

УДК 677.4

П. В. Чвиров, ассистент (МГУП); **Т. В. Пырх**, инженер (ОАО «Могилевхимволокно»);
А. А. Рыбаков, главный инженер (ОАО «Могилевхимволокно»);
Л. А. Щербина, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (МГУП);
И. А. Будкуте, кандидат технических наук, доцент (МГУП)

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПО «МОКРОМУ» МЕТОДУ

Изучена возможность получения волокнистых материалов специального назначения из полимеров на основе молочной кислоты. Рассмотрены преимущества «мокрого» метода формирования полилактидных (PLA) волокон. В результате проведенной работы методом турбидиметрического титрования определены «числа осаждения» в системе «PLA – растворитель – осадитель». Показано, что характер фазового распада определяется выбором осадителя и растворителя. На стендовой прядильной установке исследован процесс получения PLA волокон из прядильных растворов на основе органических растворителей. Установлена возможность получения PLA волокон по «мокрому» способу при использовании в качестве растворителей хлороформа и диоксана, а в качестве осадителей – спиртов и воды. Определены условия формирования PLA волокна. Получено PLA гель-волокно, пригодное для инклюзионной модификации различными биологически активными соединениями. Готовое волокно характеризуется прочностью 14 сН/текс и разрывным удлинением 33%.

Possibility of reception of fibrous materials of a special purpose from polymers on the basis of milk acid is studied. Advantages of a “wet” method of formation poly lactide (PLA) fibers are considered. As a result of the made work by a turbidimetrical titration method “sedimentation numbers” in system “PLA – solvent – precipitant” are defined. It is shown, that character of phase disintegration is defined by a precipitant and solvent choice. On testbed spinning machine process of reception of PLA fibers of spinning solutions on the basis of organic solvents is investigated. Possibility of reception of p PLA fibers on a “wet” way is positioned at use chloroform and dioxane as solvents, and alcohols and water – as precipitants. Conditions of formation of PLA fiber are defined. It is received PLA gel-fiber, suitable for including modification by various biologically active substances. The ready fiber is characterised by strength 14 cN/tex and breaking elongation of 33%.

Введение. К волокнистым материалам со специальными свойствами можно отнести изделия, которые не предназначены для традиционного применения и обладают специфическими свойствами. Сегодня такими изделиями являются нити, тканые и нетканые материалы специального применения на основе полимеров молочной кислоты, которые называют полилактидами (PLA).

Технологические процессы, связанные с производством и переработкой PLA, привлекают к себе все больше внимания. Это обусловлено тем, что для получения мономеров используется биовозобновляемое экологически безопасное сырье, а материалы на основе PLA после эксплуатации безвредны для окружающей среды. В биосфере они биодеструктируют до CO₂ и H₂O или могут быть деградированы до исходных мономеров в процессе рециклинга. Кроме того, многие свойства PLA в широких пределах регулируются путем модификации их первичной структуры.

Потребительские свойства PLA волокнистых материалов отличаются от свойств известных типов синтетических и природных волокон. Поэтому они имеют собственную потребительскую нишу и представляют зна-

чительный интерес как новый вид сырья для производства много- и монофиламентных нитей, трилобальных нитей, гофрированных и негофрированных волокон, бикомпонентных волокон, вязально-прошивных, клеевых и термоскрепляемых нетканых и тканых материалов. В медицинской практике специальные волокнистые материалы на основе сополимеров молочной кислоты могут быть использованы при культивировании клеточных тканей органов для их дальнейшей трансплантации, а также как хирургические рассасывающиеся нити.

Температура деструкции PLA превышает температуру их плавления, поэтому получение волокнистых и пленочных материалов на основе PLA, в основном, осуществляют по «расплавному» методу формирования. Тем не менее в процессе переработки из расплава эти полимеры подвергаются деполимеризации.

Растворимость PLA в известных и доступных органических растворителях позволяет также рассматривать вопрос о формировании PLA волокон и нитей по «мокрому», «сухому» и «сухо-мокрому» методам, осуществляемым при невысоких температурах. Это на много снижает вероятность деструкции PLA.

Дополнительным преимуществом реализации «мокрого» метода формования PLA волокнистых материалов является возможность осуществления их «мягкой» модификации в гелеобразном состоянии по инклюзионному методу, что позволит придавать конечному продукту уникальные свойства. Так, можно получать волокнистые материалы с пролонгированным фармакологическим действием, с бактерицидными и антисептическими свойствами и т. п. Все это позволит расширить области применения PLA волокнистых материалов.

Целью данной работы была разработка технологии получения по «мокрому» методу PLA волокна, пригодного для инклюзионной модификации фармакологическими препаратами.

