Государственный научный центр Российской Федерации
Научно-исследовательский физико-химический
институт имени Л.Я.Карпова

на правах рукописи

РГБ ОД
1 4 АПР 1998

ФИЛАТОВ
ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ (ЭФВ-ПРОЦЕСС)

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

МОСКВА 1998

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации

Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я.Карпова

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
А.А.Аскадский

доктор технических наук, профессор
А.С.Родионов

доктор химических наук, профессор
Ю.К.Овчинников

Ведущая организация: Научно-производственное
объединение «Неорганика»

Защита диссертации состоится «27» апреля 1998 г. в 11 часов на заседании специализированного совета Д-138.02.01 при Государственном научном центре Российской Федерации Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я.Карпова по адресу: 107120 Москва, ул. Обуха 10.

Автореферат разослан «27» марта 1998 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат физико-математических наук
А.В.Андронова

Общая характеристика работы

Актуальность. Интерес к осуществленному впервые в 1938 году в НИФХИ им.Л.Я.Карпова И.В.Петряновым, Н.Д.Розенблюм и Н.А.Фуксом ЭФВ-процессу – наукоемкой промышленной технологии электроформования химических волокон, определяется высокой конкурентной способностью ее продукции в приоритетных областях промышленности. Это хорошо известные нетканые микроволокнистые материалы ФП (фильтры Петрянова) и их аналоги, которые, благодаря своей уникальной разделительной способности, широко используются в сфере защиты окружающей среды и охраны здоровья населения, а в последнее времяи в современных стратегических и престижных технологиях – атомной, аэрокосмической, приборостроении, информационных и медицинских, в производствах особо чистых материалов, лекарственных средств и продуктов питания.

ЭФВ-процесс является сухим бесфильерным способом, в котором формование из полимерных растворов жидких нитей, перенос образуемых из них при испарении растворителя волокон на противоэлектрод и формирование на нем волокнистого материала происходит одновременно, непрерывно и в едином рабочем пространстве. Поэтому возможность их применения напрямую зависит от управления ЭФВ-процессом, выбора сырья и оборудования, технологических параметров и режимов процесса получения. Очевидно, что пределы достижимого здесь определяются состоянием теоретической базы ЭФВ-процесса, знанием его механизмов и управляющих ими физических законов, и основанных на них технологических приемах. Однако, из-за прикладного характера и интересов военно-промышленного комплекса, в рамках которого производилась и преимущественно использовалась продукция ЭФВ-процесса, теоретическая база этой перспективной технологии отстала и оказалась недостаточной для реализации ее широких потенциальных возможностей, как в части управления микроструктурой волокнистой продукции, так и в части расширения ассортимента волокнообразующих полимеров, способных обеспечить ей выдвигаемые временем новые заданные функциональные и улучшенные эксплуатационные свойства – термохемостойкость, способность к физической и химической сорбции, ионному обмену и др. Ограниченность теоретической и, как следствие, сырьевой базы сказывается отрицательно на экономике ЭФВ-технологии и ограничивает возможно

сти снижения его производственной и экологической опасности. Поэтому дальнейшее развитие теоретической базы ЭФВ-процесса является актуальной научной задачей, решение которой обеспечит не только сегодняшние и будущие потребности в новой продукции ЭФВ-процесса, но и выживаемость самой этой уникальной и перспективной технологии в жестких условиях свободного рынка. Одновременно существенно облегчается решение и другой престижной для России актуальной научной задачи – обобщения, систематизации и сохранения для будущих поколений накопленного 60-летнего научно технологического отечественного опыта использования ЭФВ-процесса.

Основная цель работы состояла в развитии теоретической базы ЭФВ-процесса, как фундамента для совершенствования промышленной технологии получения волокнистых материалов ФП - расширения сырьевой базы производства, ассортимента и сферы применения продукции, а также для систематизации накопленного в этой области научного и инженерного задела в обобщающей его монографии.

Научная новизна.

Обнаружено, что формование из полимерных растворов жидких нитей в ЭФВ-процессе происходит в два этапа – продольного ускорения первичной материнской струи и поперечного ее расщепления на множество дочерних жидких нитей. Объяснены парадоксы сверхзвуковых скоростей образования волокон и избытка их кинетической энергии над подводимой. Указана причинная связь между расщеплением струй, характером спектра диаметров волокон в ЭФВ-продукции и свойствами ее микроструктуры. Определены абсолютные значения тензоров натяжения и скоростей деформации жидкости в первичной струе и кратности ее расщепления. На основе приближенных электрогазодинамических моделей выязлено влияние межэлектродного пространственного электрического заряда на формование жидких нитей и перенос образуемых из них при испарении растворителя волокон на осадительный электрод. Рассчитана и экспериментально подтверждена вольтамперная характеристика ЭФВ-процесса, определена скорость дрейфа жидких нитей, контролирующая кинетику их отверждения, и оценена роль униполярного коронного разряда с первичной струи, с дочерних жидких нитей и с образующихся из них волокон. Показано, что залогом однородной микроструктуры волокнистой продукции ЭФВ-процесса является искровой механизм переноса электрического заряда с нее на осадительный электрод, осуществляемый случайными по площади волокнистого слоя и времени электронными лавинами. Теоретически описан и экспериментально подтвержден взаимно противоположный экстремальный характер изменения мощности и средней частоты лавин и их способности к образованию в продуцируемом слое микроструктурных дефектов. Сформулированы центральная задача ЭФВ-технологии о целевом выборе исходных

систем полимер-растворитель, требования к сырью и предложены критерии их выбора, обеспечивающие воспроизводимый устойчивый и безопасный ЭФВ-процесс и заданные свойства его продукции. Выявлена стабилизирующая и активирующая роль макромолекулярного фактора в ЭФВ-процессе. Экспериментально установлены зависимости реологических свойств используемых в нем систем полимер-растворитель и характер их отклика на деформирующее воздействие (ньютоновская, характеристическая и структурная вязкости, вязкоупругость, высокоэластичность) от температуры, концентрации, массы, жесткости цепи макромолекул, степени и характера их взаимодействия с растворителем. Установлена соизмеримость характерных для ЭФВ-процесса малых (менее 1 мс) времен деформации этих довольно разбавленных систем и релаксации их реологических свойств, облегчающих переход капельного течения в стационарную первичную струю, демпфирующих ее ускорение и провоцирующих расщепление.

Практическая ценность работы определяется главным образом достигнутым в ней уровнем представлений о механизмах ЭФВ-процесса, определяющих их законах и потенциальными возможностями использования последних для выбора сырья и оптимизации технологического оборудования, параметров и режимов этого процесса, эффективного управления им и свойствами его волокнистой продукции. Конкретными объектами практической реализациями этих возможностей в данной работе являются:

1. Расчетные формулы, диаграммы и таблицы данных для прогноза: а) критических параметров перехода капельного течения в струйное, б) силовых и скоростных характеристик первичной струи, в) ее продольного профиля, г) тока коронного разряда с нее, д) вольтамперной характеристики ЭФВ-процесса, е) временного хода и допустимых пределов частотной и энергетической характеристик искрового разряда с формируемого волокнистого слоя и ж) прогноза его микроструктуры;

2. Расширение сырьевой базы, ассортимента и сферы применения волокнистой продукции ЭФВ-процесса: успешное опробование в нем термохемостойких и сшивающихся полимеров и олигомеров (полиарилата, полисульфона, полиимида, полиарилида, политрифторстирола, других фторполимеров и сополимеров, фенольной смолы и ее композиций с поливинилбутиралем), и более технологичных растворителей (ацетона, циклогексанона, хлористого метилена, диметилформамида и др.), испытания и оценка эффективности применения и эксплуатационной надежности новой волокнистой продукции;

3. Осуществление промышленного производства и применения новых видов ЭФВ-продукции - термохемостойких материалов - ФПФС, ФПАД и ФПСФ для бактериальной очистки воздуха в производстве продуктов питания, антибиотиков и других микробиотехнологиях, гидроустойчивых материалов ФПП-Ж (Ж-1 и Ж-5)

для тонкой очистки парфюмерных и особочистых жидкостей и двух материалов ФПП и ФПС с улучшенной микроструктурой для использования в средствах индивидуальной защиты органов дыхания и высокоэффективных аэрозольных фильтрах.

Практическая ценность работы дополняется тем, что она представляет собой опубликованную монографию, в которой систематизирован и обобщен уникальный в мировой практике 60-летний отечественный научно-исследовательский и инженерный задел в ЭФВ-технологии. Монография адресована не только научным и инженерно-техническим работникам, занятым в сфере производства и применения волокнистых материалов, но и более широкому кругу читателей, практикующих в сфере охраны окружающей среды и здоровья населения, - экологам, менеджерам, врачам, гигиенистам, экспертам, контролерам и работникам федеральных и муниципальных государственных учереждений, а также студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Автор защищает следующие механизмы и теоретические модели ЭФВ-процесса и связанные с ним результаты расчетов, экспериментов и разработок:

1. Двухэтапность механизма формирования жидких струй и нитей и ее отражение в микроструктуре материалов ФП;

2. Теоретические модели и формулы для прогноза вольтамперной характеристики и влияния пространственного электрического заряда жидких струй, нитей и волокон на условия их формования, перенос, и на межэлектродное напряжение.

3. Предпочтительную роль искрового механизма разрядки волокон на осадительном электроде, причины и характер влияния частотно-энергетических характеристик разрядов на микроструктуру и однородность толщины ЭФВ-продукции;

4. Решающую роль в ЭФВ-процессе и свойствах его продукции макромолекулярного фактора, реализующуюся в стимуляции перехода капельного течения полимерного прядильного раствора в первичную стационарную струю, в сохранении ее неразрывности при жестком ускорении, в облегчении последующего расщепления и в возможности управления этими процессами через спектры молекулярной массы полимеров, гибкость их цепи и характер взаимодействия их с растворителями.

5. Критерии выбора исходных систем полимер-растворитель и дополнительных приемов их переработки в волокнистую продукцию с заданными функциональными и эксплуатационными свойствами.

6. Результаты экспериментальных исследований реологических свойств исходных систем полимер-растворитель, структурных, функциональных и эксплуатационных свойств полученных из них новых термохемостойких, гидростойких и композиционных волокнистых материалов ФП и запатентованные способы их получения.

Апробация работы. Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на 3-ей Всесоюзной конференции по аэрозолям (г.Ереван, 1977), Всесоюзном совещании по обеспечению стерильности процессов биосинтеза (г.Пенза, 1978), Конференции молодых ученых по проблемам физической химии (Москва, 1978), Всесоюзной конференции по защите воздушного бассейна от загрязнений (Москва, 1981), 4-ой Всесоюзной конференции по аэрозолям (г.Ереван, 1982), 2-ом Съезде фтизиаторов Казахской ССР (г.Алма-Ата, 1982), 9-ой Конференции молодых ученых в области химии высокомолекулярных соединений (г.Уфа, 1983), 2-ой Международной конференции по чистым объемам (г.Дрезден ГДР, 1983), 22-ой Всесоюзной конференции по высоко-молекулярным соединениям (г.Алма-Ата, 1985), 7-ой Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ (г.Горький, 1985), 18-ом Международном конгрессе "КХГ" (г.Белград СФРЮ, 1987), XV-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Симпозиум "Радиоэкологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства", г.Обнинск, 1993), Международном симпозиуме "Фильтровальные нетканые материалы" (г.Серпухов, 1993), Международном аэрозольном симпозиуме (Москва, 1994), Конкурсах Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я.Карпова (Москва, 1976-97). Отдельные этапы работы отмечены серебряной медалью ВДНХ (1983) и премиями Московского Комсомола (1979) и Ленинского Комсомола (1983).

Публикации и патенты. Всего по теме диссертации опубликовано 22 работы (в том числе 1 монография) и получено 29 авторских свидетельств и патентов.

Структура и объем работы. Работа включает монографию и приложение.

Монография содержит введение и четыре главы. Первая глава посвящена механизмам основных стадий ЭФВ-процесса. Рассмотрена его принципиальная схема, электрогидродинамические модели образования, разгона и расщепления заряженной вязкой слабопроводящей первичной струи полимерного раствора, электрогазодинамические модели переноса дочерних жидких нитей и образующихся из них волокон на осадительный электрод и формирования из них нетканого волокнистого материала. Вторая глава посвящена роли в ЭФВ-процессе макромолекулярного фактора. В ней описаны реологические свойства используемых волокнообразующих полимерных растворов, релаксационный характер этих свойств и обусловленное ими влияние химической природы и характера взаимодействия компонентов системы полимер-растворитель на ЭФВ-процесс. Предметом третьей главы является технологический опыт, накопленный при получении волокнистых материалов ФП. Описаны принципиальная и аппаратурная схемы и характер производства, оборудование, критерии целевого выбора сырья, сам технологический процесс, его ва-

рианты и особенности, стабильность и управляемость, способы контроля технологических параметров и качества продукции. Последняя, четвертая глава иллюстрирует разнообразие функциональных и эксплуатационных свойств волокнистой продукции ЭФВ-процесса, рассматривает уже освоенные и прогнозирует перспективные области ее применения. Каждая из глав завершается заключением, в котором даны оценки достигнутого по рассмотренным вопросам уровня теоретических представлений и практического опыта и предложены возможные сценарии их дальнейшего развития. В заключении к последней главе дается интегральная оценка полезности ЭФВ-процесса - его особенностей преимущественного характера, потенциальных возможностей, роли в решении приоритетных задач охраны окружающей среды, здоровья населения и развития новейших престижных и стратегических технологий. Объем монографии - 14 усл.печ.л., включающих 297 стр., 124 иллюстр., 20 табл. и 212 лит. ссылок.

Приложение объемом стр. включает копии авторских свидетельств и патентов, являющихся конкретными практическими реализациями результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Общая характеристика ЭФВ-процесса. Объекты исследования

Ближайшим аналогом ЭФВ-процесса является широко используемый в технике нанесения защитных и декоративных покрытий процесс электрического распыления жидкостей (ЭРЖ-процесс). На рис.1 изображена единая для этих процессов принципиальная схема: слева - для ЭРЖ-, а справа - для ЭФВ-процесса, где на первой стадии исходный полимерный прядильный раствор, к которому подведен регулируемый отрицательный высоковольтный потенциал, вытекает через сопло и образует вдоль генерального направления электрического поля непрерывную ускоряющуюся и утончающуюся струю. Вторая стадия включает несколько одновременно протекающих процессов. Струя отклоняется от флуктуирующего под действием межэлектродного пространственного заряда направления поля, разворачивается поперек и тормозится возрастающей при этом силой сопротивления, образуя расширяющееся облако, заполненное извивающейся и одновременно расщепляющейся жидкой нитью. Облако дрейфует во внешнем поле к осадительному электроду, а жидкая нить в нем превращается в твердое волокно. Третья стадия состоит из двух одновременно протекающих процессов - образования на поверхности осадительного электрода слоя заряженных волокон и их разрядки, обеспечивающей замыкание электрической цепи ЭФВ-процесса.

Возможность осуществления и желаемый результат ЭФВ-процесса определяются адекватным выбором сырья, составом и

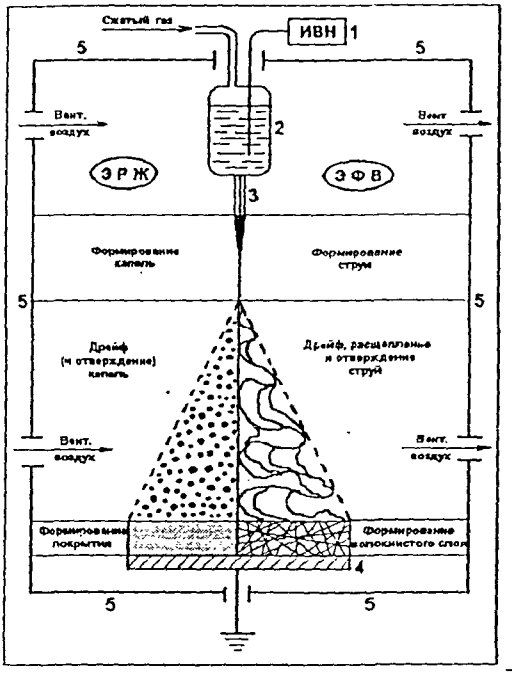


Рис.1. Принципиальная схема ЭРЖ- и ЭФВ-процессов: 1 - источник высокого напряжения, 2 - емкость с рабочей жидкостью, 3 - сопло, 4 - осадительный электрод, 5 - защитная камера.

Табл.1. Характеристики промышленного ЭФВ-процесса получения волокнистых материалов ФПП-70, ФПП-15 и ФПП-5

Параметр, единица измерения	Величина		
	ФПП-70	ФПП-15	ФПП-5
1	2	3	4
Прядильный раствор			
Состав	Перхлорвинил в дихлорэтане		
Концентрация, вес.%	15	12	9,6
Вязкость, пз	5	2,5	1
Уд. объем. электропр-сть, 1/Ом·см	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Объемный расход, см³/мин	0,3	0,15	0,075
Плотность, г/см³	1,3		
Коэфф. поверх. натяжения, дин/см	30		
Отн. диэлектр. проницаемость, б/р	10		

Продолжение табл.1.

