

УДК 62-486.5; 62-427.5; 539.51.

ПОЛИМЕРНЫЕ НЕТКАНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ФТОРПОЛИМЕРА И ПОЛИКАРБОНАТА

Е.Н. БОЛЬБАСОВ¹, В.М. БУЗНИК^{2,3+}, А.А. ГАННЕ⁴, В.И. ГРЯЗНОВ⁵, В.К. ИВАНОВ⁶, В.О. ЛЕБЕДЬ⁴, В.Е. СОСЕНКИН⁴, С.И. ТВЕРДОХЛЕБОВ¹, А.А. ФОМКИН⁴

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, г. Томск, Россия

²ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ФГУП РФ, ул. Радио, 7, 105005, г. Москва, Россия

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050, г. Томск, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, 119071, г. Москва, Россия

⁵ОАО «НПП «Темп» им. Ф. Короткова», ул. Правды, 23, 127015, г. Москва, Россия

⁶Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, 119991, г. Москва, Россия

Методом двухканального электроспиннинга с общим сборочным коллектором получены нетканые композиционные материалы на основе волокон поликарбоната и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Композиционный материал и его компоненты исследованы с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, эталонной контактной порометрии, одноосного растяжения, оптической гониометрии. Установлено, что свойства сформированного композиционного нетканого материала представляют собой суперпозицию свойств его компонентов.

Ключевые слова: нетканые композиционные материалы, сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом, поликарбонат, двухканальный электроспиннинг.

Введение

Одним из ключевых направлений развития современного материаловедения является создание композиционных материалов (композитов), включающих несколько химических веществ с сохранением границ между ними. Композиты не только расширяют ассортимент материалов, улучшают их свойства, но и обретают признаки, отсутствующие в исходных компонентах. Особый класс образуют полимерные композиционные материалы (ПКМ), используемые во многих отраслях, включая авиакосмическую. ПКМ условно можно разделить на две большие группы: первая – полимерные матрицы и наполнители, вторая – материалы, в которых все компоненты – полимеры разного химического состава. В основном ПКМ создаются с использованием полимерных матриц и дисперсных или тканых армирующих наполнителей неорганической и полимерной природы [1]. Менее изучены, но представляют несомненный интерес, как в прикладном, так и в фундаментальном отношении, композиты из полимерных волокон.

Среди большого разнообразия полимеров можно выделить фторсодержащие полимерные материалы – фторопласты, обладающие уникальным сочетанием физико-химических свойств [2]. Ранее была показана перспективность использования не-

тканых материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТФЭ) для создания изделий с супергидрофобными свойствами [3]. Нетканый материал из ПТФЭ был получен методом лазерной абляции блочного политетрафторэтилена, нетканый материал из сополимера ВДФ-ТФЭ – электроспиннингом из раствора в ацетоне [4]. Помимо областей применения, требующих от материалов высокой гидрофобности, волокнистые ПКМ могут использоваться в качестве фильтров, вибро- и шумопоглощающих материалов, искусственных трехмерных каркасов для тканевой инженерии, активных радиофизических материалов, наполнителей и матриц для ПКМ [5, 6]. Таким образом, получение и исследование фторполимерных нетканых композитных материалов (ФНКМ), включающих несколько типов полимерных волокон, как минимум один из которых – фторполимер, представляет значительный интерес.

В настоящей работе впервые осуществлен синтез ФНКМ методом двухканального электроспиннинга с общим сборочным коллектором. Метод позволяет получать нетканые полимерные волокнистые материалы из различных по структуре и свойствам полимеров в результате смешивания твердых микро- и нановолокон.

Выбор сополимера ВДФ-ТФЭ для изготовления композита обусловлен не только его хорошей химической стойкостью, высокими механическими свойствами, высокой биосовместимостью, но и наличием пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрических свойств, что делает его одним из наиболее электроактивных полимеров [7, 8]. Очевидно, что он интересен в научном и прикладном отношении. Поликарбонат (ПК) – коммерчески доступный термопласт с низкой стоимостью, отличающийся высокими значениями показателей ударной прочности, твердости, вязкости [9]. Таким образом, его использование для получения ФНКМ потенциально позволяет целенаправленно и разнообразно регулировать функциональные и эксплуатационные свойства ФНКМ, расширить области и возможности их применения, снизить стоимость.

