

05

Составные волокнистые фторопластовые фильтрующие мембраны

© А.А. Шутов

Обнинский государственный технический университет
атомной энергетики
E-mail: shutov@iate.obninsk.ru

Поступило в Редакцию 20 июля 2005 г.

Методом электропрядения получены волокнистые материалы из фторопластовых сополимеров. Мембраны имеют слоистую структуру, причем слои содержат волокна разного диаметра. Чередующиеся слои мелких и крупных волокон выполняют различные функции. Тонкие волокна определяют фильтрующие свойства мембраны, а толстые обеспечивают механическую прочность.

1. Электропрядение — это способ получения волокон из полимерных жидкостей под действием электрического поля. Технически этот процесс реализуется следующим образом. На вытекающую из капилляра жидкость подается высоковольтный потенциал, и жидкость заряжается. Под действием электрического поля инжектированные в жидкость заряды ускоряются, вовлекая в движение окружающую жидкость. В результате жидкость равномерно ускоряется и вытягивается в тонкую струю. В этом процессе формируются волокна в диапазоне $10\ \mu\text{m} - 10\ \text{nm}$ [1]. Радиус струи r на расстояниях $z \gg r_0$ от капилляра, где r_0 — радиус капилляра, определяется выражением [2,3]

$$r = \left(\frac{\rho Q^3}{2\pi^2 IU} \right)^{1/4}, \quad (1)$$

где ρ — плотность жидкости, Q — объемный расход жидкости через капилляр, $U = U(z)$ — потенциал в точке z , отсчитываемой от капилляра, I — электрический ток, переносимый струей. Формула (1) дает асимптотическое выражение радиуса струи в сильном электрическом поле, т.е. в условиях, когда электрические силы доминируют над капиллярными и гравитационными. При таком воздействии кинетическая энергия струи вдали от капилляра значительно превышает

кинетическую энергию истекающей из капилляра жидкости, вследствие этого (1) не содержит в явном виде зависимость от радиуса капилляра.

Струя, как и волокнистый материал, униполярно заряжена, и в однородном поле с потенциалом $U = Ez$ величина электрического тока, переносимого струей, равна [4]

$$I = kE\sqrt{\pi\lambda\varepsilon_0 r_0 Q}, \quad (2)$$

где безразмерная константа $k \sim 2-6$, E — напряженность однородного электрического поля, λ — проводимость жидкости, ε_0 — диэлектрическая константа. Из (1) и (2) находим, что в однородном поле

$$r \sim \frac{Q^{5/8}}{E^{1/2}\lambda^{1/8}}. \quad (3)$$

Величина E в реальных условиях ограничена значением $\sim 10^6-10^7$ В/м, при котором начинаются разрядные явления, нарушающие стационарность истечения струи. Поэтому ограничение на напряженность поля, а также слабая зависимость от проводимости указывают на то, что проблема тонких струй и волокон — это в основном проблема малых расходов.

Результаты (1)–(3) получены для ньютоновской жидкости. С физической точки зрения независимость результатов (1)–(3) от вязкости имеет простое объяснение: при одномерной накачке энергии отсутствует вязкая диссипация и электрическая энергия почти без потерь напрямую преобразуется в кинетическую энергию жидкости [3,5].

При электропрядении полимерных растворов следует учитывать по меньшей мере два фактора. Во-первых, необходимо принимать во внимание испарение растворителя, в результате которого радиус волокна r_f на осадительном электроде уменьшается по сравнению с радиусом (1) и равняется

$$r_f = \sqrt{\frac{c}{\delta + c(1 - \delta)}} \left(\frac{\rho Q^3}{2\pi^2 I U_0} \right)^{1/4}, \quad (4)$$

где U_0 — разность потенциалов между капилляром и осадительным электродом, c — массовая концентрация полимера в растворе, $\delta = \rho_p/\rho_s$, ρ_p и ρ_s — плотности полимера и растворителя соответственно.

Во-вторых, в полимерных жидкостях энергия электрического поля может затрачиваться на структурирование жидкости, связанное с ориентацией полимерных цепей. Процесс структурирования приводит к увеличению радиуса, описываемого соотношением (1) [6–8]. Этот процесс существенно зависит от свойств полимера (длина и гибкость цепи) и качества растворителя.