1	2	3	4
Ускорение первичной материнской струи			
Максимальная скорость, м/с	6,27	7,71	11,2
Минимальный диаметр, мкм	31,9	20,3	11,9
Максим. скорость деформации, 1/с	$8,51 \cdot 10^3$	$2,58 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^5$
Максим. тензор натяжения, гс/см^3	130	197	413
Электрический ток в струе, мкА	0,621	1,04	2,51
Расщепление материнской струи и дочерних жидких нитей			
Макс. число посл. расщеп-ний, б/р	3,25	4,28	5,73
Макс. число дочерних нитей, б/р	9,53	19,4	54,7
Мин. диаметр дочерних нитей, мкм	10,3	4,62	1,61
Отверждение жидких нитей			
Максимальн. диаметр волокон, мкм	12,3	7,04	3,68
Минимальный диаметр волокон, мкм	4,00	1,60	0,50
Скорость волокнообразования, м/с	59,7	149	611
Кратность вытяжки			
В первичной капле, б/р	4,76	6,67	9,43
В первичной струе, б/р	6,59	7,38	8,88
При полном расщеплении, б/р	3,09	4,40	7,39
При отверждении, б/р	2,58	2,89	3,23
Общая, б/р	250	625	2000
Дрейф жидких нитей и волокон			
Элект. подвижность нитей, см^2/В·с	2,41	1,98	1,28
Парам. экранир. элект. поля, б/р	0,00717	0,0258	0,195
Миним. межэлектр. напряжение, кВ:			
а) без учета экранирования	40,7	30,8	21,6
б) при экранировании волокнами	65,6	74,3	123
в) при экранировании ионами	68,1	75,0	99,4
Скорость дрейфа жидк. нитей, м/с:			
а) максимально возможная	13,9	17,4	20,8
б) измеренная	3,8	4,1	-

свойствами прядильного раствора, другими задаваемыми параметрами и условиями и зависимыми от всех них технологическими режимами. Далеко не полный перечень этих характеристик при получении трех марок материалов ФП из перхлорвиниловой

смолы приведен в табл.1. Оптимальный выбор этих параметров, условий и режимов для каждого вида продукции представляет собой очень сложную многофакторную исследовательскую задачу, решение которой базируется на знаниях механизмов всех показанных на рис.1 стадий ЭФВ-процесса и управляющих ими законов. Эти механизмы и законы и явились объектами исследования в данной работе, а полученные результаты послужили основой для разработки технологии новых материалов ФП и цементирующим материалом для монографии. Наиболее существенная, оригинальная и завершенная часть этих результатов, являющихся предметами защиты, описана ниже.

2. Двухэтапный механизм формования жидких нитей

Одной из привлекательных особенностей ЭФВ-процесса является очень высокая скорость волокнообразования, определяемая как суммарная длина волокон диаметром d, образуемых в единицу времени на осадительном электроде при суммарном объемном расходе Q прядильного раствора с объемной долей полимера ω -

(1) $$U_в = 4\omega Q/\pi d^2$$

и достигающая зачастую сверх- и даже гиперзвуковых значений. Однако расчетные оценки на основе электрогидродинамической модели [1] показывают, что единичная струя прядильного раствора не может в результате только ускорения электрической пондеромоторной силой достигнуть столь высоких скоростей. Более того, оказывается, что при таких скоростях кинетическая энергия струи превышает реально подводимую к ЭФВ-процессу. Выходом из этой парадоксальной ситуации является концеп-

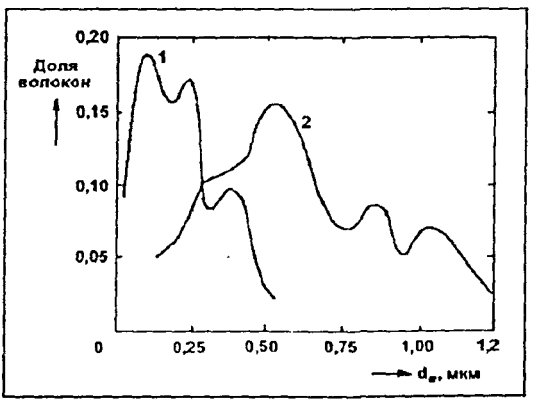


Рис.2. Спектры диаметров волокон в материалах ФП из фторированных полимеров Ф-26 (кр.1) и Ф-42 (кр.2).

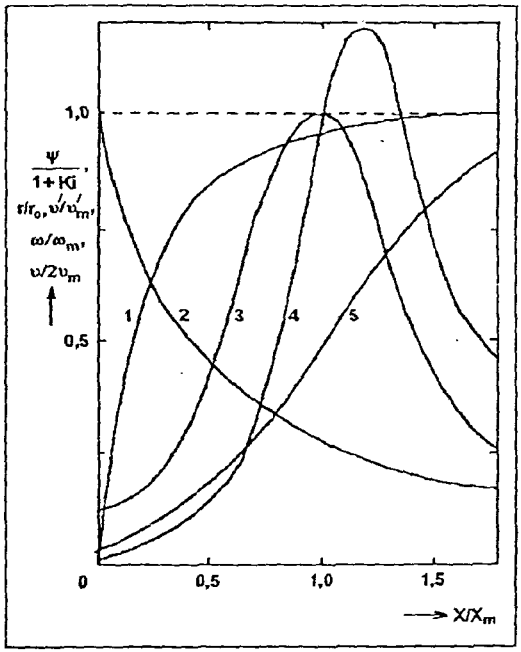


Рис.3. Главные безразмерные характеристики первичной струи:
1 - объемная плотность электрических зарядов, 2 - радиус, 3 - продольный градиент скорости, 4 - ускорение, 5 - скорость.

ция формования жидких нитей в два этапа - сначала путем ускорения первичной материнской струи, а затем ее попарного многократного расщепления вдоль оси на дочерние.

Первоосновой этой концепции послужил многомодовый характер изображенных на рис.2 спектров диаметров волокон ЭФВ-продукции из фторированных полимеров Ф-26 и Ф-42. Значительная ширина этих спектров и отличия примерно в $2^{1/2}$ четко выраженных наиболее вероятных диаметров волокон, скорость образования которых достигала 6 км/с, свидетельствуют о многократных последовательных расщеплениях первичной струи вдоль оси, каждый раз преимущественно на две одинаковых дочерних. Как следует из рис.3, где изображены полученные на основе электрогидродинамической модели струйного течения [1] его главные характеристики как функции расстояния от дозирующего сопла, причиной расщепления первичной струи является возникающая в ней неустойчивость, обусловленная более быстрым, чем рост ее скорости (кривая 5), накоплением в ней униполярного электрического заряда (кривая 1). В результате электрическое давление на ее поверхности становится больше капиллярного. Но это не ведет к немедленному распаду струи, так как его релеевский механизм в результате компенсации ка-

пиллярного давления ослаблен. Кроме того на развитие колебаний поверхности струи требуется значительно большее время, чем на ее разгон. Однако положение существенно меняется при отклонении струи от направления силовых линий электрического поля, ибо возникающее при этом продольное искривление ее поверхности само по себе провоцирует процесс разрушения, а при последующем дрейфе струи снимаются, кроме того, и временные ограничения на развитие капиллярно-волнового резонанса. В результате, предварительно уплостившаяся первичная струя, униполярный заряд которой концентрируется вдоль двух наиболее удаленных друг от друга образующих ее поверхности, расщепляется вдоль своей оси на две близких по диаметру дочерних, затем каждая из них еще на две и т.д. до тех пор, пока нарастающее капиллярное давление на их поверхности вновь не скомпенсирует электрическое. Сохраняющиеся в ЭФВ-продукции места расщепления показаны на рис.4, а идеализированный и реальный случайный характер расщепления - на рис.5. При этом часть струй может расщепиться не полностью.

Концепция двухстадийности формирования жидких нитей не только устраняет парадокс избытка их кинетической энергии над подводимой, который в случае, изображенном на рис.2, был более чем 100-кратным, но и позволяет прогнозировать границы спектров диаметров волокон в ЭФВ-продукции, как результат конкуренции идущих одновременно процессов расщепления и отверждения жидких струй. Если растворитель низколетучий и лимитирует скорость отверждения, то расщепление идет до конца, пока капиллярные силы на поверхности нити не скомпенсируют

Рис.4. "Заможенная" в отвержденных волокнах картина расщепления струй: а) на две одинаковые, б) на две неодинаковые, в) двойное и г) многократное расщепление.

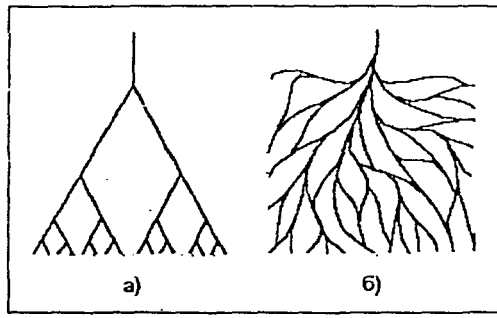


Рис.5. Характер последовательных расщеплений: а) идеальный, б) реальный.

электрические, и образуются практически монодисперсные волокна диаметром

$$d_p = 2\omega^{1/2}(2\alpha Q^2/\pi I^2)^{1/3}. \quad (2)$$

Если растворитель легколетучий и первичная струя не успевает расщепиться, то также образуются практически монодисперсные волокна, но диаметром

$$D_p = 2(\omega/\pi)^{1/2}(\rho Q^3/2KIV)^{1/4}. \quad (3)$$

Здесь α - коэффициент поверхностного натяжения, ρ - плотность прядильного раствора, I - электрический ток струи, V - электрический потенциал сопла и K - КПД ЭФВ-процесса. Если же скорости расщепления и отверждения струй соизмеримы, то образуются полидисперсные волокна диаметром $d_p \leqslant d \leqslant D_p$. Этот результат и наблюдался экспериментально на рис.2 и позднее был подтвержден на полученных в ЭФВ-процессе волокнистых материалах из смеси фенолформальдегидной смолы и поливинилбутираля. Здесь расчитанные по формулам (2) и (3) границы спектров диаметров при K = 0,1, как показано на рис.6, хорошо совпадают с экспериментальными [2]. Оказалось также, что при типичном для ЭФВ-процесса ограничении скорости испарения растворителя его диффузией внутри жидких нитей, их многократное последовательное расщепление прогнозирует для спектра диаметров волокон внутри границ (2) и (3) экспоненциальное распределение Ромашова [3], что хорошо соответствует характеристикам массовой промышленной ЭФВ-продукции - волокнистым материалам ФПП-15 и ФПП-70 [4].

Роль концепции двухстадийности механизме ЭФВ-процесса и решающее влияние расщепительного этапа на его производительность и свойства ЭФВ-продукции убедительно демонстрирует табл.1, где сопоставлены технологические параметры, реализуемые в промышленном производстве волокнистых материалов

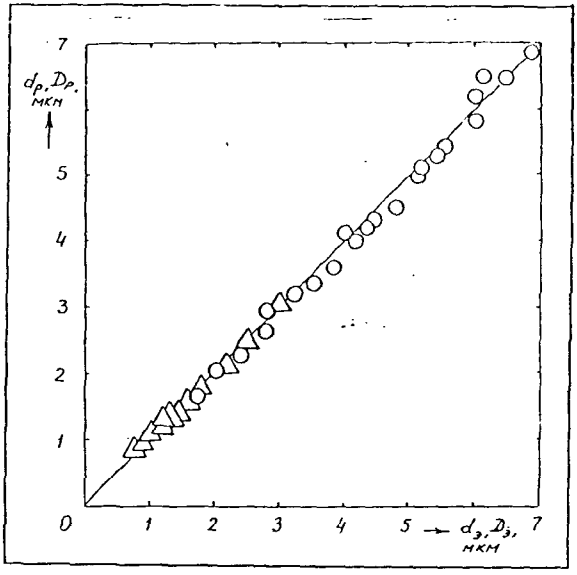


Рис.6. Сравнение измеренных и рассчитанных минимальных (Δ) и максимальных (о) диаметров волокон из фенолформальдегидной смолы и поливинилбутираля.

ФПП-70, ФПП-15 и ФПП-5. Хорошо видна нарастающая роль расщеплений при уменьшении в 8 раз заданного конечного диаметра волокон, и, хотя число поколений дочерних струй при этом невелико и увеличивается меньше, чем в 2 раза, количество самих струй возрастает почти в шесть раз, а скорость волокнообразования - более, чем на порядок, и переходит звуковой барьер.

3. Влияние пространственного заряда и вольтамперная характеристика

Хотя существенная роль пространственного электрического заряда дрейфующих под действием электрических сил к осадительному электроду жидких нитей и образующихся из них твердых волокон в механизме ЭФВ-процесса и его технологической практике в принципе не вызывала сомнений, количественные оценки этой роли до сих пор отсутствовали. Заряд этот играет здесь двоякую роль. Его собственное электрическое поле, складываясь с внешним, влияет на скорость дрейфа жидких нитей, а, следовательно, на их тепломассообмен со средой и время их отверждения. Кроме того, ослабляется поле в зоне формирования первичной струи прядильного раствора, и для компенсации этого эффекта требуется соответствующее увеличение межэлектродного напряжения.

Роль пространственного заряда в ЭФВ-процессе полностью идентична таковой во внешней области униполярного коронного разряда. Нету здесь и существенной разницы в электрической подвижности жидких нитей или, волокон и образуемых при коронном разряде с них воздушных ионов. Поэтому для количественного прогноза влияния собственного заряда этих носителей на скорость их дрейфа и вольтамперную характеристику ЭФВ-процесса можно применить апробированный в теории коронного разряда тезис Дейча-Попкова о неизменности конфигурации силовых линий внешнего электрического поля при движении по ним заряженных носителей [5].

Для этого предложена приближенная модель ЭФВ-процесса, в которой находящийся под высоковольтным потенциалом V плоский бесконечный ряд с шагом b капиллярных инжекторов, дозирующих прядильный раствор, рассматривается, как цилиндрический с эквивалентным радиусом $R_э$ источник носителей электрических зарядов, окруженный соосным с ним заземленным осадительным электродом внутренним радиусом R_o. Имеется ввиду, что $R_э$ отражает реальную геометрию такого многокапиллярного инжектора и включает в себя зону формирования первичной струи. Вектор напряженности электрического поля E в таком межэлектродном пространстве, как функция радиальной координаты R, удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\text{div } E = (1/R)[d(RE)/dR] = 4\pi q \ , \tag{4}$$

где объемная концентрация пространственного электрического заряда носителей q, их подвижность μ и ток I с единичного инжектора связаны следующим образом -

$$q = I/2\pi Rb\mu E \ . \tag{5}$$

Решением (4) является

$$E(X) = E_э[\delta(X^2-1)+1]^{1/2}/X \ , \tag{6}$$

где параметр экранирования внешнего поля $\delta = 2I/\mu bE_э^2$, масштабный параметр $\varphi = (R_o/R_э)^2$ и координата $X = R/R_э$ являются безразмерными. Интеграл (6) от 1 до $R_o/R_э$ представляет собой учитывающее влияние пространственного заряда межэлектродное напряжение, при котором в зоне формования первичной струи обеспечивается необходимая напряженность поля $E_э$:

$$V(\delta) = \int_1^{R_o/R_э} E(X)dX = E_э R_э\{[1+\delta(\varphi-1)]^{1/2} - 1 + [(1-\delta)^{1/2}/2]\cdot \ln \frac{\{[1+\delta(\varphi-1)]^{1/2}-(1-\delta)^{1/2}\}[1+(1-\delta)^{1/2}]}{\{[1+\delta(\varphi-1)]^{1/2}+(1-\delta)^{1/2}\}[1-(1-\delta)^{1/2}]}\}. \tag{7}$$

Формулы (6) и (7) позволяют оценить влияние пространственного электрического заряда на ЭФВ-процесс. При отсутствии электрического тока, когда $\delta = 0$, напряженность поля между электродами и межэлектродное напряжение определяются *только их геометрией:*

(8) $$E(\delta=0) = E_э/X = E_э R_э/R ,$$

(9) $$V(\delta=0) = E_э R_э \ln(R_0/R_э) .$$

При осуществлении ЭФВ-процесса, сопровождающегося электрическим током носителей зарядов, $\delta > 0$, и при том же напряжении на инжекторах раствора, как следует из (7), напряженность поля вблизи них уменьшается, а режим формования первичных струй изменяется. В частности он может из стационарного перейти в пульсирующий с периодом, равным времени дрейфа носителей на осадительный электрод или вообще прекратиться. Для поддержания $E_э$ на прежнем уровне в этом случае потребуется увеличить межэлектродное напряжение в $V(\delta)/V(\delta=0)$ *раз. При* $\delta = 1$ *имеет место ситуация, когда напряженность* электрического поля в любой точке между электродами неизменна и равна $E_э$, а при $\delta > 1$ она начинает по направлению к осадительному электроду даже нарастать.