Материалы и методы исследований

Образцы нетканых материалов изготавливали в Томском политехническом университете на лабораторной установке NANON NF –101 (Япония) с общим катодом, к которому присоединялись два инжектирующих сопла. Сбор материала осуществляли на общем барабанном коллекторе. Условия формирования материала: напряжение – 20 кВ, скорость подачи полимерных растворов – 4 мл/час, скорость вращения барабана – 200 об/мин, расстояние между инжектором и сборочным коллектором – 70 мм. Были использованы два прядильных раствора: 7% раствор сополимера ВДФ-ТФЭ (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», Россия) в ацетоне и 12% раствор ПК (TRIREX®) в трихлорметане. Прядильные растворы готовили в герметичном стеклянном реакторе при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Соотношение фторопласта и поликарбоната в ФНКМ составило 42 / 58.

Для изучения морфологии сформированных нетканых материалов на их поверхность наносили тонкий слой золота с помощью магнетронной распылительной системы SC7640 (Quorum Technologies Ltd., Англия). Исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе NeoScore JCM-6000 (JEOL, Япония) в режиме низкого вакуума с использованием детектора вторичных электронов. Диаметр волокон определяли по изображениям, полученных с 5 различных участков материала с использованием программного обеспечения Image J 1.38 (National Institutes of Health, США). Объем выборки составил не менее 50 волокон с каждого исследуемого участка.

Изучение прочности и относительного удлинения при одноосном растяжении проводили с использованием одноколонной испытательной машины (Zwick/Roell, Германия) при скорости растяжения 20 мм/мин. Для исследований было изготовлено по три образца размером 10×50 мм для каждой из исследуемых групп.

Исследования пористости, радиального распределения пор и удельной поверхности проводились

методом эталонной контактной порометрии (МЭКП) [10]. Метод МЭКП обеспечивает получение надежных результатов при изучении пористых сжимаемых материалов и позволяет измерять: поры в широком диапазоне от 1 до 10^5 нм, удельную поверхность от 10 до 10^7 $\text{см}^2/\text{см}^3$. Измерения МЭКП проводили при температуре +25 °С с применением воды в качестве абсорбируемой среды, при давлении сжатия на образец равном 1 $\text{кг}/\text{см}^2$.

Смачиваемость ФНКМ водой исследовали методом «сидячей» капли. Для этого краевой угол смачивания капли жидкости, помещенной на исследуемую поверхность, измеряли с помощью установки, разработанной в лаборатории поверхностных сил ИФХЭ РАН. Перед измерениями исследуемые образцы отмывали водой в ультразвуковой ванне в течение 3 мин, затем сушили на воздухе в течение 30 мин в условиях естественной влажности атмосферы (40–60%). Углы смачивания измеряли в 10 различных точках на поверхности каждого образца. Для оценки химической и механической стойкости материала при контакте с водной средой проведены исследования эволюции угла смачивания материала и изменения угла смачивания после многократного замораживания – размораживания воды, в которую помещались образцы в соответствии с методикой, описанной в [11]. Такой подход позволяет оценить влияние механических напряжений, возникающих в межволоконных порах, на морфологию поверхности нетканого материала при заморозке, а также изучить роль адсорбционно-десорбционных процессов на границе материал – водная фаза. В эксперименте температура варьировалась по схеме: охлаждение от +25 °С до –196 °С, затем прогрев до +25 °С в течение 20 мин. Для каждого образца было выполнено 10 циклов замораживание – размораживание.

Результаты и их обсуждение.

Изображения нетканых материалов из сополимера ВДФ-ТФЭ, ПК и композиционного материала (ВДФ-ТФЭ/ПК), полученного методом двуканального электроспиннинга с общим сборочным коллектором, представлены на рис. 1.

В структуре нетканого материала, полученного из раствора сополимера ВДФ-ТФЭ, отсутствуют макродефекты в виде бусин, капель и других неоднородностей (рис. 1, а). Образец сформирован волокнами правильной цилиндрической формы с нормальным распределением по размерам. Средний диаметр волокон $0,7 \pm 0,2$ мкм. Волокна хаотически перепутаны между собой и имеют высокую плотность упаковки.