В случае малой концентрации относительно низкомолекулярного полимера неньютоновость жидкости слабо влияет на радиус волокна. В то же время, интенсивность испарения растворителя можно использовать как параметр, управляющий формованием слоя материала. Если полимерную композицию готовить на основе летучих растворителей с получением сухих волокон на осадительном электроде, то в результате получается очень рыхлый волокнистый слой вследствие взаимного отталкивания заряженных волокон. В другом предельном случае раствор на основе низколетучих растворителей струя не фиксирует форму в виде волокна и слой на противоэлектроре приобретает форму монолитной пленки. Нужной плотности укладки волокон можно добиться путем использования комбинации высоко- и низкокипящего растворителя.

В соответствии с общими закономерностями теории фильтрации, для повышения уровня тонкости фильтрации следует снижать диаметр волокон [1]. Кроме того, для снижения гидродинамического сопротивления необходимо одновременно уменьшать толщину материала. Однако следует иметь в виду, что при этом падает механическая прочность материала.

Совместить в одном материале механическую прочность и высокие фильтрующие свойства можно путем создания неоднородной по толщине мембраны со слоистой структурой. Для этого фильтрующий слой с тонкими волокнами следует наносить на слой с относительно толстыми волокнами, обеспечивающий механическую прочность материала. Кроме этого, слой крупных волокон играет роль префильтра, повышая ресурс работы фильтрующего слоя. С помощью регулировки параметров процесса электропрядения можно создавать чередующиеся слои заданной толщины в выбранном диапазоне диаметров волокон.

Целью работы является подбор такой полимерной композиции (полимер + растворители), чтобы волокна с остаточным растворителем склеивались между собой, не теряя формы. Тогда после испарения остаточного растворителя, с одной стороны, волокнистый материал будет иметь механические свойства, близкие к свойствам монолитной

пленки, за счет проклейки в большом числе точек контакта волокон. С другой стороны, волокнистая структура будет обеспечивать пористость материала. Рыхлые волокнистые структуры, используемые для фильтрации газообразных сред, получаются из 10–20% растворов на основе низкокипящих растворителей с температурой кипения $T_b < 100^\circ\text{C}$. Для проклейки волокон необходимо использовать менее концентрированные растворы и включать в состав высококипящие растворители.

2. Все параметры электропрядения должны быть согласованы между собой. Подбор параметров производится на основе следующих качественных соображений. Наиболее важен расход жидкости через капилляр, как основной параметр, определяющий диаметр волокна. Регулятором скорости высыхания волокна является протяженность межэлектродного промежутка. Разность потенциалов предпочтительнее устанавливать наибольшую, не нарушающую устойчивость процесса. Поскольку материалы имели толщину порядка 50–150 μm , то целесообразно наносить их на подложку. В качестве подложки использовалась полимерная и металлическая сетка. Предварительная подготовка раствора включает стадию фильтрации с целью удаления не растворившихся фрагментов и механических примесей.

Методом электропрядения были получены мембраны из фторопластов сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (фторопласт-42, Ф-42) и сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом (фторопласт-26, Ф-26). Полимерные растворы приготавливались на основе смеси растворителей ацетон (АЦ) + диметилформамид (ДМФ). Оптимальная концентрация Ф-42 составляла 9–10% в композиции АЦ:ДМФ/1:1. Раствор Ф-26 в смеси АЦ:ДМФ/1:0.1 содержал 8% полимера.

Межэлектродное расстояние составляло 20 см, разность потенциалов U_0 менялась в диапазоне 20–40 кВ, расход Q плавно регулировался в пределах $3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ cm^3/s . Найдено, что наилучшие фильтрующие и механические показатели имеют материалы со структурой типа сэндвич: слой влажных, относительно толстых волокон диаметром порядка 1 μm для приклейки к подложке, на который осаждается слой мелких волокон диаметром порядка 0.1 μm .

Полученные мембраны очень эластичны, материал наносился на подложку, в качестве которой использовалась нейлоновая или металлическая сетка. Эти мембраны имели слоистую структуру, слой

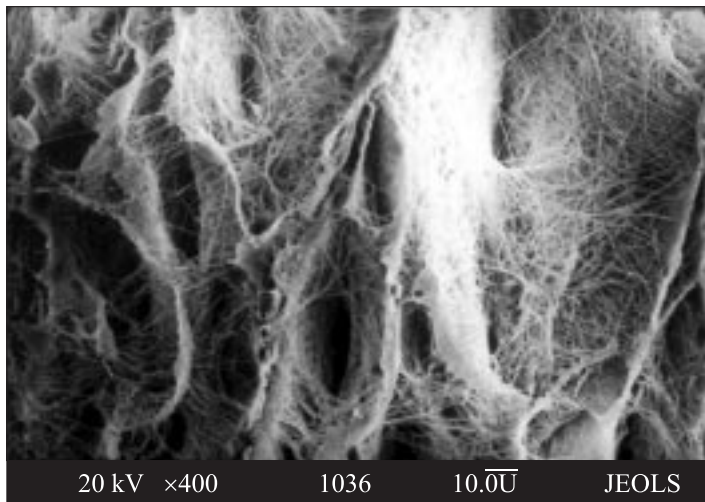


Рис. 1. Электронная микрофотография среза волокнистого материала Ф-42.