Чтобы определить влияние пространственного заряда на скорость дрейфа жидких нитей и межэлектродное напряжение использовалась формула Бюргерса-Обербека для силы сопротивления цилиндра с радиусом r, длиной l и объемной концентрацией электрических зарядов $q_в$, двигающегося перпендикулярно собственной оси со скоростью $U_{др}$ в воздухе с вязкостью $\eta_в$ [6]:

(10) $$F = 8\pi\eta_в U_{др} l/[\ln(2l/r)+1/2] .$$

Так как в поле напряженностью E(R)

(11) $$F = \pi r^2 l q E(R) ,$$

то для электрической подвижности нитей получается:

(12) $$\mu = U_{др}/E(R) = (r^2 q/8\eta)[\ln(2l/r)+1/2] .$$

Вычисленные отсюда значения μ и δ, для трех различных режимов ЭФВ-процесса, внесены в табл.1, а рассчитанная для них по формуле (6) картина распределения напряженности электрического поля между электродами показана на рис.7.

В табл.1 приведены и результаты расчетов по формуле (7) минимальных межэлектродных напряжений, при которых вблизи инжекторов обеспечивается необходимая для каждого варианта ЭФВ-процесса напряженность электрического поля. Для сравне-

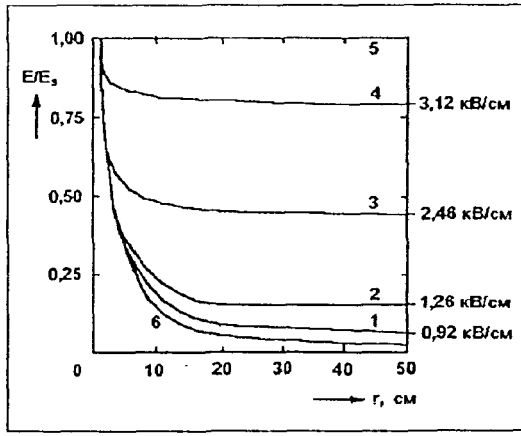


Рис.7. Распределение напряженности электрического поля между электродами цилиндрической модели при различных режимах ЭФВ-процесса: 1 - ФПП-70, 2 - ФПП-15, 3 - ФПП-5 (см. табл.1), 4 - δ = 1, 5 - δ = 0.

ния приведены соответствующие значения этих напряжений при δ = 0, то есть без учета влияния пространственного заряда. Хорошо видно, что с увеличением электрического тока и снижением электрической подвижности волокон необходимое для заданного режима ЭФВ-процесса это напряжение возрастает почти в 2 раза, а по отношению к порогу возникновения первичных струй - от 1,6 до 6 раз. Очевидно, что при этом не только существенно снижается КПД ЭФВ-процесса, но и ограничивается его производительность. Кроме того, из-за увеличивающихся утечек через электрическую изоляцию и вероятности возникновения паразитных газовых разрядов затрудняется получение все более тонких волокон.

Значения электрической подвижности воздушных ионов (2,0 см^2/с·В) оказалась близкой к таковой для жидких нитей и образующихся из них волокон. Поэтому возможный частичный переход их зарядов в воздушные ионы при коронировании не может привести к существенным изменениям ни в структуре поля между электродами, ни в величине разности потенциалов между ними при заданных условиях формирования первичных струй. Последнее подтверждается внесенными в табл.1 результатами расчетов межэлектродного напряжения по формуле (7) для случая, когда носителями заряда являются только воздушные ионы.

Формулы (6) и (12) позволили вычислить скорости дрейфа жидких нитей и тем самым определить условия их отверждения. В табл.1 приведены расчетные оценки для верхних пределов этих скоростей в отсутствии коронирования. При этом учитывались поправки для силы сопротивления к формуле (12) при больших числах Рейнольдса. Там же для сравнения приведены скорости дрейфа волокон, полученные в экспериментах с раст-

вором перхлорвиниловой смолы в дихлорэтане. Заметное превышение расчетных значений над экспериментальными означает, что во всех трех вариантах ЭФВ-процесса имел место коронный разряд с поверхности жидких струй или волокон, в результате которого их первоначальные заряды, электрические подвижности и скорости дрейфа несколько уменьшились, а в электрическом токе ЭФВ процесса появилась ионная составляющая.

Чтобы получить вольтамперную характеристику ЭФВ-процесса необходимо выявить в (7) функцию $I(E_{вн})$. Для этого использовались следующие известные выражения для электрического тока в первичной струе [7]: при инжекции прядильного раствора вертикально сверху вниз -

$$(13)\quad I_в = (Q^{2/3}E_э^{7/3}\gamma/\pi^{1/3}\varepsilon)(9A\eta/8\alpha\rho g)^{2/3}[1+(4\alpha\varepsilon\rho g/3A\eta\gamma E_э^2)],$$

и при инжекции его вертикально снизу вверх -

$$(14)\quad I_н = (A\eta r_к/\alpha)^2[9E_э^3\gamma(1-w^2)/8\rho\varepsilon][1+(\alpha\varepsilon/36\pi A\eta\gamma r_к)].$$

Здесь γ - удельная объемная электропроводность, ε - относительная диэлектрическая проницаемость и η - динамическая вязкость прядильного раствора, g - ускорение силы тяжести и

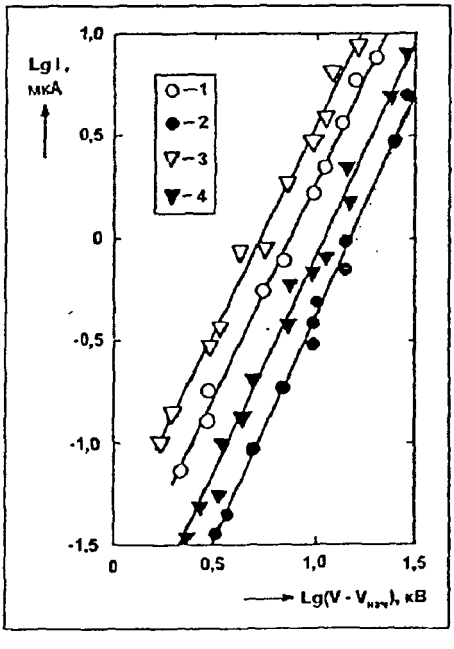


Рис.8. Экспериментальные вольтамперные характеристики ЭФВ-процесса: 1 - перхлорвиниловая смола в дихлорэтане, подача сверху, 2 - то же, но подача снизу, 3 - смесь фенольной смолы с поливинилбутиралем в этаноле, подача сверху, 4 - то же, но подача снизу, $V_{нач}$ - напряжение начала процесса.

$w = E_{нач}/E_э$, где $E_{нач}$ - напряженность электрического поля, при которой возникает первичная струя, направленная снизу вверх. К сожалению подстановка (13) или (14) в (7) приводит к обратной искомой вольтамперной характеристике транцендентной функции V(I). Существуют, однако, условия, позволяющие ценой вполне приемлемых приближений устранить это неудобство. Они состоят в приблизительной замене в (13) показателя степени при $E_э$, равного 7/3, на 2 и в (14) - $E_э^3(1-w^2)$ на $E_э^2$. В этом случае, как следует из (7), при изменении тока I коэффициент экранирования δ остается неизменным, и тогда $V(\delta) \sim E_э$, а вольтамперная характеристика не зависимо от характера подачи прядильного раствора будет иметь квадратичный характер -

$$I \sim V^2 \quad . \tag{15}$$

Допустимость такой апроксимации была проверена в экспериментах с растворами перхлорвиниловой смолы в дихлорэтане и смеси равных весовых частей фенольной смолы и поливинилбутираля в этаноле. Свойства растворов и условия в экспериментах, кроме напряжения на прядильном элементе, которое изменялось в пределах от 22 до 45 кВ были близки к включенному в табл.1 варианту ЭФВ-процесса при получении волокнистого материала ФПП-15. Полученные экспериментальные зависимости тока процесса от межэлектродного напряжения представлены на рис.8 и образуют в редуцированных логарифмических координатах прямые с тангенсом угла наклона близким к 2.

4. Роль искрового механизма разрядки волокон и влияние его на качество ЭФВ-продукции

По сравнению с показанными на рис.1 всеми другими предшествующими стадиями ЭФВ-процесса формирование волокнистого слоя является наиболее трудно воспроизводимой и управляемой операцией. В то же время очевидно, что она является решающей, так как именно здесь обеспечиваются заданные свойства конечной продукции ЭФВ-процесса. К сожалению определяющий возможности и эффективность этой уникальной технологии механизм формирования волокнистого слоя и в особенно его разрядка на осадительный электрод оставались мало изученными. Причина здесь в сложности происходящих явлений и несовершенство необходимой для их теоретического описания фундаментальной базы и, в первую очередь, теории и механизма несамостоятельного электрического газового разряда в тонкослойных пористых материалах.

Для процессов электронно-ионной технологии (электрофильтрация газов, электросепарация порошков, электрическое нанесение покрытий, электрофлокирование и др.), к каковым

следует отнести и рассматриваемое нами формирование волокнистого слоя, известно два механизма переноса заряда на осадительный электрод: первый - омический, за счет собственной объемной или поверхностной проводимости осадков, и второй, для плохо проводящих осадков, - газоразрядный искровой. Последнего, как осложняющего фактора, вызывающего встречный поток зарядов, объемную перезарядку и унос с осадительного электрода рабочего вещества, в электронно-ионных технологиях обычно стараются избежать, повышая его электропроводность. К сожалению в ЭФВ-процессе это приводит только к дополнительным осложнениям. Неизбежная при этом перезарядка накопленного на осадительном электроде волокнистого слоя вызывает его вспухание и разлохмачивание. Отдельные пряди волокон слоя периодически приподнимаюся и вытягиваются навстречу дрейфующим, спутываются с ними, и вновь прижимаются к слою. С приподнятых прядей начинается обратный коронный разряд, перезаряжающий дрейфующие навстречу волокна. Их сгустки втягиваются поляризационными силами в зоны с повышенной напряженностью поля и осаждаются на выступающих кромках оборудования и даже на инжекторах прядильного раствора, образуя в межэлектродном пространстве объемную волокнистую структуру. Однородность микроструктуры самой ЭФВ-продукции при этом резко ухудшается. Нарастает и ее неоднородность по толщине.

Однако для высокопористых материалов ФП, состоящих обычно из плохо проводящих волокон подобные осложнения ЭФВ-процесса при искровом разряде становятся заметными лишь в сравнительно толстых слоях, прочность которых обычно уже достаточна для съема готовой продукции с осадительного электрода без повреждений, а необходимую в тех или иных изделиях повышенную толщину можно реализовать путем накладки нескольких слоев. Следует также иметь в виду, что в силу порогового характера искрового разряда плохо проводящие волокна сохраняют на себе часть переносимого в ЭФВ-процессе электрического заряда, обеспечивающего ЭФВ-продукции повышенные фильтрующие и герметизирующие свойства. Поэтому искровой механизм переноса электрического заряда от волокнистого слоя на осадительный электрод является не только желаемым, но и пока единственно возможным средством обеспечения нормального технологического режима в ЭФВ-процессе, а понимание этого механизма и эффективное управление им является необходимым условием обеспечения высокого качества и конкурентноспособности его волокнистой продукции.

Теория электронных лавин Пашена-Таунсенда [8] дает следующее выражение для критического значения электрического потенциала, вызывающего искровой пробой воздушного промежутка H между плоскопараллельными электродами:

(15) $$V_{пр} = E_{пр}H = BPH/[C+\ln(PH)] .$$

Здесь $E_{пр}$ - соответствующая напряженность поля, P - давление, $C = \ln\{A/[\ln(1+1/\nu)]\}$, где ν - коэффициент вторичной электронной эмиссии. На рис.9 показан график (15) при $\nu = 10^{-2}$, A = 15 и B = 365 В/см·мм рт.ст. Кривая имеет минимум при H = 10 мкм и нормальном давлении, а $V_{пр}$ при $H \leqslant 1$ мм - не превосходит 5 кВ, что примерно на порядок меньше межэлектродного напряжения в ЭФВ-процессе (см. табл.1), а, следовательно, не может служить причиной его запирания.

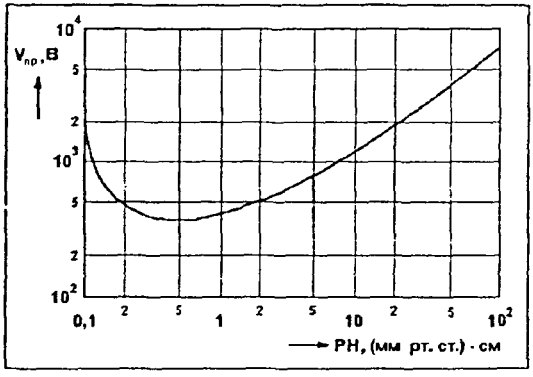


Рис.9. Зависимость электрического потенциала пробоя от произведения PH.

На основе (16) удалось оценить реальные временные пороги возникновения пробоев накапливающегося на осадительном электроде волокнистого слоя и проанализировать характер дальнейшего развития во времени их частотных и энергетических характеристик. Пусть на плоском заземленном осадительном электроде поверхностью S равномерно осаждаются генерируемые с постоянной скоростью волокнообразования $U_в$ непроводящие заряженные волокна диаметром d, образуя за время t слой с объемной плотностью упаковки β толщиной

(16) $$H = \pi d^2 U_в t/4\beta S$$

с поверхностной плотностью заряда

(17) $$\sigma = \beta H q d_д^2/d^2$$

и с напряженностью поля у электрода

(18) $$E = 4\pi\sigma = 4\pi\beta H q d_д^2/d^2 ,$$

где $d_д$ - диаметр дочерних струй прядильного раствора и q - объемная концентрация в них электрических зарядов. Чтобы не осложнять условия (15), примем, что весь заряд волокон находится на поверхности слоя. Тогда его толщина $H_{пр}$, при кото-

рой произойдет электрический пробой на электрод, должна удовлетворяет системе (15) и (18). При нормальном давлении в воздухе и указанных выше коэффициентах V, A и B для этой толщины в системе СГСе получается:

$$(19) \qquad (0{,}01359\beta H_{пр} q d_д^2/d^2)\ln(H_{пр}/4{,}05\cdot10^{-4}) = 1 .$$

Например, из табл.1 следует, что при получении волокнистого материала ФПП-15, когда $q = I/Q = 1{,}25\cdot10^6$ СГСе, $d_д = 4{,}62$ мкм, $d = 1{,}60$ мкм, $U_в = 149$ м/с, $\beta = 0{,}03$, а поверхность осадительного электрода, на которую обычно работает один инжектор раствора $S = 300$ см², из (19) и (16) следует, что пробои слоя должны начаться спустя 18 с от начала наработки, когда его толщина достигнет $6{,}0\cdot10^{-4}$ см, то есть примерно 4-х монослоев волокон. Напряженность электрического поля в таком слое составит 708 кВ/см, а потеря напряжения - всего 424 В.