Нетканый материал, полученный из раствора ПК, сформирован волокнами, для которых характерно бимодальное распределение по размерам. Для макроволокон со средним диаметром $6,7 \pm 2,2$ мкм характерна гантелеобразная в поперечном сечении форма. Такая форма волокон обусловлена расщеплением струи прядильного раствора вдоль своей оси на

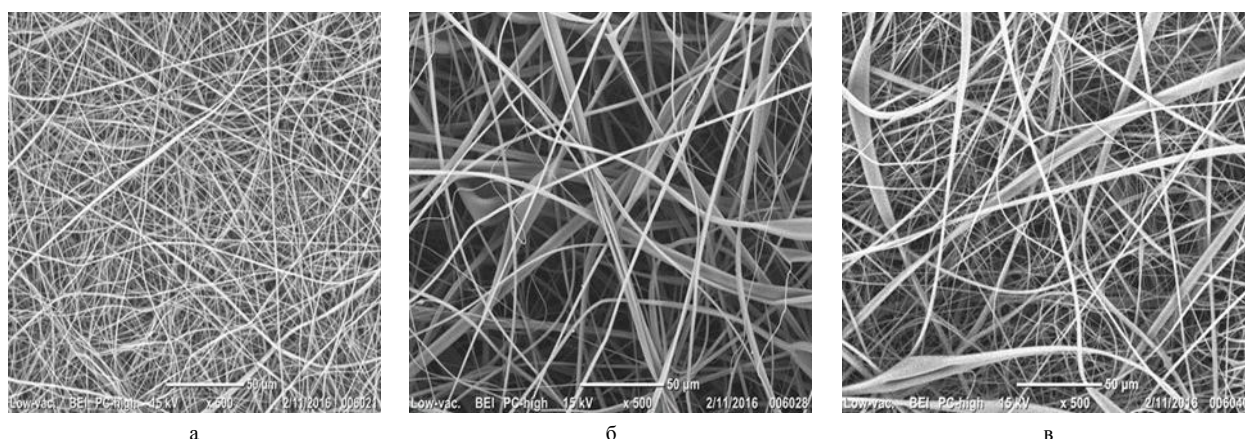


Рисунок 1 – СЭМ Изображения нетканых материалов: (а) – сополимера ВДФ-ТФЭ, (б) – ПК, (в) – композитного материала (ВДФ-ТФЭ/ПК).

две примерно равные по объему струи после её разворота поперек силовых линий внешнего электрического поля и последующего быстрого испарения растворителя [12]. Пространство между макроволоконками заполнено цилиндрическими микроволоконками со средним диаметром $1,2 \pm 0,4$ мкм (рис. 1б). Такие волокна формируются, если процесс расщепления струи под действием сил электрического поля избыточных зарядов в волокне компенсируется силами поверхностного натяжения [6]. Нетканые материалы, полученные из ПК, по сравнению с ВДФ-ТФЭ материалами отличаются меньшей плотностью упаковки волокон и, как следствие, большей пористостью (рис. 1, б).

Композиционный нетканый материал ВДФ-ТФЭ/ПК, полученный методом двуканального электроспиннинга с общим сборочным коллектором, имеет бимодальное распределение волокон по размерам (рис. 1, в). Средний диаметр макроволокон в композите $6,3 \pm 1,6$ мкм, что соответствует волокнам ПК. Пространство между макроволоконками заполнено сетью плотно упакованных микроволокон со средним диаметром $0,8 \pm 0,6$ мкм, что, по всей видимости, соответствует волокнам ВДФ-ТФЭ. Плотность упаковки волокон композиционного материала является средней между таковой для ВДФ-ТФЭ и ПК.

Исследования химического состава композиционного материала показали наличие трех элементов: углерода, кислорода, фтора (рис. 2) с атомарным соотношением $78,9 : 12,5 : 8,6$ ат.%, соответственно. Углерод содержится в обоих компонентах ВДФ-ТФЭ/ПК, а кислород – только в ПК, фтор – только в ВДФ-ТФЭ.

Зависимость разрывной прочности от деформации образцов представлена на рис. 3. Анализ полученных результатов показывает, что основную механическую нагрузку в композиционном материале ВДФ-ТФЭ/ПК воспринимают волокна ВДФ-ТФЭ, поскольку характеристики нетканого материала из сополимера ВДФ-ТФЭ демонстрируют значения прочности и удлинения при разрыве на уровне значений 5–6 МПа и 230–245 %, соответственно.