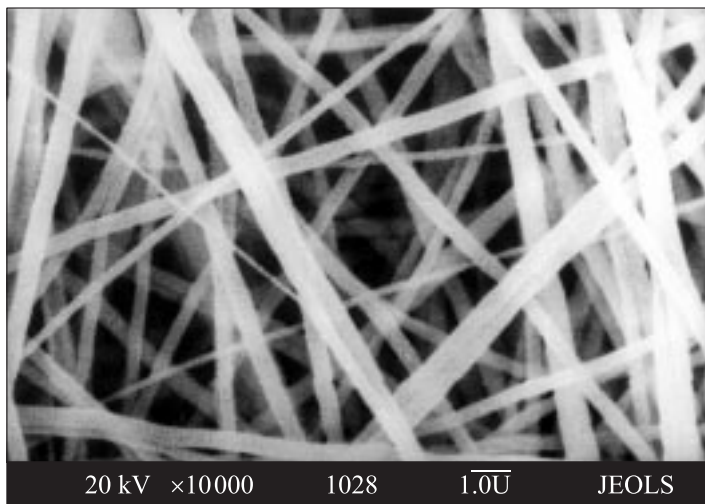


Рис. 2. Фрагмент поперечного среза волокнистой мембраны Ф-42.

тонких волокон диаметром $\sim 0.05 \mu\text{m}$ покрывался с обеих сторон слоем относительно толстых волокон диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$.

На рис. 1 и 2 приведены электронные микрофотографии поперечного среза мембраны на основе Ф-42 при разных увеличениях.

Полученные мембраны имеют производительность по воздуху $\sim 10^4 \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ при толщине мембраны $100\text{--}150 \mu\text{m}$, максимальный размер пор около $0.6\text{--}1 \mu\text{m}$ и пористость 70%.

3. Мембраны, формируемые из тонких полимерных волокон, обладают рядом особенностей по сравнению с материалами, получаемыми из монолитных пленок или отдельных спекаемых микрочастиц. Во-первых, проницаемость таких мембран регулируется диаметром волокон, который варьируется в довольно широком диапазоне $0.01\text{--}10 \mu\text{m}$. Во-вторых, они имеют относительно высокую пористость 70%. В-третьих, их небольшая толщина $\sim 50\text{--}100 \mu\text{m}$ обеспечивает высокую производительность фильтрации. С другой стороны, материал малой толщины имеет низкие механические свойства, и использовать их следует с подложками. Подложка должна быть однородной по толщине и обладать высокой адгезией к полимеру для надежной склейки подложки и полимера.

Неизотропность структуры материала позволяет оптимизировать его механические и фильтрующие свойства. Мембраны, полученные методом электропрядения — это составные материалы, содержащие несколько слоев разного назначения. Слои относительно толстых волокон обеспечивают механическую прочность материала, а тонкие волокна отвечают за фильтрующие свойства. Надлежащий выбор композиции полимерного раствора позволяет осуществить этот процесс в режиме однокапиллярного электропрядения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Калужской области, проект 04-01-97225.

Список литературы

- [1] *Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И.* Волокнистые фильтрующие материалы. М.: Знание, 1968. 77 с.
- [2] *Кириченко В.Н., Петрянов И.В., Шутков А.А.* и др. // ДАН СССР. 1986. Т. 289. № 4. С. 817–820.

- [3] Шутов А.А. // ПМТФ. 1991. № 2. С. 20–25.
- [4] Алонцева Н.М., Бережной В.М., Шутов А.А. // Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. № 5. С. 629–632.
- [5] Шутов А.А., Захарьян А.А. // ПМТФ. 1998. Т. 39. № 4. С. 12–16.
- [6] Feng J.J. // Phys. Fluids. 2002. V. 14. N 11. С. 3912–3925.
- [7] Feng J.J. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2003. V. 116. P. 55–70.
- [8] Spivak A.F., Dzenis Y.A. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. N 21. P. 3067–3069.