Если слой разрядился, то цикл накопления до следующего разряда будет повторятся каждый раз, когда непрерывно осаждающиеся заряженные волокна вновь повысят в нем напряженность поля до пробойного значения, которое в этом случае зависит уже от суммы толщин ранее разрядившегося H_o и вновь накопленного еще заряженного слоя $H_{пр}$. Тогда вместо (19) имеем:

$$(20) \qquad (0{,}01359\beta H_{пр} q d_д^2/d^2)\ln[(H_o + H_{пр})/4{,}05\cdot10^{-4}] = 1.$$

Отсюда с помощью (16), получается следующая функция интервала времени между разрядами от общей толщины слоя $H = H_o + H_{пр}$:

$$(21) \qquad t_{пр} = 93{,}7(S/d_д^2 U_в q)\ln^{-1}(H/4{,}05\cdot10^{-4}) .$$

В действительности, разрядка каждой новой заряженной прослойки осуществляется не одним, а множеством менее масштабных разрядов, распределенных по площади слоя и по времени случайно в тех местах и в те моменты, где и когда в нем при дискретно-статистическом характере накопления волокон достигается пробойная напряженность поля и появляется первичный свободный электрон. К сожалению, в настоящее время отсутствуют какие-либо надежные расчетные или экспериментальные оценки масштабов площади волокнистых слоев, вовлекаемых в подобные разряды. Можно однако предположить, что эта площадь пропорциональна некоторой степени общей толщины слоя:

$$(22) \qquad S^* = aH^b ,$$

где a и b зависят от плотности упаковки слоя, геометрии разрядного канала, коэффициента вторичной эмиссии электронов с поверхности волокон и, конечно, от масштаба разброса образующихся в разрядном канале ионов. При этом средний интервал между разрядами масштаба S* должен уменьшиться в S/S* раз по сравнению с $t_{пр}$ и составить величину

$$t_{пр}^* = 93{,}7(aH^b/d_д^2U_вq)\ln^{-1}(H/4{,}05\cdot10^{-4}) \ . \qquad (23)$$

Энергию такого разряда можно оценить, как

$$G_{пр}^* = IV_{пр}t_{пр}^* \ , \qquad (24)$$

где $I = (\pi/4)d_д^2U_вq$ - электрический ток с единичного дозирующего сопла, а $V_{пр}$ определяется (15), которое при $\nu = 10^{-2}$, A = 15 и B = 365 В/см·(мм рт.ст.) и нормальном давлении в системе СГСе приобретает следующий вид:

$$V_{пр} = 924{,}7H\ln(H/4{,}05\cdot10^{-4}) \ . \qquad (25)$$

Подставив (23) и значение тока в (24), получим:

$$G_{пр}^* = 6{,}81\cdot10^4aH^{b+1}\ln^{-2}(H/4{,}05\cdot10^{-4}) \ . \qquad (26)$$

Легко убедиться, что функции $t_{пр}^*(H)$ и $G_{пр}^*(H)$ имеют минимумы при $H_t = 4{,}05\cdot10^{-4}\exp(1/b)$ и $H_G = 4{,}05\cdot10^{-4}\exp[2/(b+1)]$ см. Если b = 1, что отвечает характеру разброса ионов вызванного разрядом с цилиндрической ударной волной, эти толщины одинаковы и равны $1{,}10\cdot10^{-3}$ см, то есть примерно 7 монослоям волокон. Если b = 1/2, что отвечает характеру разброса ионов сферической ударной волной, эти толщины равны $2{,}99\cdot10^{-3}$ и $1{,}54\cdot10^{-3}$ см соответственно, то есть 19 и 10 монослоям волокон. При большей толщине функции $t_{пр}^*(H)$ и $G_{пр}^*(H)$ начинают монотонно и неограниченно возрастать.

Именно такой характер развития разрядных процессов был подтвержден в процессе получения волокнистого материала ФПП-15. Полученные в различные моменты времени его накопления осциллограммы разрядного тока на осадительный электрод представлены на рис.10. Редкие случайные по амплитуде и времени импульсы возникают уже спустя 30 с от начала процесса. Примерно через 5 мин их частота возрастает до 10 1/с. В течение последующих 20 мин она уменьшается, а амплитуда импульсов увеличивается примерно на два порядка. Через 30 мин от начала процесса, когда толщина слоя достигает величины 1 мм, соответствующей серийной промышленной продукции, а средний интервал времени между разрядами достигает 1 с, в месте его возникновения становятся заметными на глаз точечные вспышки света и кратковременные вспухания накопленного на

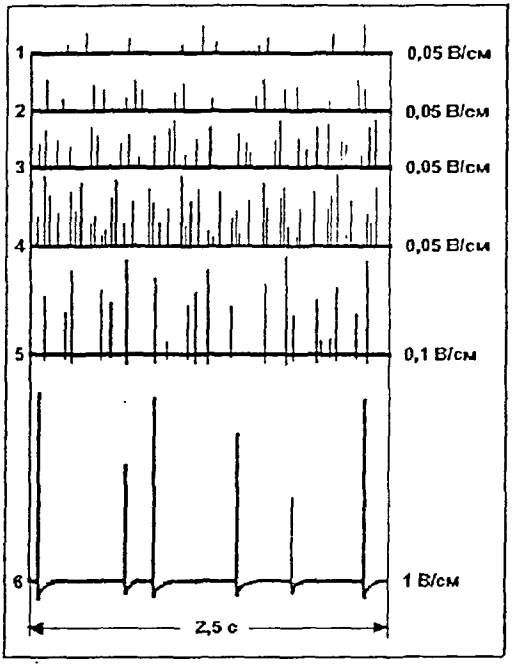


Рис.10. Типичные для ЭФВ-процесса осциллограммы разрядного тока в разные моменты времени от начала наработки волокнистого слоя: 1 - 10 с, 2 - 30 с, 3 - 2 мин, 4 - 5 мин, 5 - 10 мин, 6 - 20 мин.

электроде волокнистого слоя. Еще через 20 мин разряды на всем осадительном электроде приобретают единичный характер и сопровождаются скачкообразными синхронными изменениями формы факела волокон в межэлектродном пространстве, Волокна в нем свиваются в жгуты и начинают осаждаться на окружающие стенки и инжектор прядильного раствора.

Подобный характер развития разрядов во времени имеет для ЭФВ-технологии целый ряд практически важных следствий:

1. Электрическое сопротивление образующегося волокнистого слоя должно быть больше, чем для ЭФВ-процесса в целом, то есть не менее 10^{10} Ом на 1 м^2 рабочей площади осадительного электрода. Иначе газоразрядный режим разряда волокон подменяется омической перезарядкой на электроде и в межэлектродном пространстве, что приводит к нарушению однородности микроструктуры слоя и неравномерности его толщины. Это требует достаточно полного высыхания волокон и вызывает ограничения на содержание примесей в исходном полимере и растворителе, повышающих их электропроводность, в том числе и различных добавок, необходимых для последующего модифицирования волокон. Возникают ограничения и по влажности воздуха, особенно в случае получения гидрофильных волокон.

2. Накапливаемый и уже частично разрядившийся волокнистый слой продолжает подвергаться воздействию многочисленных разрядов, генерирующих ударные волны, которые вызывают смещение волокон в слое, ухудшающее его микроструктуру. Кроме того, с ростом энергии разрядов, температура в канале которых достигает величины порядка 10^4 °С, возможно даже сквозное проплавливание слоя, часто наблюдаемое, когда его толщина становится значительно больше, чем у серийной промышленной продукции.

3. Характер развития разрядного процесса обуславливает положительную обратную связь, усиливающую тенденцию к развитию каким либо образом возникшей местной неравномерности толщины волокнистого слоя, ибо ее рост приводит к уменьшению критической напряженности электрического поля, а пробой стимулирует поступление на разрядившийся участок новых заряженных волокон и, следовательно, в свою очередь стимулирует рост толщины слоя на этом участке. Избежать этого можно лишь в результате непрерывного смещения осадительного электрода относительно инжекторов прядильного раствора и выдерживания большей части накопленного слоя вне зоны факела генерируемых ими волокон в течение времени, необходимого для растекания зарядов по поверхности слоя и сглаживания его электрического поля в местах последних разрядов.

4. С увеличением толщины слоя и масштаба участков его поверхности, вовлекаемой в разряды, удельный электрический заряд слоя падает, а его масштабные флуктуации нарастают. Это приводит к снижению обусловленных этим зарядом фильтрующих свойств получаемых в ЭФВ-продукции, обеспечивающих ей преимущества при использовании в одноразовых средствах индивидуальной защиты органов дыхания.

5. Формируемый на осадительном электроде волокнистый слой прижимается к нему электрической силой избыточного заряда. Если поверхностная плотность этого заряда σ соответствует, как в (18), критической напряженности электрического поля, то давление на него будет

$$P_э = \sigma E_{пр} = E_{пр}^2/4\pi \ . \qquad (27)$$

Например, при толщине слоя 1 мм из (15) следует, что $E_{пр} = 5\cdot10^4$ В/см и $P_э = 22{,}6$ кгс/м². Это исключает возможность неразрушающего перемещения слоя по поверхности осадительного электрода без достаточно прочной подложки.

5. Роль макромолекулярного фактора (ММФ)

Термин "макромолекулярный фактор" (ММФ) означает наличие причинных связей между, с одной стороны природой растворенных макромолекул - их строением, свойствами основной мак-

ромолекулярной цепи и боковых групп, и их способностью к образованию при взаимодействии с молекулами растворителей обратимо реагирующих на внешнее деформирующее воздействие молекулярно, надмолекулярно и межмолекулярно структурированных растворов, и, с другой стороны, способностью последних образовывать в результате деформации и фазовых превращений твердые волокна и волокнистые структуры с заданными физико-химическими свойствами. Ниже показано, что, как и в других процессах сухого формования волокон, на всех без исключения стадиях ЭФВ-процесса ММФ играет либо подобную, либо специфическую положительную и отрицательную, но всегда существенную или даже решающую роль. В качестве объектов влияния этого фактора рассматриваются: а) реологические свойства исходных систем полимер-растворитель - их начальная и структурная вязкости, упругость, высокоэластичность и времена релаксации этих свойств, б) свойства образующихся из этих систем волокон - их электропроводность, сольватирующая способность и механическая прочность. В качестве определяющих и активирующих параметров выступают концентрация и молекулярная масса полимера, структура и подвижность сегментов его макромолекулы, природа растворителей, технологических и функциональных добавок и характер их взаимодействия с полимером, состав и температура растворов, напряжения и времена его деформации. Нас в конечном счете интересует, в какой мере ММФ облегчает или ограничивает ЭФВ-процесс и влияет на свойства его продукции.

5.1. Влияние ММФ на свойства исходного прядильного раствора

Главным объектом влияния ММФ здесь является начальная вязкость прядильного раствора, определяющая условия и энергозатраты на его приготовление, транспортировку, фильтрацию и дозирование, которые осуществляются обычно при малых напряжениях и больших временах деформации.

Вид концентрационных зависимостей начальной вязкости удовлетворительно соответствует законам Хаггинса

(28) $$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

и Мартина

(29) $$\eta_{уд}/c = [\eta]exp\{K_м[\eta]c\} ,$$

где $\eta_{уд} = (\eta_0 - \eta_р)/\eta_р$, $\eta_р$ - вязкость растворителя, η_0 - начальная и $[\eta]$ - характеристическая вязкости раствора, а $K_м$ и k' - константы. Три последние величины существенно, но малопредсказуемо зависят от молекулярной массы полимера, от

гибкости цепи, характера его взаимодействия с растворителями и добавками, а также от температуры, поэтому для каждой используемой в ЭФВ-процессе исходной системы полимер-растворитель-добавка их приходится определять экспериментально.

На рис.11 изображены линеаризованные в координатах (28) и (29) концентрационные зависимости начальной вязкости исходных систем на основе поливинилиденфторида, политрифторстирола и полиарилида, использованных при разработке ЭФВ-технологии получения новых стойких к термогидролизу волокнистых материалов ФП. Значения [η] и $K_м$ и характеризующего гибкость

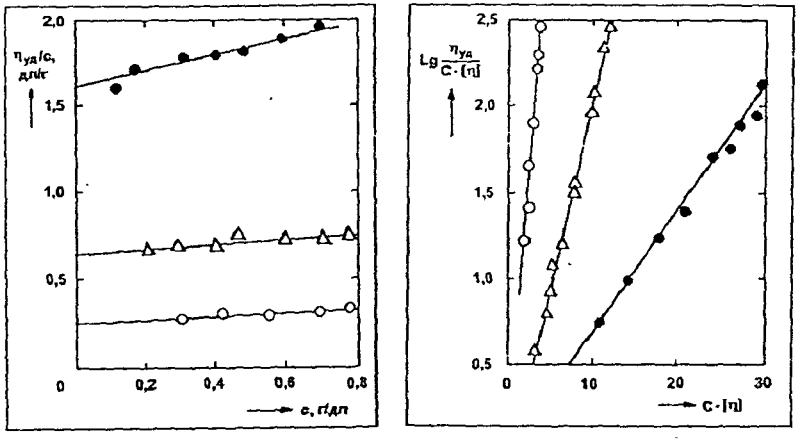


Рис.11. Линеаризация в координатах уравнений (28) (слева) и (29) (справа) концентрационных функций начальной вязкости растворов поливинилиденфторида (о), политрифторстирола (Δ) и полиарилида (о) в диметилформамиде.

молекулярной цепи сегмента Куна для этих и других опробованных исходных систем приведены в табл.2.

Типичный характер зависимости начальной вязкости прядильных растворов от молекулярной массы полимера М показан на рис.12. Обычно она удовлетворительно апроксимируется двумя пересекающимися степенными фукциями с показателями 1,0 при $M < M_{кр}$ и 3,4 при $M > M_{кр}$, однако предэкспоненциальный множитель можно определить только экспериментально.

Рис.13 демонстрирует влияние на начальную вязкость наиболее часто используемой в ЭФВ-процессе системы перхлорвинил-дихлорэтан добавок усиливающего взаимодействие ("хорошего") растворителя - диметилформамида и блокирующего взаимо-

действие ("плохого") растворителя - этанола. Видно, что первый существенно повышает, а второй - понижает начальную вяз-

Табл.2. Характеристики систем полимер-растворитель

Система	Сегмент Куна, а А	Характеристическая вязкость, дл/г	Константа Мартина	Энергия активации вязкого течения, кдж/моль	Т, °С	Время рел-ции, с·10³, в скобк. конц.%
Фторполимер Ф-42 в диметилформамиде	15	1,62	0,16	20,7(20)	20	
Сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом Ф-26 в диметилформамиде	15	1,92	0,20	10,6(14)	20 40 60 20 40 60 20	1,18(8) 0,57(8) 0,33(8) 5,75(10) 3,90(10) 2,11(10) 49,5(14)
Перхлорвиниловая смола в дихлорэтане	29	0,91	0,10	16,6(10)	20 40 60	0,17(10) 0,09(10) 0,04(10)
Политрифторстирол в дихлорэтане	50	0,53			20 40 60	0,79(10) 0,36(10) 0,19(10)
Полиарилат в дихлорэтане	80	0,44			20	0,88(8)
Полиарилид в диметилформамиде	120	0,23			20 40	0.77(8) 0.31(8)

кость. Корректирующие электропроводность ионогенные добавки и посторонние примеси также уменьшают взаимодействие в системе, понижают ее начальную вязкость и иногда приводит к образованию ассоциатов макромолекул, то есть к понижению растворимости, появлению мутности и образованию твердой фазы.

Таким образом влияние ММФ на начальную вязкость прядильного раствора весьма существенно и разнообразно, однако его роль на подготовительных стадиях ЭФВ-процесса остается достаточно пассивной.

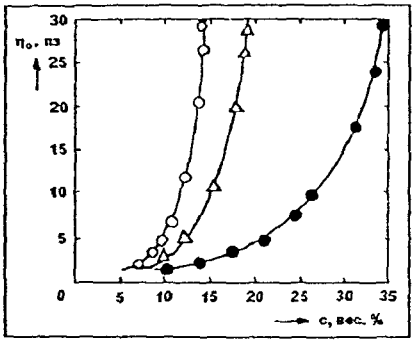


Рис.12. Зависимость начальной вязкости растворов от концентрации фторполимера Ф-26 с разной молекулярной массой в в диметилформамиде: о - $7 \cdot 10^4$, Δ - $4 \cdot 10^5$ и о - $5,4 \cdot 10^5$.

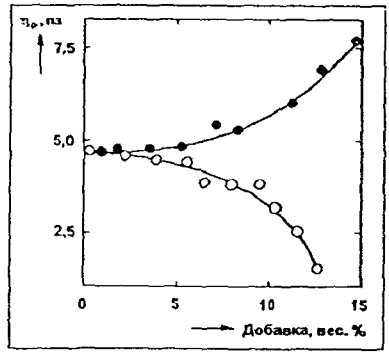


Рис.13. Влияние добавок этанола (о) и диметилформамида (о) на начальную вязкость растворов перхлорвиниловой смолы в дихлорэтане.

5.2. Влияние ММФ на формирование первичной струи

Для интерпретации этого влияния, обусловленного реологическими свойствами прядильных растворов требуется знать, с каким видом деформации приходится иметь дело и сравнить длительность силового воздействия с временами релаксации этих свойств.

В ЭФВ-процессе приходится отказаться от общепринятой для традиционных методов сухого формования волокон модели одноосного растяжения. Здесь нет создающих продольное усилие ни приемного ролика, ни спутного потока. Кроме того, как следует из электрогидродинамической модели [1] определяющими деформацию заряженной струи являются не продольные силы внешнего электрического поля, а поперечные силы отталкивания ее собственных зарядов. И, наконец, первичная струя прядильного раствора имеет хорошо заметный сжимающийся продольный профиль, а следовательно в ней существует радиальная составляющая скорости, ее продольный градиент, а, соответственно, и радиальный градиент продольной скорости. Все это свидетельствует в пользу сдвигового механизма деформации первичной струи и возможности трактовки с этих позиций влияния ММФ на ее формирование.