PLA получали из L-молочной кислоты методом поликонденсации в течение 30 ч при температуре 160°C. Получаемый продукт растворяли в хлороформе, переосаждали и промывали в этаноле, сушили при температуре не более 50°C. Затем осуществляли процесс кристаллизации и дополиконденсации. Анализ свойств полученного PLA проводили методом капиллярной вискозиметрии его разбавленных растворов в хлороформе при температуре 25°C, а также методом дифференциально-термического анализа. Полученный продукт имел средневязкостную молекулярную массу 70 000 Да,

температуры стеклования 55–60°C, холодной кристаллизации 80–85°C, плавления 170–173°C, деструкции не менее 275°C.

При выполнении работы с целью подбора осадительных ванн для «мокрого» формования использовали метод турбидиметрического титрования 1%-ных (мас.) растворов PLA в органических растворителях осадителем [1, с. 77] с применением специально разработанной нефелометрической установки, изображенной на рис. 1.

Для этого титруемый раствор и магнитный активатор помещали в кювету 10. Кювету 10 устанавливали в ячейку фотоколориметра КФК-2, оборудованного магнитной мешалкой 17. Включали магнитную мешалку 17 и осветитель 6. Погружали капилляр титровального приспособления (состоящего из бюретки 1, перистальтического насоса 3, стеклянного капилляра 2 и соединяющих их гибкого силиконового шланга) в кювету 10 с титруемым раствором. Включали насос 3. Следя за объемом титранта, регистрировали показания на приборах 4, 5 или 15. Зная начальный объем растворителя в растворе и количество добавленного осадителя, строили график зависимости оптической плотности раствора от доли осадителя в кювете. Долю осадителя в растворе при начале увеличения оптической плотности (помутнении) принимали за число осаждения.

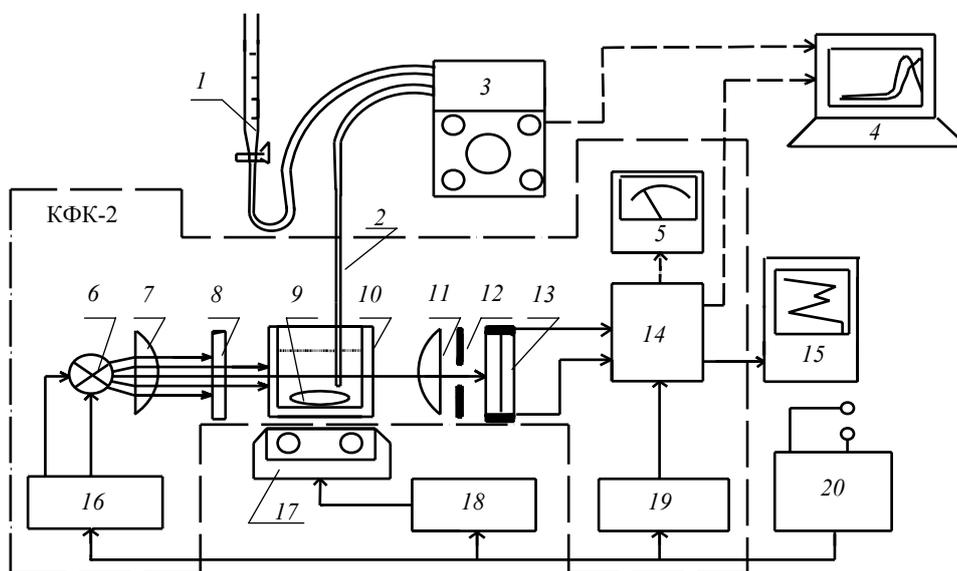


Рис. 1. Принципиальная опико-электрическая схема установки для турбидиметрического титрования:

- 1 – контрольная бюретка; 2 – стеклянный капилляр; 3 – перистальтический насос; 4 – ПК; 5 – вольтамперметр; 6 – осветитель; 7 – оптический конденсатор; 8 – светофильтр; 9 – магнитный активатор; 10 – кварцевая кювета; 11 – объектив; 12 – ограничительная диафрагма; 13 – фотоэлемент; 14 – усилитель сигнала; 15 – самописец; 16 – блок питания осветителя; 17 – магнитная мешалка; 18 – блок питания магнитной мешалки; 19 – блок питания усилителя сигнала; 20 – стабилизатор напряжения