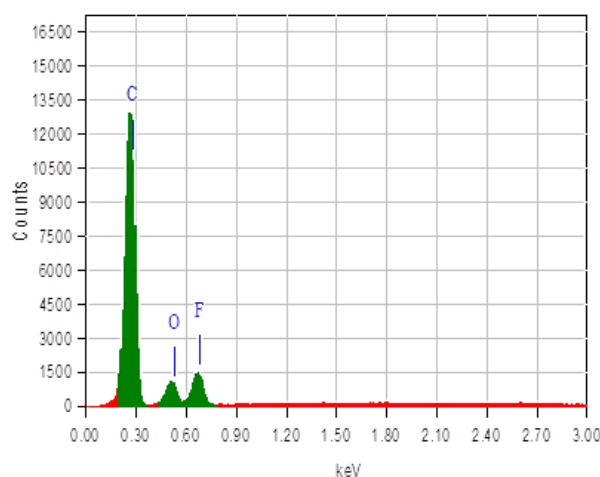


Рисунок 2 – Соотношение химических элементов в композитном материале ВДФ-ТФЭ/ПК.

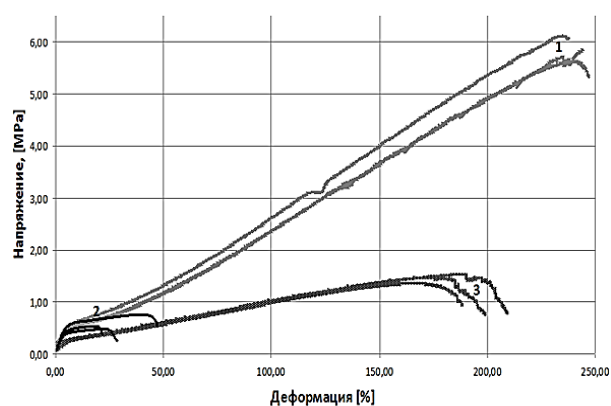


Рисунок 3 – Зависимость напряжения от деформации нетканых материалов: (1) – сополимер ВДФ-ТФЭ, (2) – ПК, (3) – композиционный материал (ВДФ-ТФЭ/ПК).

Нетканый материал из ПК имеет значительно более низкие показатели прочности и удлинения – не более 1 МПа и 50%, соответственно. В композиционном материале ВДФ-ТФЭ/ПК ПК занимает

около половины объема композита, но разрушается и перестает воспринимать нагрузку уже после 50% растяжения. Напряжение распределяется по оставшимся после разрушения ПК волокнам ВДФ-ТФЭ, что объясняет более пологий характер графика деформации композита. Более чем двукратное снижение прочности при уменьшении удлинения на 30–40% можно объяснить тем, что разрушенные волокна ПК в объеме композита работают как неактивный наполнитель, затрудняющий перестроение волокон ВДФ-ТФЭ при распределении нагрузки, что снижает физико-механические характеристики композита.

Данные по морфологическим параметрам, измеренным методом МЭКП с использованием воды, приведены в таблице 1. Они показывают, что наибольшая пористость характерна для нетканого материала на основе ПК. У нетканого материала на основе сополимера ВДФ-ТФЭ она несколько меньше, вследствие различия диаметров нитей исходных компонентов композита (рис. 1). Композиционный материал (ВДФ-ТФЭ/ПК) обладает заметно меньшей пористостью, что может быть вызвано влиянием стерических факторов упаковки волокон разного диаметра отдельных полимеров.

Таблица 1 – Морфологические параметры сформированных нетканых материалов

Параметр	Тип нетканого материала		
	ВДФ-ТФЭ	ПК	ВДФ-ТФЭ/ПК
Пористость, см ³ /см ³	0,56±0,01	0,59±0,01	0,46±0,01
Диапазоны размеров пор, мкм	0,1 – 4 4 – ~200	0,004 – 4 5 – 80	5 – 100
Удельная поверхность пор, м ² /г	2,8±0,2	5,6±0,5	6,7±0,6
Максимум распределения, мкм	1,2 ~80	0,001 – 2 ~ 40	~ 80

Поровое пространство образцов нетканых материалов ВДФ-ТФЭ и ПК имеет бинарную структуру. Диапазон размеров пор у образца ВДФ-ТФЭ имеет два интервала 0,1 ÷ 4 и 4 ÷ ~200 мкм, с соответствующими максимумами распределений 1,2 и ~80 мкм. Диапазон размеров пор у образца ПК имеет два интервала 4 нм ÷ 4 мкм и 5 ÷ 80 мкм, с максимумами распределений 10 нм ÷ 2 мкм и ~40 мкм.