Сравним теперь времена деформации прядильных растворов с временами релаксации их реологических свойств. Времена деформации могут быть получены путем расчетов на основе

электрогидродинамической модели [1], и их обратные значения, как продольные градиенты скорости первичной струи, для трех типичных вариантов ЭФВ-процесса приведены в табл.1, а их детальный временной характер отражает кривая 3 на рис.3. Видно, что характерная длительность силового воздействия на раствор не превышает 10^{-3}с. Подобные результаты, как обратные значения продольных градиентов скорости струй, полученные в экспе-

Табл.3. Максимальные продольные градиенты скорости первичных струй различных жидкостей, опробованных в ЭФВ-процессе

Жидкость	Свойства жидкости		Условия экспер-тов		Максимум прод. град. скор., 1/с		Продукция
	γ/ε, 1/Ом·м	η, Па·с	E, МВ/м	Q, мм³/с	Вычисленный	Измеренный	
Дибутилфталат	$3,3\cdot10^{-7}$	0,03	1,2	32	$1,6\cdot10^{3}$	$1,7\cdot10^{3}$	капли
Глицерин	$5,2\cdot10^{-8}$	1,3	1,1	30	940	880	капли
Циклогексанол	$1,9\cdot10^{-5}$	0,06	0,96	6,6	$8,0\cdot10^{3}$	$6,9\cdot10^{3}$	капли
Перхлорвинил в дихлорэтане	$9,1\cdot10^{-5}$	0,10	0,33	4,1	$1,7\cdot10^{3}$	$1,2\cdot10^{3}$	волокна
	$8,9\cdot10^{-5}$	0,11	0,29	4,2	$9,9\cdot10^{3}$	$6,6\cdot10^{3}$	
Полистирол в дихлорэтане	$2,0\cdot10^{-4}$	0,14	0,34	1,9	$6,0\cdot10^{3}$	$3,6\cdot10^{3}$	волокна
	$2,2\cdot10^{-4}$	0,12	0,40	1,8	$7,1\cdot10^{3}$	$2,9\cdot10^{3}$	
Сопол. МСН в циклогексаноне	$2,6\cdot10^{-4}$	0,21	0,42	2,2	$8,8\cdot10^{4}$	$2,9\cdot10^{4}$	волокна
Клей БФ-2 в этаноле	$2,3\cdot10^{-4}$	0,07	0,28	1,1	$9,7\cdot10^{4}$	$2,2\cdot10^{4}$	волокна
	$2,6\cdot10^{-4}$	0,15	0,26	0,96	$1,0\cdot10^{5}$	$2,1\cdot10^{4}$	волокна
СКФ-26 в ацетоне	$4,3\cdot10^{-4}$	0,72	0,23	1,2	$1,9\cdot10^{5}$	$1,9\cdot10^{4}$	волокна

риментах с различными вязкими мономерными жидкостями и полимерными растворами, следуют и из табл.3. Времена релаксации определялись по полученным в данной работе экспериментальным кривым течения как для уже достаточно освоенных в ЭФВ-технологии, так и ряда других исходных систем, перспективных для

разработки новых термохемостойких волокнистых материалов ФП. Рис.14 демонстрирует существенное влияние на структурную вязкость растворов жесткоцепной перхлорвиниловой смолы ее концентрации, природы растворителей и температуры. Видно,

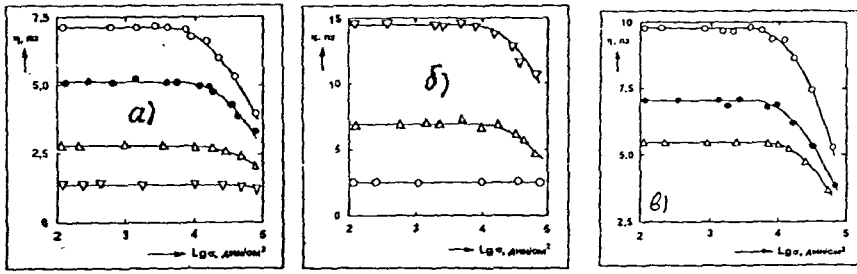


Рис.14. Кривые течения растворов перхлорвиниловой смолы: а) в дихлорэтане с весовой концентрацией 5% (о), 10% (Δ) и 15% (∇); б) в дихлорэтане с весовой концентрацией 10% при температурах 20°С (о), 30°С (о), 40°С (Δ) и 50°С (∇); в) с весовой концентрацией 10% в дихлорэтане (о), диметилформамиде (о) и метилэтилкетоне (Δ).

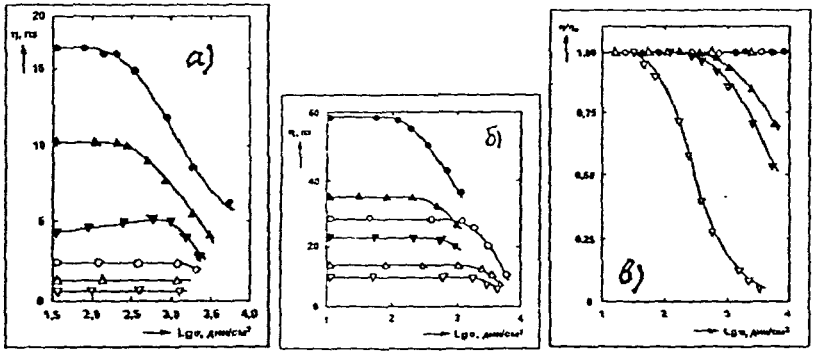


Рис.15. Кривые течения термохемостойких полимеров: а) с концентрацией 8% (светлые точки) и 15% (темные точки) поливинилиденфторида (о,о), политрифторстирола (Δ,Δ) и полиарилида (∇,∇) в диметилформамиде; б) с концентрацией 20% поливинилиденфторида (темные точки) и политрифторстирола (светлые точки) при температурах 20°С (о), 40°С (Δ), 60°С (∇) в диметилформамиде; в) с концентрацией 14% фторполимеров Ф-26 (светлые точки) и СКФ-26 (черные точки) с молекулярной массой $3\cdot10^4$ (о), $7\cdot10^4$ (о), 10^5 (Δ), $4\cdot10^5$ (Δ), $5\cdot10^5$ (∇) и $5{,}4\cdot10^5$ (∇) в ацетоне.

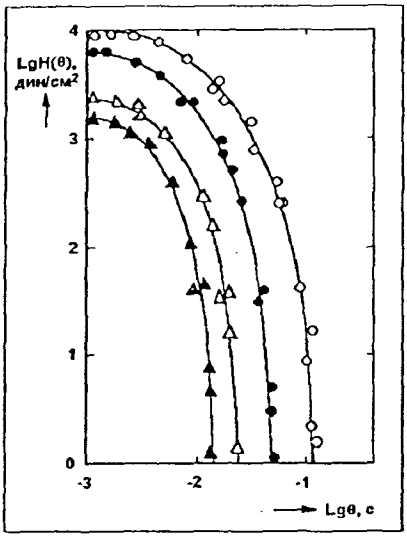


Рис.16. Спектры времен релаксации структурной вязкости растворов фторполимеров Ф-26 (о) и СКФ-26 (Δ) (светлые точки - концентр.14%, черные - 16%).

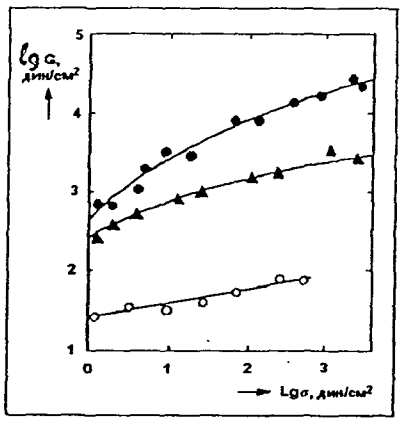


Рис.17. Зависимость модуля высокоэластичности от напряжения сдвига в растворах фторполимеров Ф-26 и СКФ-26 с разной молекулярной массой ММ в диметилформамиде: Δ - Ф-26 (ММ = = 540 тыс.), о - СКФ-26 (ММ = = 100 тыс.), о - СКФ-26 (ММ = = 500 тыс.).

что аномалия вязкости начинается при напряжениях сдвига больше 10^4 дин/см², что соответствует временам релаксации меньше, чем $5 \cdot 10^{-4}$ с. Рис.15 демонстрирует влияние на структурную вязкость растворов термохемостойких полимеров их концентрации, гибкости цепи, молекулярной массы и температуры. Здесь времена релаксации аномалий вязкости лежат в диапазоне 10^{-3} - 10^{-1} с, а рекордно запаздывающими системами являются растворы наиболее гибкоцепных полимеров Ф-26 и СКФ-26,

спектры времен релаксации и зависимость от сдвигового напряжения модулей высокоэластичности которых показаны на рис.16 и 17. Результаты экспериментальных измерений времен релаксации освоенных в ЭФВ-процессе систем полимер-растворитель приведены также и в табл.2.

Полученные результаты показывают, что, хотя в ЭФВ-процессе используются разбавленные полимерные растворы, времена релаксации их реологических свойств - структурной вязкости и соответственно упругости и высокоэластичности, сравнимы с длительностью формирующего первичную струю импульса электрической пондеромоторной силы. Это приводит к запаздыванию течения в ней и активизирует две другие компоненты ММФ - упругость и высокоэластичность.

Строгая количественная оценка роли ММФ здесь невозможна из-за отсутствия решений двумерных уравнений электрогидродинамики струйного течения вязкоупругой жидкости. Возможны лишь качественные оценки на основе квазиодномерной модели, в которой влияние ММФ выражается через обычно используемую в теории формования волокон так называемую продольную вязкость, представляющую собой размерный аналог сдвиговой -

$$\eta_{пр} = б/(dU_x/dx), \tag{30}$$

где б - напряжение в поперечном сечении струи, а dU_x/dx - продольный градиент ее осредненной по этому сечению скорости, то есть скорость ее деформации. В отличие от сдвиговой вязкости, которая как правило убывает с ростом напряжения и скорости деформации, продольная, напротив, растет. Например для максвелловской вязкоупругой жидкости с временем релаксации θ [9]

$$\eta_{пр} = 3\eta_0/\{[1+\theta(dU_x/dx)][1-2\theta(dU_x/dx)]\}, \tag{31}$$

и растет со скоростью деформации, становясь бесконечной при $dU_x/dx = 1/2\theta$, что должно приводить к обрыву струи. Это и наблюдается для мономолекулярных жидкостей, например в ЭРЖ-процессе, или для сильно разбавленных растворов жесткоцепных полимеров в ЭФВ-процессе. Но для гибкоцепных полимеров даже в сильно разбавленных растворах, как показано на рис.18, полученные экспериментально функции $\eta_{пр}(dU_x/dx)$ в области $1/\theta \approx dU_x/dx$ проходят через максимум и затем спадают к постоянному уровню, характерному для установившегося течения. Это связано с переходом полимерного раствора в высокоэластическое состояние, при котором течение в нем хотя и заметно подавляется, но одновременно нарастает его способность к большим обратимым деформациям, понижающим пик напряжения и предотвращающим обрыв струи. Убедительным примером сильного

влияния ММФ на формирование первичной струи являются демонстрируемые в табл.3 полученные экспериментально значения мак-

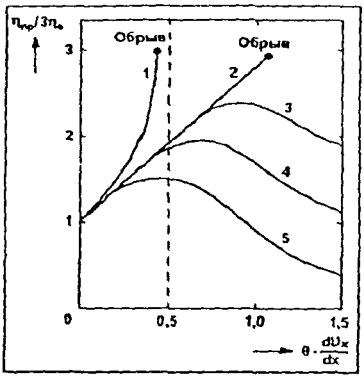


Рис.18. Зависимость продольной вязкости от $\theta(dU_x/dx)$:
1 - мономолекулярная жидкость,
2-5 - полимерные растворы.

симальных продольных градиентов ее средней скорости, оказавшиеся для полимерных растворов в 1,5 - 10 раз меньше, чем вычисленные на основе электрогидродинамической модели, без учета ММФ, в то время как для мономерных жидкостей эти градиенты практически не отличаются.

При выборе исходных систем полимер-растворитель для ЭФВ-процесса необходимо иметь в виду, что требования к их высокоэластичности и когезионной прочности остаются здесь всегда достаточно жесткими. При концентрации полимера не более 20% по весу и начальной вязкости меньше 10 пз когезионная прочность растворов должна быть не менее $5 \cdot 10^4$ дин/см^2, а модуль высокоэластичности при скорости деформации более 10^3 1/с не должен превышать 10^3 - 10^4 дин/см^2. Очевидно, что далеко не все системы полимер-растворитель, из которых в принципе могут быть получены подходящие по тем или иным функциональным и эксплуатационным параметрам волокнистые материалы, удовлетворят этим требованиям ЭФВ-процесса, и при их выборе роль ММФ может оказаться не только существенной, но и решающей.

В свете вышеизложенного становится понятным, что в качестве эффективного регулятора и гаранта способности прядильного раствора преодолевать без разрыва струи формирующий ее импульс электрической пондеромоторной силы выступает расширение спектра молекулярных масс растворенного полимера, а также совместимая в растворителе добавка другого полимера. При этом переход от текучего к высокоэластичному состоянию происходит у разных по массе и природе макромолекул не одновременно, а растягивается на более широкий интервал скоростей деформации, оставляя низкомолекулярную компоненту в текучем состоянии и замедляя потерю раствором текучести.

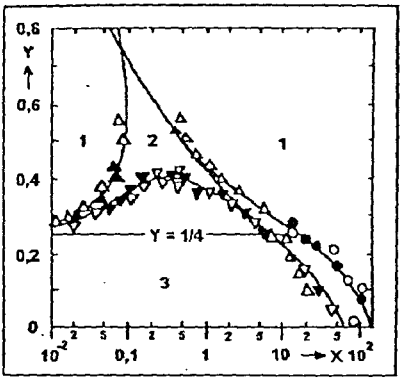


Рис.19. Области существования стационарных струй в ЭРЖ-процессе (1), в ЭФБ-процессе (1 и 2) и капельного течения (3): o,o - глицерин, Δ,Δ - циклогексанол, ▽ - перхлорвинил и ▽ - полистирол в дихлорэтане.

Влияние ММФ проявляется также на начальном участке первичной струи. На рис.19 в безразмерных координатах $X = Q\eta/\rho g r_c^4$ и $Y = (3/4)(r_c/2\pi\alpha)^{1/2}E$ сплошными линиями изображены полученные теоретически границы перехода капельного течения из сопла радиусом r_c слабопроводящей жидкости с вязкостью η и коэффициентом поверхностного натяжения α в стационарную струю, инжектируемую с объемным расходом Q в пространство с однородным электрическим полем напряженностью E. Там же точками показаны результаты экспериментов с различными вязкими мономерными жидкостями и полимерными растворами. Видно, что в предельных областях малых и больших значений X границы перехода у обоих видов жидкостей совпадают с теоретическими [10], в то время как в промежуточной области этот переход реализуется при гораздо меньшей напряженности поля. Это обусловлено резким повышением скорости деформации жидкости в момент отрыва капель. Обладающие значительно большими, чем у мономерных жидкостей, временами релаксации упругих напряжений полимерные растворы реагируют на это отсрочкой отрыва капель, существенно облегчая переход к струйному течению.

ММФ оказывает влияние и на асимптотическую область первичной струи. Как следует из формулы (3) асимптотический предел ее скорости и радиуса, показанные на рис.3, зависят через величину K от продольной вязкости прядильного раствора, а следовательно и от обусловленной ММФ аномалии последней. В зависимости от характера аномалии симбатно изменяется и асимптотический радиус струи. Другая компонента ММФ - высокоэластичность, напротив, за счет обратимой релаксации упругих напряжений всегда только увеличивает радиус струи. Очевидно, что, если она расщепляется на дочерние, то суммарный эффект от ММФ отразится на положении верхней границы спектра диаметров волокон.

5.3. Влияние ММФ на расщепление первичной струи

Хотя сам факт такого влияния в принципе не вызывает сомнений, его механизм в ЭФВ-процессе детально не изучен, и судить о степени влияния здесь можно лишь по косвенным признакам или на основе аналогий.

Например, следует ожидать, что при формировании первичной струи в ней происходит продольная ориентация и распрямление макромолекулярных клубков. Это должно понижать ее когезионную прочность в поперечном направлении и тем самым облегчать ее расщепление по оси под действием электрической пондеромоторной силы. Нечто подобное, только без участия электрической силы, реализуется при получении волокнистых материалов методом фибрилирования полимерных пленок при их интенсивном одноосном растяжении, в результате которого возникает спутная ориентация макромолекул, а поперечная когезия уменьшается настолько, что пленка расщепляется по линиям дефектов на отдельные волокна и образует из них рыхлую случайную сетчатую структуру. Подобный механизм продольного фибриллирования имеет место и при быстром растягивании волокон.

Известно также, что при фильерном формовании волокон вытекающие из тонких отверстий струи полимерного раствора или расплава имеют тенденцию к расширению под действием неотрелаксированной обратимой упругой деформации. Это также должно способствовать их расщеплению. В качестве косвенного подтверждения такой точки зрения могут служить уже обсуждавшиеся в разделе 2 рекордно высокие значения эффективной скорости волокнообразования, до 6 км/с, при использовании в качестве прядильного растворов гибкоцепных полимеров Ф-26 и Ф-42. Расход энергии на разгон первичной струи до такой скорости превышал реально затрачиваемый более, чем в 100 раз, и следовательно таким же должно быть и число дочерних струй.