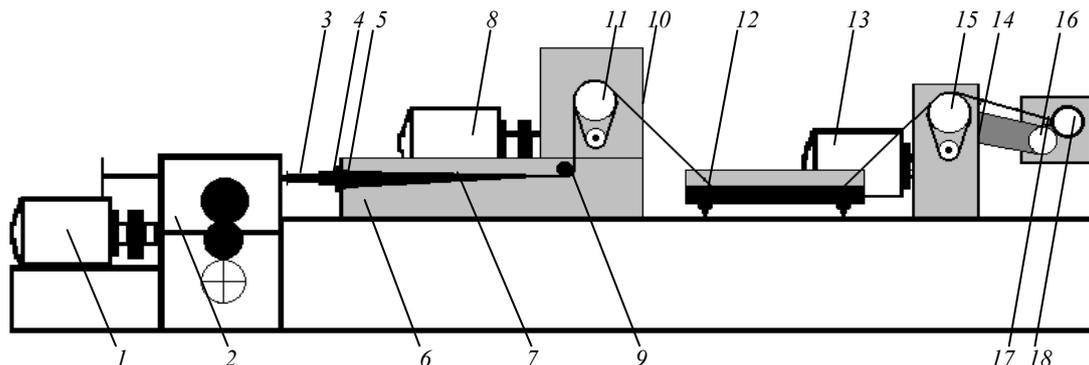


Рис. 2. Прядильная установка (МУЛ-1):

1, 8, 13 – электродвигатели 4AA500A4; 2, 10, 14 – редукторы; 3 – шток; 4 – шприц; 5 – фильера; 6 – прядильное корыто (осадительная ванна); 7 – формуемый жгутик; 9 – нитепроводник; 11, 15 – пары галет; 12 – пластификационная ванна («утюг»); 16 – фрикцион; 17 – жгутораскладчик; 18 – бобина с волокном

Прядильные растворы для исследования процесса формирования PLA волокон готовили по следующей технологии: в колбу загружали расчетное количество PLA и половину необходимого объема растворителя, принимая во внимание, что заполнение колбы не должно превышать 75% ее объема. Набухание волокнообразующего полимера проводили при непрерывном перемешивании и температуре 15–20°C. Через 12 ч в колбу вносили оставшееся количество растворителя. Растворение проводили при непрерывном перемешивании и температуре 70°C до полной гомогенизации раствора.

Исследование процесса формирования велось с помощью модернизированной стандовой прядильной установки МУЛ-1 (рис. 2).

Для этого в шприц 4, снабженный фильерой 5, помещали прядильный раствор полимера. С помощью штока 3, приводимого в движение приводом (состоящим из электродвигателя 1 и редуктора 2), прядильный раствор экструдировался через отверстия фильеры 5 в осадительную ванну 6. Сформованное в осадительной ванне гель-волокно принимали на пару галет 11. Далее гель-волокно направляли в пластификационную ванну 12, где происходила его вытяжка за счет разницы скоростей между парами галет 11 и 15. Готовое гель-волокно (жгутик) принимали на перфорированную бобину 18. Затем волокно промывали в спирте от остатков растворителя, при необходимости гель-волокно подвергали инклюзионной модификации и сушке.

В табл. 1 представлены условия формирования PLA волокон.

Физико-механические испытания готовых PLA волокон проводили в лаборатории ОТК завода синтетического волокна ОАО «Могилевхимволокно» на приборе «Vibroscop/Vibro-dyn» в соответствии с ГОСТ 10213.

Таблица 1

Условия проведения формирования PLA волокна

Растворитель	Хлороформ	Диоксан
Состав осадительной ванны	Этанол, 96 мас. %	Этанол : вода в соотношении 70 : 30 (мас.)
Концентрация полимера в прядильном растворе	15–17 мас. %	
Скорость истечения прядильного раствора из отверстия фильеры	0,4 м/мин	
Фильерная вытяжка	25%	
Пластификационная вытяжка	200%	
Количество отверстий в фильере	120 шт.	
Диаметр отверстий фильеры	0,07 мм	
Температура осадительной ванны	15°C	
Длина пути волокна в осадительной ванне	0,9 м	
Температура пластификационной вытяжки	50°C	

Основная часть. С целью предварительной оценки принципиальной возможности и последующего уточнения условий нитеобразования при получении волокон из прядильных растворов PLA была проведена серия экспериментов по изучению фазового распада в системе «PLA – растворитель – осадитель». Полученные данные послужили основой для выбора состава осадительных ванн, предназначенных для формирования PLA волокон.

При оценке чисел осаждения PLA методом турбидиметрического титрования его разбавленных растворов различными осадителями в качестве растворителей были рассмотрены диоксан и хлороформ, хорошо смешивающиеся с различными технологически приемлемыми осадителями – водой и спиртами (рис. 3).