5.4. Влияние ММФ на формирование волокнистого слоя

При сухом формовании волокон в них обычно остается заметная часть неиспарившегося растворителя, зависящая от степени сольватации им полимерных макромолекул. Известна также способность макромолекул сорбировать из окружающего пространства различные газы и пары, в частности водяные. Влияние этих свойств макромолекул на традиционные процессы сухого формования волокон сказывается обычно только на качестве волокнистой продукции и играет, как правило, положительную роль, повышая эластичность волокон или обеспечивая им обратимую влагоемкость. Для ЭФВ-процесса заметные количества остаточного растворителя и сорбированной воды, напротив, могут оказать отрицательное и даже роковое влияние, как на условия формирования волокнистого слоя, так и на однородность его

микроструктуры. Причиной здесь является повышенная остаточная или приобретаемая при влагопоглощении электропроводность отвержденной в волокна образующей их макромолекулярной системы. Как уже отмечалось в разделе 4, при электрическом сопротивлении волокнистого слоя меньше 10^{10} Ом/м^2, а при его толщине порядка 1 мм это соответствует удельной объемной электропроводности более 10^{-15} Ом$^{-1}$см$^{-1}$, нормальный для ЭФВ-процесса режим переноса зарядов с этого слоя на осадительный электрод путем рассредоточенных по площади и времени локальных пробоев воздушных промежутков между волокнами начинает подменяться омическим током, что приводит к их перезарядке и провоцирует обратный коронный разряд. При этом перезарядка волокон перемещается в межэлектродное пространство, где из них образуются свитые пряди, в результате чего в формируемом на осадительном электроде волокнистом слое резко возрастает микро- и макронеоднородность. Кроме того заметная доля волокон начинает осаждаться на окружающие поверхности, в том числе на эмитирующий электрод и даже на инжекторы прядильного раствора, нарушая стабильность их работы и, тем самым, ЭФВ-процесса в целом. Эта компонента ММФ, таким образом, накладывает существенные ограничения на ассортимент подходящих для него составов прядильных растворов и на влажность воздуха.

Еще на 4-5 порядков меньшую электропроводность должен иметь волокнистый слой, если требуется в течение длительного времени сохранять накапливающийся в нем при формировании на осадительном электроде электрический заряд, обеспечивающий ему повышенные фильтрующие свойства и преимущества при использовании в легких респираторах. Для получения таких сильно заряженных фильтрующих материалов в качестве волокнообразующих полимеров подходят жесткоцепные, например, перхлорвиниловая смола и полистирол, а в качестве растворителей - не очень"хорошие", например, дихлорэтан с небольшой добавкой этанола, при использовании которых из-за низкой способности к сольватации этих полимеров остаточное содержание в отвержденных волокнах не превышает 5% по весу. Изготовленные на основе таких слабо взаимодействующих систем волокнистые материалы ФПП и ФПС для легких респираторов имеют электропроводность не более 10^{-19} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ и сохраняют электрические заряды в течение нескольких лет. Однако небольшие гидрофилизирующие добавки в указанные составы, используемые при получении сепараторных волокнистых материалов, например ФПП-СГ, приводят к быстрой потере ими электрических зарядов, а при повышенной влажности воздуха - к ухудшению их микроструктуры и даже к нарушению стабильности ЭФВ-процесса. В течение 1-2 месяцев с момента получения теряют электрические заряды волокнистые материалы из термостойкого, но гидрофильного диацетата целлюлозы, а повышенная влажность воздуха ограничива-

ет формирование из него волокон диаметром более 3 мкм. В работе установлено, что быстро теряют электрический заряд и волокнистые материалы на основе сильно сольватируемых растворителями гибкоцепных полимеров, в частности эластомеров и что высокое остаточное содержание в них растворителей - до 20% по весу и более - влияет не только на заряд волокон, но и существенно повышает их адгезию друг к другу и к осадительному электроду, повышая плотность их упаковки, а большое время сохранения их в высокоэластическом состоянии приводит к упругой усадке снятого с электрода волокнистого слоя в 1,5 - 2 раза.

В заключение следует отметить, что ММФ оказывает влияние на форму поперечного сечения сформировавшихся дочерних струй и образовавшихся из них волокон: полученные из растворов жесткоцепных и умеренно гибкоцепных полимеров, они приобретают сохраняющийся, как тенденция к расщеплению, характерный гантелевидный поперечный профиль, а полученные из растворов эластомеров - упруго отрелаксировавший, круглый.

6. Функциональные и эксплуатационные свойства новой ЭФВ-продукции, ее ассортимент и сферы применения

Полученные в работе результаты исследований, послужившие основой ЭФВ-технологии получения новых термохемостойких и гидроустойчивых фильтрующих материалов ФП можно разделить на три части: 1) реологические свойства прядильных растворов, 2) технологические режимы получения этих материалов и 3) их функциональные и эксплуатационные свойства. Первая часть этих результатов уже рассмотрена в разделах 5.1 и 5.2. Вторая их часть, как чисто технологическая, вообще выходит за рамки данной работы. Она определяет лишь конкретные технологические режимы ЭФВ-процесса, приемлемые для имеющегося в наличии производственного оборудования, а, следовательно, не представляет существенной научной новизны и содержит лишь общее с фирмой-производителем запатентованное "ноу-хау". Третья же их часть, являющаяся в данной работе предметом защиты, рассмотрена ниже.

Для волокнистых материалов, подвергаемых воздействию повышенной температуры, агрессивной среды и ионизирующего излучения лимитирующим фактором эксплуатационной надежности и ее удобным детектором являются их механические свойства. Естественно, что главным моментом здесь является поведение новых термо-, хемо- и радиационностойких материалов.

Как следует из рис.20-22, в исходном состоянии их прочностные характеристики - разрывная длина L_p и максимальное относительное удлинение ε_p, симбатно зависят от плотности упаковки волокон и молекулярной массы волокнообразующего полимера и непредсказуемо - от качественного состава прядиль-

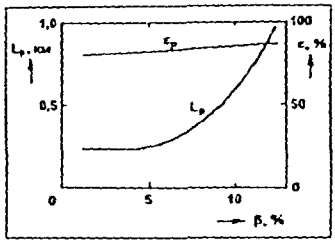


Рис.20. Зависимость разрывной длины и относительного удлинения при разрыве материала ФПФС из политрифторстирола от плотности упаковки.

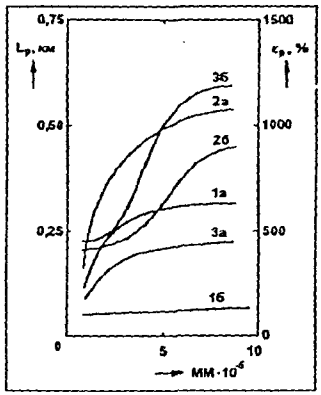


Рис.21. Зависимость разрывной длины и относительного удлинения при разрыве материалов ФП из политрифторстирола (1а,1б) и фторполимеров Ф-26 (2а,2б) и СКФ-26 (3а,3б) от их молекулярной массы (а - разрывная длина, б - относительное удлинение).

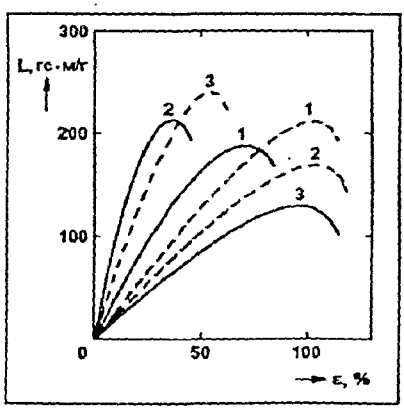


Рис.22. Влияние растворителей, входящих в состав прядильных растворов на характер одноосного растяжения материалов ФП из перхлорвинила (штриховые линии) и полиарилида (сплошные линии): 1 - хлористый метилен, 2 - циклогексанон, 3 - диметилформамид.

ного раствора. При повышении температуры L_p материала из политрифторстирола, как показано на рис.23, проходит при 110

°С через максимум, а ε_p нелинейно возрастает. Это обусловлено увеличением с температурой трения между волокнами, а с приближением к температуре стеклования лимитирующим фактором становится прочность самих волокон. Подобным образом ведут себя и другие термостойкие материалы ФП из полиарилата, полиимида и фторполимеров. Если же полимер при нагревании сшивается, то, как следует из диаграмм на рис.24, длительный нагрев приводит к одновременному уменьшению L_p и особенно ε_p, причем к тем большему, чем тоньше волокна. Здесь, кроме увеличения трения между волокнами, одновременно происходит их усадка и склеивание.

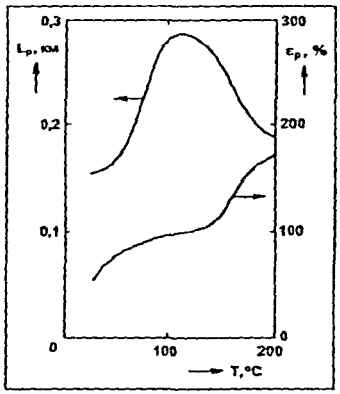


Рис.23. Зависимость разрывной длины и относительного удлинения при разрыве материала ФПФС-15 из политрифторстирола.

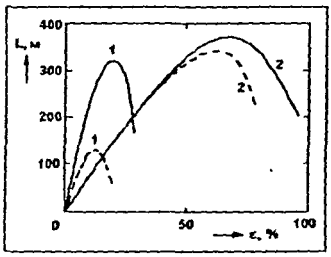


Рис.24. Диаграммы одноосного растяжения материалов из термосшивающегося полиарилида ФПАД-15 (штриховые) и ФПАД-70 (сплошные). 1 - исходные образцы, 2 - после выдержки при температуре 400°С в течение 5 часов.

Агрессивная среда по разному влияет на прочностные характеристики ЭФВ-продукции. Если волокнообразующий полимер устойчив к ней, то как правило L_p и ε_p либо вообще не изменяются, либо меняется лишь последнее, увеличиваясь или уменьшаясь симбатно изменению коэффициента трения между волокнами. Если полимер неустойчив, то по мере его деструкции монотонно уменьшаются обе эти характеристики, а одновременный нагрев лишь ускоряет процесс. Оба случая поведения тер-

мохемостойкой ЭФВ-продукции представлены на рис.25 и 26 в виде зависимостей L_p и ε_p от времени нахождения в среде во-

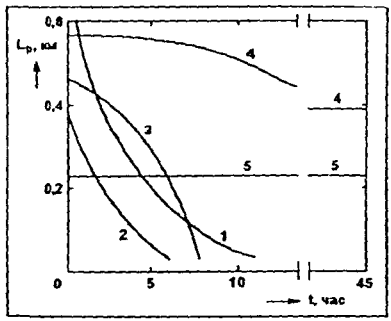


Рис.25. Зависимость разрывной длины термохемостойкой ЭФВ-продукции от времени обработки водяным паром при 3 атм и 125°С(1 - ФПАН-10,2 - ФПАР-15, 3 - ФПИД-15, 4 - ФПАД-15, 5 - ФПФС-15.

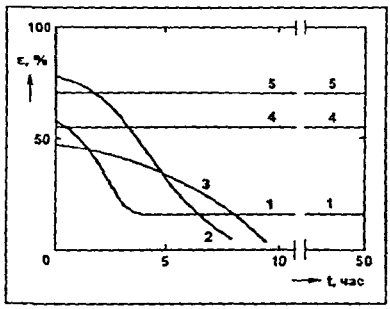


Рис.26. Зависимость относительного удлинения при разрыве термохемостойкой ЭФВ-продукции от времени обработки водяным паром при 3 атм и 125 °С (1 - ФПАН-10, 2 - ФПАР-15, 3 - ФПИД-15, 4 - ФПАД-15, 5 - ФПФС-15.

дяного пара с давлением 3 атм и температурой 125 °С. Видно, что у стойких к термогидролизу материалов из политрифторстирола и полиарилида L_p и ε_p сохраняют постоянство в течение 50 часов, в то время как у нестойких - из полиакрилонитрила, полиарилата и полиимида, обе они за 10 часов сильно уменьшаются.

Ионизирующее излучение действует на прочностные характеристики так же, как и агрессивная среда, приводя в конечном счете к химической деструкции волокнообразующего полимера и непрерывному уменьшению L_p и ε_p. Значения поглощенных доз для облученной в вакууме различной ЭФВ-продукции, при которых ее разрывная длина уменьшается в 2 раза, приведены в табл.4. Наименее устойчивыми к ионизирующему излучению оказались материалы ФП из диацетата целлюлозы, более устойчивыми - из полимеров винилового ряда, среди которых наиболее стойкими - из полистирола и из карбо- и гетероциклических полимеров. Еще более стойкими оказались материалы "СУПЕРПОР" на основе зашитого резита, а также ФП из сшивающихся под действием ионизирующего излучения фторопластов. Рекордно

Табл.4. Влияние ионизирующего излучения на механические свойства ЭФВ-продукции.

Материал	Исх. Разр. длина, км	Исх.Отн. удлинен. при разрыве, %	Поглощенная доза гамма-излучения в вакууме, снижающая разрывную длину в два раза, Мрад
ФПП-15-1,5, ФПП-20С	0,3	70	0,6
ФПП-70-0,5, ФПП-70-0,2	0,2	100	0,7
ФПП-3/20-3,0	0,4	40	0,6
ФПП-Д-4	1,6	25	0,7
ФПС-15-1,5	0,1	20	1,6
ФПМНС-15-1,5	0,2	50	1,4
ФПМНС-70-0,5	0,2	60	1,7
ФПМ-15-1,5	0,3	70	0,8
ФПА-15-2,0	0,3	70	0,2
ФПАН-10-3,0	0,4	60	0,6
ФПАР-15-1,5	0,3	80	0,8
ФПФС-15-1,5	0,2	70	0,9
ФПФ26-10-3,0	0,6	400	1,9
ФПФ4226-10-3,0	0,14	1200	2,5
ФПАД-15-1,5	0,4	60	1,2
ФПИД-15-1,5	0,3	50	0,8
С-10, С-11, С-13, С-14	0,5	40	0,9
С-20, С-21	1,5	30	1,7
С-30, С-31	2,5	5,0	> 10

стойкими оказались карбонизованные материалы "СУПЕРПОР" из графита. Нагрев и химически реакционноспособная среда как правило увеличивают скорость деструкции полимера и потери прочности. В табл.5 в качестве примера такого влияния среды приведены исходные значения величин L_p и ε_p для материалов из радиационно-сшивающихся фторированных полимеров и изменение этих величин при воздействии различных доз ионизирующего излучения в атмосферном воздухе и в инертной среде аргона.

Влияние температуры, агрессивной среды и ионизирующего излучения на фильтрующие свойства ЭФВ-продукции обусловлено изменениями ее микроструктуры. Гидродинамическое сопротивление потоку газа при этом в зависимости от характера такого воздействия может как расти, так и падать, но коэффициент фильтрации аэрозолей почти всегда только уменьшается. Например, зависимость сопротивления от температуры материалов ФП из полиарилата и политрифторстирола, как показано на рис.27, имеет положительный гистерезис, обусловленный усадкой волокон и повышением их плотности упаковки, а у материалов на

Табл.5 Влияние гамма-излучения на степень сшивки a, разрывную длину L_p и относительное удлинение при разрыве ε_p волокнистых материалов ФПФ26-10-3,0 и ФПФ4226 в среде воздуха и аргона

Материал	Параметр	До облучения	Среда и поглощенная доза				
			Воздух		Аргон		
			Доза, Мрад				
			0,1	0,2	0,1	0,3	0,5
ФПФ26-15-3,0	a, %	-	-	-	50	85	93
	L_p, км	0,57	<0,05	<0,05	0,37	0,47	0,46
	ε_p, %	400	<50	<50	370	300	180
ФПФ4226-10-3,0	a, %	-	-	-	51	84	93
	L_p, км	0,14	<0,05	<0,05	0,08	0,1	0,09
	ε_p, %	1200	<50	<50	1070	870	780

основе фенолформальдегидной смолы и поливинилбутираля - отрицательный, обусловленный подплавлением наиболее тонких волокон при практически неизменной плотности упаковки слоя и повышением неоднородности его микроструктуры. Как следует из

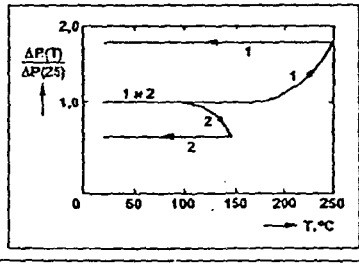


Рис.27. Зависимости относительного гидродинамического сопротивления волокнистых материалов от температуры: 1 - ФПАР-15-1,5, 2 - С-10.

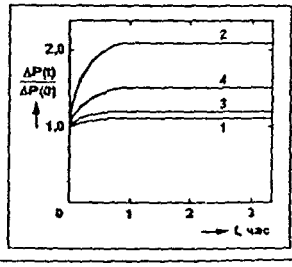


Рис.28. Зависимости относительного гидродинамического сопротивления волокнистых материалов от продолжительности изотермического нагрева: а) ФПАР-15-1,5 (1 - 100 °С, 2 - 250 °С); б) ФПФС-15-1,5 (3 - 100 °С, 4 - 180 °С).

графиков на рис.28, при температурах прокачиваемого воздуха ниже температур плавления даже при заметной потере волокнами прочности необратимые изменения микроструктуры и гидродинамического сопротивления ЭФВ-продукции носят ограниченный характер и не развиваются во времени. Подобным образом ведет себя и коэффициент фильтрации аэрозолей. Проницаемость их при этом может вести себя по разному - уменьшаться или расти в зависимости от характера изменений микроструктуры слоя. Такая же картина ограниченных необратимых изменений его микроструктуры и фильтрующих свойств имеет место при воздействии агрессивной среды или при одновременном воздействии последней и температуры. В целом из-за сложности и многофакторности явления указать заранее пределы, при которых подобные ограниченные изменения микроструктуры волокнистого слоя и его фильтрующих свойств переходят в неограниченные невозможно. Поэтому при разработке новых термохемостойких материалов для улавливания аэрозолей приемлемые для конкретных практических условий их применения допустимые уровни влияния неразрушающего характера среды и температуры на механические, структурные и фильтрующие свойства ЭФВ-продукции достоверно можно было определить только в процессе их пробной эксплуатации.

Все это в полной мере относится и к случаю фильтрации жидкостей. В этом случае волокнистые материалы ФП обычно выполняют функцию увеличения временного ресурса очистных устройств. Это связано с вероятностым характером процесса фильтрации и сравнительно низкими значениями коэффициентов захвата волокнами гидрозольных частиц микронных и субмикронных размеров, обусловленного единственным для них механизмом - зацеплением. В результате при обычной для ЭФВ-продукции плотности упаковки не более 10% гидрозольные частицы проникают в глубину волокнистого слоя, а его проницаемость по частицам размером менее 1 мкм, заведомо меньшим, чем расстояние между волокнами, достигает нескольких процентов и более, что не отвечает требованиям высокоэффективной очистки. Подпрессовка, хотя и уменьшает размеры пор и проницаемость волокнистого слоя все более мелкими частицами, но одновременно увеличивает его гидродинамическое сопротивление и в результате не обеспечивает ему какого-либо преимущества перед обычно используемыми для высокоэффективной очистки жидкостей мембранными и нуклепорными фильтрами. Однако сочетание последних с ЭФВ-продукцией приводит к положительному эффекту - повышению емкости такого двухслойного фильтра и к увеличению его временного ресурса. Здесь ЭФВ-продукция играет роль предварительного фильтра, накапливающего основную часть осадка в своем объеме, а мембранный или нуклепорный фильтры - роль высокоэффективного финишного, задерживающего все частицы крупнее его пор, в своем лобовом слое. Возможен

и реализованный в данной работе промежуточный случай, когда волокнистый слой ЭФВ-продукции состоит из волокон разного диаметра, а доля более тонких увеличивается по его глубине. В таком композите тонкие волокна увеличивают долю мелких пор, снижают общую проницаемость и повышают тонкость филь-

Табл. 6. Характеристики материалов, используемых для фильтрации жидкостей

Наименование	Размер пор, мкм		Тонкость фильтрации, мкм	Производ. при давл. 0,2 ати, см/мин	Литература
	Максим.	Средний			
Волокнистые материалы ФП					
ФПП-70-0,5	17	7,8	9 - 12		
ФПП-15-1,5	7,8	3,7	3 - 7	39	
ФПП-Д-4	12	3,8	7 - 9	45	[60]
ФПП-3/20-3,0	3,3	0,9	1,5	28	
ФПСКФ26-15-24	1,8	0,5	0,5	14	
ФПФ26-15-10	2,3	0,5	0,6	30	[14,
ФПФ26-4	1,0	-	0,4	4	с.146]
ФПФ26-2	0,6	-	0,35-0,21	2,5	
Зарубежные мембранные фильтры					
Pall NX-0,45	3,7	0,7	1,5-2,0	6,2	[62]
Pall NR-0,2	0,5	-	0,2	3,0	[62]
Millipore HA-0,45	0.67	0,28	0,45	5,5	[63],
Millipore GS-0,22	0,48	-	0,22	2,8	[64]
Gelman TCM-1200	2,0	0,92	1,2	30	[65]
Gelman TCM-200	0,45	-	0,2	2,3	[65]
Отечественные мембранные фильтры					
МФА-МА N1	0,48	-	0,22	0,4	
МФА МА N2	0,43	-	0,22	0,9	
МФА МА N4	0,52	-	0,22	2,7	[66]
МФА МА N5	0,48	-	0,22	5,4	
МФА МА N10	0,64	0,27	0,5	16	
МФЦ N2	0,6	0,27	0,5	4,1	
ПХВ-0,5	0,5	-	0,25	12	
ПХВ-0,25	0,25	-	0,2	3,5	[61]
МФФ-2	0,25	-	0,2	0,9	

трации, а толстые - обеспечивают прочность и сохранность структуры. Иллюстрацией вышеизложенному являются представленные в табл.6, 7 и на рис.29 сравнительные характеристики различных используемых для фильтрации жидкостей волокнистых материалов ФП, в том числе новых композитов с повышенной гидроустойчивостью, разработанных с участием автора, и мембранных фильтров отечественного и зарубежного производства.

Табл. 7. Эффективность улавливания частиц волокнистыми материалами ФП при фильтрации воды [61]

Наименование	Диаметр волокон, мкм	Доля улавливаемых частиц разл.р-ров в мкм					
		0,5-0,6	0,8-1	1,2-1,5	2,5-3	3-4	4-5
ФПП-Д	Смесь 1,5 и 6	80,0	82,1	83,4	86,0	90,0	90,0
ФПП-Ж-5	Смесь 1 и 5	93,4	93,8	97,0	97,3	97,1	97,0
ФПП-Ж-1	Смесь 0,5, 1,5 и 5	99,0	99,2	99,5	99,6	100	100
ФПП-Ж-1*		99,5	99,2	99,8	100	100	100
ЛФС-2	Посл. 0,5 и 5	98,5	97,8	98,0	97,5	96,0	96,0

* - использовали 3 слоя материала

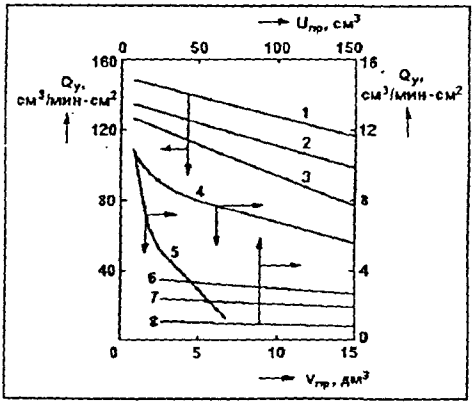


Рис.29. Зависимость удельной производительности Q_y материалов ФП и мембран ПХВ-0,5 и ТСМ-200 от объема пропущенной воды $V_{пр}$, содержащей в 1 см³ 4000 частиц размером более 0,5 мкм: 1 - ФПП-Ж-5, 2 - ФПП-ЛФС-2, 3 - ФПП-Ж-1, 4 - ФПФ26-15-10. 5 - ПХВ-0,5, 6 - ТСМ-200, 7 - ФПП-Ж-1 и ПХВ-0,5, 8 - ФПФ26-15-10 и ТСМ-200.

Полученные в работе теоретические и экспериментальные результаты явились основой для развития сырьевой базы ЭФВ-технологии, освоения волокнистой продукции с улучшенными и новыми функциональными и повышенными эксплуатационными свойствами и расширения сфер ее применения. Первыми здесь являются материалы ФП на основе термо-, хемо- и радиационностойких полимеров, вторыми - стойкие к расклинивающему

воздействию жидкостей проклеенные композиты на основе перхлорвиниловой смолы и третьими - композиты на основе перхлорвинила и полистирола. Перечень этих материалов, условия их эксплуатации и области применения указаны в табл.8.

Табл.8. Условия и области применения новых материалов ФП

Марка	Основа	Услов.экспл.		Область применения
		Т,°С	Среда	
ФПФС ФППС ФПАД*	Политрифторстирол Полисульфон Полиарилид	150 120 200	Вод.пар	Стерил. фильтры бактер. очист.воздуха в пищевой, мед.и микробиол.пром-ти
ФПАР ФПАД*	Полиарилат Полиарилид	250 400	Воз-дух	Защита от аэрозолей на АЭС и в хим.произв-вах
ФПФ*	Фторопласт-42	нор,	Жидкая	Фильт.агр.ж-тей и масел
ФПП-Ж	Перхлорвинил			Фильт.парф.,инъекц.ж-тей
ФПП-Р	Перхлорвинил	нор.	Вохдух	Инд.защ.органов дыхания
ФПС	Сополимер МСН	нор.	Воздух	Защита от аэрозолей,ЧИПы

Примечание: Продукция, отмеченная звездочкой выпускалась по спецзаказам, вся остальная - серийно.

7. Проблема выбора сырья

Выбор оптимальных исходных систем полимер-растворитель-добавка является решающим моментом, определяющим принципиальную возможность осуществления, технико-экономический уровень, заданные функциональные и эксплуатационные свойства продукции и степень производственной и экологической безопасности ЭФВ-технологии. Полученные в работе теоретические и экспериментальные результаты исследования механизмов электроформования и основанный на них опыт разработки способов получения новых материалов ФП позволяют сформулировать основные и дополнительные критерии выбора главного компонента этих систем - волокнообразующего полимера и указать перспективные способы его переработки в желаемую продукцию. Основными критериями является их безусловная растворимость, прядомость, как способность его раствора преодолевать характерные для ЭФВ-процесса жесткие условия деформации, и способность обеспечить достаточную прочность волокон, требования к

которой не столь высоки, как для текстильных. Дополнительные критерии определяют желаемые свойства продукции, например термохемостойкость, адсорбционную и сольватирующую способность, биологическую активность и др. В табл.9 дана оценка влияния на эти критерии различных свойств макромолекул волокнообразующих полимеров, откуда следует, что их оптималь-

Табл.9. Влияние свойств макромолекул на критерии выбора волокнообразующего полимера

Критерий	Форма	Гибк. мол. цепи	Неодн. состав цепи	Боков. функц. группы	Попе-речн. связи	Моле-кул. масса	Уш.спектр или смесь полимеров
Основные							
Растворимость	лин.	+	+	+	-	-	-
Прядомость	лин.	+	-	+/-	-	+	+
Прочн.волокон	асим.	-	-	+/-	+	+/-	+/-
Дополнительные							
ТХ-стойкость	асим.	-	+	+/-	+	+	+/-
Адсорбц.спос.	асим.	+/-	+	+	-	+/-	+
Биоактивность				+	-		

ный выбор представляет сложную многофакторную задачу, в которой требования к этим свойствам не только многочисленны, но и трудно совместимы, а то и прямо противоположны. Так факторы, обеспечивающие полимеру термохемостойкость, ограничивают его растворимость и прядомость растворов, рыхлая структура, обуславливающая сорбционную способность, снижает прочность волокон, а наличие ряда функциональных групп, придающих им желаемые волокнообразующие и функциональные свойства, увеличивают остаточную электропроводность волокнистого слоя и нарушают процесс его формирования на осадительном электроде. Поэтому выбор волокнообразующего полимера представляет собой, как правило, маловероятный компромисс между оптимальными условиями ЭФВ-процесса и желаемыми свойствами его продукции.

Выбор исходных полимеров для ЭФВ-процесса существенно облегчается, если желаемые свойства его продукции, например термохемостойкость, достигается в результате дополнительной технологической операции физико-химического модифицирования. В работе было опробовано три способа такого модифицирования. В первом из них в качестве исходного выбирался растворимый форполимер, который после ЭФВ-переработки в волокнистый материал подвергался карбо- или гетероциклизации основной и

боковой цепей, в результате чего волокна теряли растворимость и приобретали термохемостойкость. Во втором способе исходным был растворимый полимер, способный к образованию поперечных связей, а полученный из него волокнистый материал нагревался, облучался или выдерживался в присутствии сшивающих агентов. В третьем способе в качестве прядильного раствора использовалась коллоидная система из нерастворимого термохемостойкого и растворимого термодеструктирующего волокнообразующего полимера, который затем при нагревании волокон разлагался, а термостойкий спекался.

Критерии выбора растворителей носят подчиненный характер и определяются основной частью табл.9, кроме двух независимых - воспламеняемости и токсичности, не влияющих непосредственно на ЭФВ-процесс, но определяющих при его использовании в промышленном масштабе характер технологического и вспомогательного оборудования, а также уровень профессиональной и экологической опасности производства.

Результатом использования этих критериев выбора сырья явились не только завершенные разработки указанных в табл.8 новых промышленных марок материалов ФП, но и успешное опробование в ЭФВ-процессе ряда перспективных полимеров - поликарбоната, полиэтиленоксида, поливинилпирролидона, сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом, поливинилового спирта, поливинилацетата, поливинилбутираля и фенолформальдегидных смол, обеспечивающих материалам ФП новые функциональные и улучшенные эксплуатационные свойства. Соответственно расширен и набор более технологичных, таких как циклогексанон, хлористый метилен, диметилформамид, диметилсульфоксид, и менее токсичных, таких как этилацетат, ацетон, метилэтилкетон,вода и ее смеси с этанолом.

Хотя расширение сырьевой базы ЭФВ-технологии, оптимальный выбор для нее исходных систем полимер-растворитель и разработка на этой основе новых видов волокнистых материалов ФП является чисто практическим делом, но как всякая успешная технологическая практика она питается и управляется положительной обратной связью со своей фундаментальной научной базой. Очевидно, что связь эта в значительной степени осуществляется через макромолекулярный фактор, умение управлять которым является залогом дальнейшего успешного развития этой уникальной наукоемкой технологии.

ВЫВОДЫ

1. Развиты представления о механизмах основных стадий процесса электроформования волокнистых структур (ЭФВ-процесса) и управляющих ими законах.

2. Обнаружено, что процесс формирования из слабопроводящих полимерных растворов жидких нитей под действием элект-

рической пондеромоторной силы состоит из двух взаимосвязанных этапов - ускорения первичной материнской струи, сопровождающегося натеканием в нее униполярного заряда, вызывающего нарастание в ней поперечной неустойчивости, и обусловленного этим многократного последовательного попарного расщепления ее вдоль оси на множество дочерних. Показано, что:

- при двухэтапном характере формирования жидких нитей не возникают известные для ЭФВ-процесса парадоксы сверхзвуковых скоростей волокнообразования и преобладания кинетической энергии первичной струи над реально подводимой;

- экспоненциальный и многомодовый характер спектра диаметров волокон получаемых в ЭФВ-процессе материалов ФП является следствием конкуренции происходящих одновременно расщепления и отверждения жидких нитей и может предсказуемо управляться поверхностным натяжением и электропроводностью прядильного раствора и летучестью растворителя.

3. На основе теоретических электрогидро- и электрогазодинамических теоретических моделей и экспериментально:

- установлено существенное влияние униполярного заряда жидких нитей, образующихся их них волокон и сопровождающих воздушных ионов на структуру электрического поля в пространстве между электродами и на начальное напряжение между ними, обеспечивающее стабильный стационарный ЭФВ-процесс;

- оценены скорости дрейфа жидких нитей и вклад униполярного коронного разряда в электрический ток ЭФВ-процесса;

- рассчитана и подтверждена вольтамперная характеристика ЭФВ-процесса.

4. Теоретически и экспериментально исследована разрядка формируемого на осадительном электроде волокнистого слоя и показано, что:

- для обеспечения стабильности ЭФВ-процесса, а также макро- и микрооднородности его волокнистой продукции предпочтительным является газоразрядный искровой механизм, осуществляемый множеством случайных по площади и времени электронных лавин;

- изменения во времени частоты и мощности электронных лавин и их нарастающей способности к образованию в волокнистом слое структурных дефектов имеют взаимно противоположный экстремальный характер.

5. На основе экспериментальных исследований реологических свойств исходных систем полимер-растворитель, режимов их деформации, физико-химических характеристик ЭФВ-продукции и интерпретации полученных результатов с позиций современых теорий растворов макромолекул и электрогидродинамики свободных струй капельной вязкой слабопроводящей жидкости выявлена роль в ЭФВ-процессе "макромолекулярного фактора" (ММФ), выражающего причинную связь между, с одной стороны, природой растворенных макромолекул - их строением, свойствами основ-

ной макромолекулярной цепи и боковых групп, и их способностью к образованию при взаимодействии с молекулами растворителей обратимо реагирующих на деформацию молекулярно, надмолекулярно и межмолекулярно структурированных растворов - и, с другой стороны, способностью последних образовывать в результате деформации и фазовых превращений твердые волокна и волокнистые слои с заданными структурными и физико-химическими свойствами.