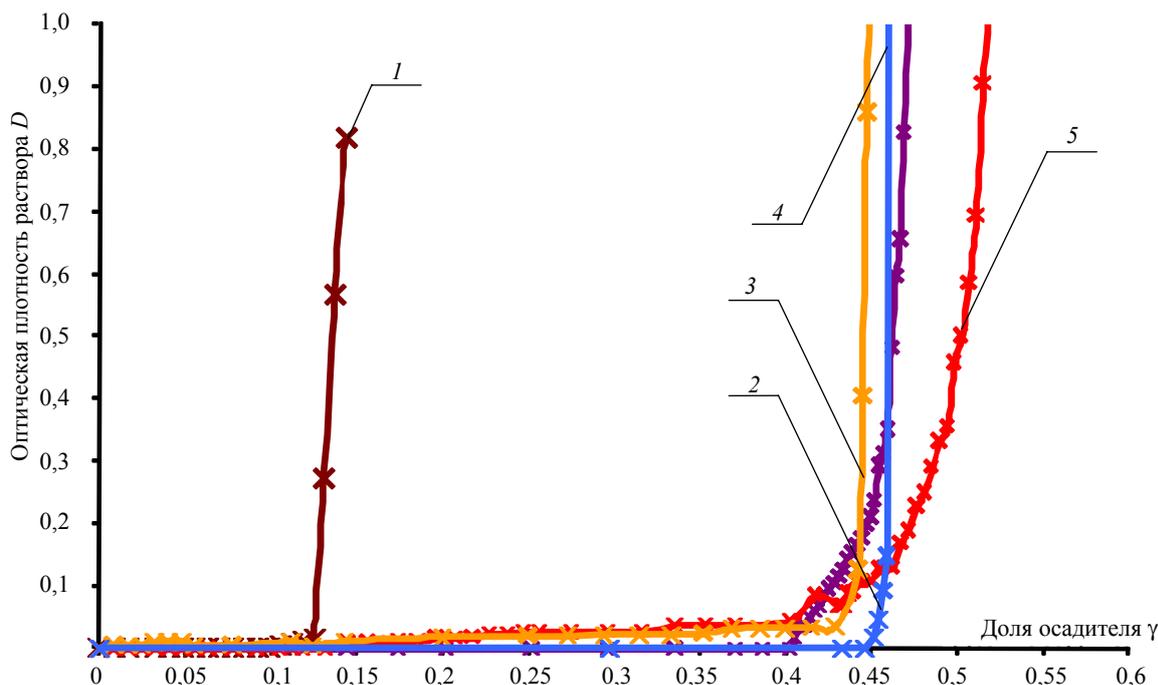


Рис. 3. Среднестатистические результаты изучения фазового распада в системе «PLA – растворитель – осадитель».

Система «растворитель – осадитель»: 1 – «диоксан – вода»; 2 – «диоксан – этанол»; 3 – «хлороформ – этанол»; 4 – «хлороформ – метанол»; 5 – «диоксан – метанол»

При подготовке растворов PLA было установлено, что растворение полимера в диоксане протекает менее интенсивно, чем в хлороформе. Данное обстоятельство согласуется с поведением системы «PLA – растворитель – осадитель»: значения «числа осадения» при титровании спиртами 1%-ных (мас.) растворов PLA в диоксане меньше, чем в хлороформе (табл. 2).

Таблица 2

Значения «числа осадения» (γ , %) растворов полилактида

Растворитель	Осадитель		
	Вода	Метанол	Этанол
Диоксан	13	41	40
Хлороформ	–	46	44

Тем не менее процесс осаждения PLA из растворов в диоксане под влиянием органических осадителей протекает более «мягко», чем из растворов в хлороформе. Об этом свидетельствует характер кривых осаждения PLA из диоксановых растворов, заключающийся в более плавном росте оптической плотности при добавлении осадителя.

На примере диоксановых растворов PLA показано, что замена спиртов на воду в качестве осадителя делает условия осаждения полимера существенно более жесткими. Последнее, вероятно, связано с нерастворимостью даже низкомолекулярных плейномеров молочной кислоты в воде.

Накопленный нами опыт указывает на то, что для реализации в осадительной ванне стабильного процесса формирования PLA волокон с хорошими физико-механическими свойствами необходимо использовать «мягкие» условия формования. В таких условиях по бинадальному механизму идет формирование однородной в поперечном направлении структуры филамента и обеспечиваются более высокие физико-механические показатели готового волокна.