6. Установлено, что на всех без исключения стадиях ЭФВ-процесса ММФ играет положительную или отрицательную, но всегда существенную, а часто и решающую роль. Показано, что:

- на подготовительной стадии ЭФВ-процесса, включающей приготовление, транспорт, фильтрацию и дозирование прядильного раствора влияние ММФ пассивное и реализуется через концентрационную, температурную и массомолекулярную зависимости его начальной вязкости, описываемые известными законами Хаггинса, Мартина, Френкеля-Эйринга и др.;

- характерные для ЭФВ-процесса времена деформации прядильного раствора на стадии образования, ускорения и расщепления его первичной струи соизмеримы с временами релаксации обусловленных ММФ его особых реологических свойств. Это активизирует переход раствора в упругое или высокоэластическое состояние, при котором течение в нем подавляется, но одновременно нарастает способность к обратимым деформациям, понижающим пик напряжения и предотвращающим обрыв струи;

- в качестве эффективного демпфера деформации и гаранта устойчивости первичной струи выступает расширенный спектр молекулярных масс полимера или совместимая добавка другого полимера, растягивающие переход раствора из текучего в высокоэластичное состояние на более широкий интервал скоростей деформации, оставляющие его низкомолекулярную компоненту в текучем состоянии и замедляющие потерю в нем текучести;

- упругость и высокоэластичность, активируемые в прядильном растворе повышением скорости его деформации при отрыве капель, существенно понижают напряженность электрического поля на дозирующем сопле, при которой капельное течение из него переходит в стационарную струю;

- аномалия вязкости, упругость и высокоэластичность прядильного раствора влияет на конечный диаметр первичной струи, а, следовательно, и на верхнюю границу спектра диаметров продуцируемых волокон и форму их поперечного сечения;

- имеются косвенные доказательства и аналогии существенного влияния ориентационных эффектов макромолекулярной природы на расщепление первичной струи и скорость волокнообразования;

- определяемые сольватирующей способностью и влагоемкостью макромолекул остаточная и приобретаемая во влажной атмосфере электропроводность волокон существенно влияет на

режим формирования волокнистого слоя, его микроструктуру и функционально полезный остаточный электрический заряд.

7. На основе результатов изучения основных механизмов ЭФВ-процесса, реологических свойств различных систем полимер-растворитель-добавка, опробования перспективных волокнообразующих полимеров и более технологичных растворителей и подробного исследования функциональных и эксплуатационных свойств полученной из них опытной ЭФВ-продукции:

- предложены критерии выбора этих компонентов в качестве исходного сырья и рекомендован ряд перспективных способов его переработки в волокнистую продукцию с заданными функциональными и эксплуатационными свойствами (главными критериями здесь является их безусловная растворимость волокнообразующего полимера и способность его раствора преодолевать характерные для ЭФВ-процесса весьма жесткие условия деформации);

- разработаны способы и промышленная технология получения десяти новых марок волокнистых материалов ФП - шести термохемостойких из *политрифторстирола*, *полисульфона*, полиарилата, полиарилида и фторированого полимера Ф-42, двух гидростойких из перхлорвинила (Ж-1 и Ж-5), двух респираторных композитов из перхлорвинила и полистирола и определены конкретные сферы и эффективность их практического применения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

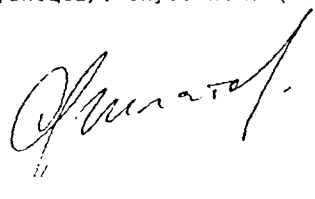
1. В.Н.Кириченко, В.А.Рыкунов и др., Докл. АН СССР, (1990), т.315, N5, с.1065-1071.
2. В.Н.Кириченко, А.Д.Михайлова, В.Н.Полевов, И.В.Петрянов-Соколов, Докл. АН СССР, (1988), т.302,N2, с.284-287.
3. П.А.Коузов. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, (1974), с.49-54.
4. Б.И. Огородников. Сопротивление фильтров на больших высотах. В сб.: Труды Института прикладной геофизики. М.: Гидрометеоиздат, (1976), в.21, с.14-21.
5. И.П.Верещагин, В.И.Левитов, Г.З.Мирзабекян, М.М.Пашин. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, (1974), с.52-59,86-96.
6. H.A.Oberbeck. Crelles Jorn. (1976), v.81, p.79.
7. В.Н.Кириченко, А.Д.Шепелев, В.И.Полевов и др. Докл. АН СССР, (1990), т.315, N4,с.819-823.
8. А.Энгель. Ионизованные газы. М.: ГИФМЛ, (1959), с.179-210.
9. А.С.Лодж. Эластичные жидкости. М.: Наука, (1969), с.324.
10. В.Н.Кириченко, Н.Н.Супрун, И.В.Петрянов-Соколов. Докл.АН СССР, (1987), т.295, N2, с.308-311.

ПУБЛИКАЦИИ, АВТОРСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА И ПАТЕНТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ю.Н.Филатов. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Монография. М.: Нефть и газ, (1997). 297с.
2. Ю.Н.Филатов, Н.Н.Максименко, С.А.Джарылгасов, В.Н.Давыдов, В.В. Буянов. Исследование эксплуатационных и защитных свойств фильтрующих материалов ФП из термостойких полимеров. Микробиолог. промышленность. (1979), в.5, с.30.
3. З.С.Развоженская, Г.Р.Нариньянц, С.А.Николаева, Ю.Н.Филатов. Подбор фильтрующих материалов для стерилизации воздуха при асептическом консервировании. Консервная и овощесушильная промышленность. (1981), N1, с.22.
4. Л.К.Богуш, О.А.Уварова, Ю.Н.Филатов и др. Применение стерильного горячего воздуха для остановки капиллярного паренхиматозного кровотечения. Грудная хирургия. (1982), N1, с.60-63.
5. Г.Л.Мотина, И.А.Казакова, Ю.Н.Филатов, И.В.Петрянов. Термостойкие фильтрующие материалы ФП для стерилизации воздуха. Химико-фармацевтический журнал.(1983),N4,с.470-475.
6. И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов, А.Д.Шепелев, В.А.Рыкунов, М.С. Якушкин. Фильтрующие материалы ФП для стерилизации воздуха. Техника чистых помещений (ГДР). (1984), N1, с.68-73.
7. Н.Н.Лукьянова, А.А.Ясминов, Ю.Н.Филатов,В.Ф.Володин. Тонковолокнистые фильтрующие материалы в технологии микрофильтрации особо чистых веществ. Высокочистые вещества, (1989), N2, с.141-146.
8. Ю.Н.Филатов, В.И.Козлов, И.В.Петрянов. Улавливание бактериальных аэрозолей волокнистыми фильтрующими материалами типа ФП. Сб. Материалы физико-химической, промышленной и приборной секции 3-ей Всесоюзной конференции по аэрозолям (г.Ереван). М.: Наука. (1977), с.120,121.
9. И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов, Б.Ф.Садовский. Исследование эксплуатационных и защитных свойств фильтрующего материала ФПФС по биологическому аэрозолю. Сб. Материалы Всесоюзного совещания "Обеспечение стерильности процесса биосинтеза и получение стерильных лекарственных препаратов", (г.Пенза). М.: ЦБНТИ Минмедпрома. (1978), с.25-30.
10. Ю.Н.Филатов. Улавливание бактериальных аэрозолей волокнистыми фильтрующими материалами типа ФП. Сб.Конференция молодых ученых по проб. физ. хим. (Москва).(1978),с.129.
11. И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов, Б.Ф.Садовский, Г.А.Черняева. Новые фильтрующие материалы ФП. Электрономикроскопические исследования. Сб. Всесоюзная конференция по защите воздушного бассейна от загрязнений.(Москва).(1981),с.121.
12. И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов, М.С.Якушкин, А.Д.Шепелев, В.А.Рыкунов. Новый высокоэффективный термохемостойкий

фильтрующий материал ФП. Сб. 4-я Всесоюзная конференция по аэрозолям. (г.Ереван). (1982), с.218-221.

13. Л.К.Богуш, Д.С.Исаев, Ю.Н.Филатов и др. Новый способ гомеостаза с помощью аэротермокоагуляции в клинике легочной хирургии. Сб.Второй съезд фтизиаторов Казахской ССР. (г.Алма-Ата): КНИИ туберкулеза. (1982), с.239-241.
14. А.А.Захарьян, Ю.Н.Филатов. Исследование влияния механических свойств ультратонких полимерных волокон на механические свойства нетканых материалов ФП. Сб. 9-я конференция молодых ученых в области химии высокомолекулярных соединений. (г.Уфа). (1983), с.19
15. И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов, А.Д.Шепелев, М.С.Якушкин, В.А.Рыкунов. Фильтрующие материалы ФП для контроля микроорганизмов и стерилизации воздуха. Сб. 2-я Международная конференция по чистым объемам. (г.Дрезден, ГДР). (1983), с.19-20.
16. Ю.Н.Филатов, В.А.Рыкунов. Исследование реологических свойств растворов термостойких волокнообразующих полимеров. Сб. 22-я Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям. (г.Алма-Ата). (1985), с.42.
17. Ю.Н.Филатов, А.Д.Шепелев, Б.Ф.Садовский, И.В.Петрянов. Новые высокопроизводительные фильтрующие материалы для тонкой очистки агрессивных жидкостей. Сб. Тезисы докладов 7-ой Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ. (г.Горький). ГГУ им.М.И. Лобачевского. (1985). Часть 1, с.17-19.
18. Ю.Н.Филатов, Ю.С.Жуланов и др. Фильтры абсолютной очистки газов на основе полимерных волокнистых материалов. Сб. 18-й Международный конгресс ГКХ. (г.Белград, СФРЮ), (1987), с. 112.
19. Б.Ф.Садовский, А.Д.Шепелев, В.А.Рыкунов, Ю.Н.Филатов. Аналитические и фильтрующие волокнистые материалы ФП. Новые разработки. Сб. 15-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Обнинский симпозиум "Радиологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства. (г.Обнинск), (1993), с.306.
20. Ю.Н.Филатов, В.Ф.Володин, А.Д.Шепелев, В.А.Рыкунов. Термохемостойкие тонковолокнистые фильтрующие материалы типа ФП. Сб. международный симпозиум "Фильтровальные нетканые материалы". (г.Серпухов), (1993), с.102-104.
21. Ю.Н.Филатов, А.Г.Белонин. Новый высокоэффективный респиратор типа "Лепесток". Сб. Международный аэрозольный симпозиум. (Москва). Русское аэроз. общ-во. (1994),с.66.
22. Ю.Н.Филатов, А.Д.Шепелев, В.А.Рыкунов. Термостойкие тонковолокнистые фильтрующие материалы типа ФП. Сб. Международный аэрозольный симпозиум. (Москва). Русское аэроз. общ-во. (1994)6 с.68.

23. А.с. СССР, N681606. Фильтрующий материал. /И.В.Петрянов, А.Н.Праведников, В.И.Козлов, Ю.Н.Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1979).
24. А.с. СССР, N768819. Фильтрующий элемент. /Б.Ф.Шибряев, О.П.Горин,А.В.Кривошей,Г.Л.Мотина, Ю.Н.Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1980).
25. А.с. СССР, N912148. Способ остановки капиллярного парахиматозного кровотечения. /Л.К.Богуш, И.В.Петрянов, Д.Н. Исаев, В.И.Падеев, Ю.Н.Филатов/. Без пр.опуб. в отк. печати. (1981).
26. А.с. СССР, N169713. Способ получения нетканого тонковолокнистого материала в электростатическом поле. /И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов, В.Н.Кириченко, Ф.П.Шумейко и др./. Без пр. опубл. в отк. печати. (1982).
27. А.с. СССР, N1011193. Фильтр тонкой очистки воздуха. /Я.Б.Финкин, А.Л. Бельферман, П.М.Паздерский, Б.Ф.Садовский, Ю.Н.Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1983).
28. А.с. СССР, N1163511. Состав для получения фильтрующего материала. /В.А.Рыкунов, С.П.Прибытков, И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1984).
29. А.с. СССР, N214449. Способ получения фильтрующего материала. /А.А.Захарьян, Ю.М.Малинский, С.П.Прибытков, Ю.Н. Филатов и др./. Без пр. опуб. в отк. печати. (1985).
30. А.с. СССР, N214450. Способ получения фильтрующего материала. /Ю.Н.Филатов, И.В.Петрянов, С.П.Прибытков, В.А. Рыкунов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1985).
31. А.с. СССР, N214451. Способ получения фильтрующего материала. /Ю.Н.Филатов, И.В.Петрянов, Ю.К.Тетенов, С.Г.Демушкин и др./. Без пр. опуб. в отк. печати. (1985).
32. А.с. СССР, N217939. Способ получения фильтрующего материала. /Ю.Н.Филатов, С.Р.Рафиков, С.Н.Салазкин, М.Г.Золотухин и др./. Без пр. опуб. в отк. печати. (1985).
33. А.с. СССР, N221763. Способ получения фильтрующего материала. /И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов, А.Д.Шепелев, М.С.Якушкин, Б.Ф.Садовский/. Без пр.опуб. в отк.печати. (1985).
34. А.с. СССР, N224448. Способ получения фильтрующего материала. /Ю.Н.Филатов, А.Д.Шепелев, В.А.Рыкунов, И.В.Петрянов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1985).
35. А.с. СССР, N1162089. Способ очистки газов от рутения. /Б.Ф.Садовский, Л.Н..Шмелев, А.Д.Шепелев, Ю.Н.Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1985).
36. А.с. СССР, N1163512. Способ получения фильтрующего материала. /А.А.Захарьян, Ю.М.Малинский, С.Г.Демушкин, Ю.Н. Филатов. Без пр. опуб. в отк. печати. (1985).
37. А.с. СССР, N1276357. Индикатор для анализа содержания белка. /А.А.Одноралов, А.Д.Шепелев,И.В.Петрянов, Ю.Н.Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1985).

38. А.с. СССР, N1352697. Установка для получения бактериальной воздушной среды. /А.Л.Бельферман, Я.Н.Финкин, Ю.Н. Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1987).
39. А.с. СССР, N1354474. Фильтрующий материал для очистки спиртовых растворов душистых веществ. /Ю.Н.Филатов, Н.Н. Лукьянова, Т.Ф.Гаврилова/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1987).
40. А.с. СССР, N254855. Способ получения фильтрующего материала. /Ф.П.Шумейко, А.Г.Белонин, Ю.Н.Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1987).
41. А.с. СССР, N1444995. Фильтрующий материал для очистки фосфорной кислоты. /В.Ф.Володин, Ю.Н.Филатов, А.Д.Шепелев/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1988).
42. А.с. СССР, N1476783. Способ очистки фосфорной кислоты. /В.Ф.Володин, Ю.Н.Филатов, А.А.Ясминов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1989).
43. А.с. СССР, N1494288. Многослойный фильтрующий мембранный материал для очистки жидкостей. /А.А.Ясминов, В.Ф.Володин, Ю.Н.Филатов/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1989).
44. А.с. СССР, N288672. Фильтрующий материал. /Ю.Н.Филатов, М.С.Якушкин, С.П.Прибытков/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1989).
45. А.с. СССР, N1536555. Состав для получения фильтрующего материала. /Ю.Н.Филатов, М.С.Якушкин, А.А.Захарьян/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1989).
46. А.с. СССР, N1655899. Способ очистки хлористого водорода. /Ю.Н.Филатов, Е.В.Атаманюк, А.Д.Шепелев/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1991).
47. А.с. СССР, N1664378. Способ осушки хлористого водорода. /Ю.Н.Филатов, Е.В.Атаманюк, А.Д.Шепелев/. Без пр. опуб. в отк. печати. (1991).
48. Патент РФ N 2005533. Сорбционно-фильтрующий материал для очистки парфюмерных жидкостей. /Ю.Н.Филатов, В.Ф.Володин, В.Н.Макшанов/. Опуб. Б.И.(1994), N1.
49. Патент РФ N 2042393. Способ получения фильтрующего материала для респираторов. /Ю.Н.Филатов,В.И.Антонов,А.Г.Белонин, А.П.Кривощеков, С.П.Прибытков/. Опуб. Б.И.(1995), N24.
50. Патент РФ, N2042394. Фильтрующий материал для респираторов и респиратор. /И.В.Петрянов-Соколов, П.И.Басманов, Ю.Н.Филатов/. Опуб. Б.И. (1995), N22.
51. Патент РФ N2055632. Сорбционно-фильтрующий материал для бактериальных фильтров и способ его получения. /Ю.Н.Филатов, А.А.Кузнецов/. Опуб. Б.И. (1996). N7.