Экспериментальная проверка гипотез, выдвинутых на основании данных турбидиметрических исследований, показала, что при использовании в качестве растворителя PLA хлороформа и формовании в спиртовую осадительную ванну наблюдалось нитеобразование, характерное для «жестких» условий. Структура гель-волокна была неоднородна в радиальном направлении, волокно провисало в осадительной ванне, так как поверхность филаментов (оболочка) представляла собой жесткую структуру, образованную по спиновальному механизму. При этом наблюдалось возникновение склеек, что связано с наличием большого количества остаточного растворителя в сердцевине (ядре) волокон. В процессе ориентационного вытягивания, проводимого при повышенной температуре, растворитель, по-видимому, диффундировал к поверхности филаментов, обеспечивая пластификацию по-

лимерного субстрата внешних слоев, что и обусловило слипание контактирующих друг с другом волокон.

Физико-механический анализ полученных волокон показал (рис. 4), что их удельная разрывная нагрузка составила 5,7 сН/текс. Область использования волокон с таким уровнем прочности ограничена и может быть связана только с переработкой в PLA нетканые материалы. Полученные волокна характеризовались большим разбросом по разрывному удлинению, что может быть объяснено наличием на поверхности волокна дефектной оболочки. Это хорошо согласуется с теорией Гриффитса, связывающей прочность полимерных материалов с их дефектностью.

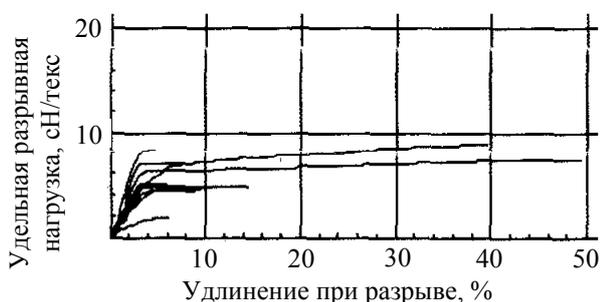


Рис. 4. Физико-механические свойства полилактидного волокна, сформованного из раствора в хлороформе (параллельные измерения)

При изучении процесса нитеобразования из диоксановых растворов PLA в спиртовых ваннах было установлено, что при существующей длине прядильного корыта продолжительность пребывания гель-волокна в спиртовой осадительной ванне недостаточна для полного «затвердевания» струи. Формование в таких условиях приводило к образованию большого количества склеек волокон.

Так как диоксан, в отличие от хлороформа, хорошо смешивается с водой, то с целью интенсификации процесса осаждения полимера в состав осадительной ванны была добавлена вода. Соотношение спирт : вода составило 70 : 30. Следует отметить, что при использовании системы «растворитель – осадитель» наблюдалось стабильное формирование гель-волокна. При этом удельная разрывная нагрузка готового волокна составила 14 сН/текс, удлинение при разрыве – 33% (рис. 5).

Достигнутые значения физико-механических показателей обуславливают возможность переработки PLA волокон на существующем текстильном оборудовании, а наличие гель-состояния у волокон, сформованных по «мокрому» методу, позволило проводить их инклюзионную модификацию различными биоактивными препаратами.



Рис. 5. Физико-механические свойства полилактидного волокна, сформованного из раствора в диоксане (параллельные измерения)

Для осуществления инклюзионной модификации проводили погружение PLA гель-волокна в водные или спиртовые растворы фармакологических препаратов, после чего волокно высушивалось. Это приводило к закреплению препаратов в структуре волокна. Эффективность такой обработки была апробирована путем инклюзионной модификации PLA гель-волокна препаратами метиленового голубого и бриллиантового зеленого, которые обладают антисептическими действиями. Методом спектрофотометрического анализа показано, что выделение этих препаратов из PLA волокна протекает по мере его биодеструкции.

Заключение. В результате выполнения серии исследовательских работ по разработке технологии получения PLA волокон по «мокрому» методу:

- изучен фазовый распад в системах «PLA – растворитель – осадитель»;
- показано, что характер фазового распада определяется выбором осадителя и растворителя;
- на стендовой прядильной установке исследован процесс получения PLA волокон из прядильных растворов на основе органических растворителей;
- установлена возможность получения PLA волокон по «мокрому» способу при использовании в качестве растворителей хлороформа и диоксана, а в качестве осадителей – спиртов и воды;
- показано, что с целью получения волокон с высокими физико-механическими показателями необходимо подбирать условия формования, обеспечивающие формирование структуры гель-волокна, равномерной в поперечном направлении;
- получено PLA гель-волокно, пригодное для инклюзионной модификации различными биологически активными соединениями.

Литература

1. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2 т. / Я. Рабек. – М.: Мир, 1983. – Т. 1. – 348 с.

Поступила 07.03.2011