Одно из перспективных применений исследуемых нетканых материалов – получение поверхностей с высокой гидрофобностью, которая определяется химическим составом нетканого материала и шероховатостью его поверхности [13, 14]. Изделия из исследуемых нетканых материалов могут применяться в арктических условиях, сопровождаемых многократным переходом через температуру замерзания воды, а образование льда и его таяние могут повлиять на компоновку микроволокон, что в свою очередь должно повлиять на шероховатость поверхностей образцов и величину угла смачивания. Значения углов смачивания до и после процедуры замораживание/оттаивание приведены в табл. 2.

Образец нетканого материала ВДФ-ТФЭ имеет наибольшее значение краевого угла смачивания поверхности водой. Наименьшая величина этого показателя у образца нетканого материала ПК. Композиционный материал ВДФ-ТФЭ/ПК имеет промежуточные значения показателя. Для всех образцов характерно уменьшение значения угла смачивания после процедуры замораживание/оттаивание, но особенно оно заметно у нетканого материала ВДФ-ТФЭ; композиционный материал ВДФ-ТФЭ/ПК имеет промежуточное значение, а ПК наименьшее. Возможно, это связано с тем, что нетканый материал ВДФ-ТФЭ более деформируемый, и механическое воздействие льда на его волокна более значительно, чем в образцах ПК и ВДФ-ТФЭ/ПК.

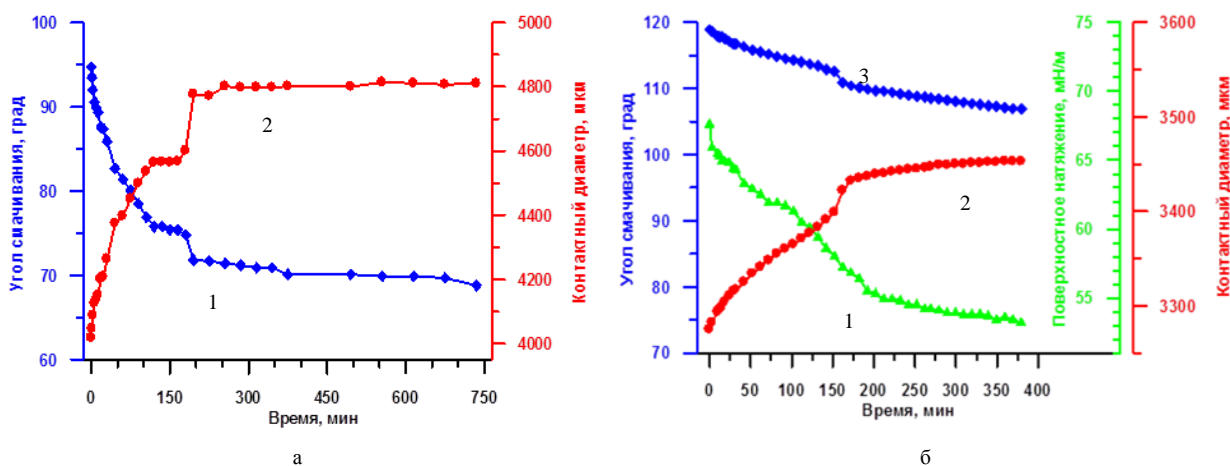


Рисунок 4 – Изменения угла смачивания (1) и контактного диаметра (2) капли воды на поверхности образца ПК (а) и композита ВДФ-ТФЭ/ПК (б); изменение поверхностного натяжения водной капли (3, б)

Таблица 2 – Показатели смачивания исходных компонентов и композита, изменения угла смачивания после замораживания/оттаивания

Образец	Начальный угол смачивания, град.	Угол смачивания после 10 циклов замораживания/оттаивания, град.	Изменения угла смачивания после 10 циклов замораживания/оттаивания, град.
ВДФ-ТФЭ	136-147	103 – 121	33 – 26
ПК	101,4 ± 3,0	94,5 ± 1,7	6,9
ВДФ-ТФЭ/ПК	119,0 ± 2,6	106.1 ± 2,2	12,9

Изменения во времени значения угла смачивания и контактного диаметра капли для образцов нетканого материала ПК и композитного нетканого материала ВДФ-ТФЭ/ПК представлены на рис. 4.

Отмечается несколько этапов эволюции контактных свойств образца нетканого материала ПК: первые 100 мин наблюдается уменьшение угла смачивания на 15° и возрастание контактного диаметра (почти на 400 мкм), что можно объяснить взаимодействием воды с поверхностью волокон и остатками растворителя на них. После 175 мин контакта капли с поверхностью устанавливается равновесное значение угла смачивания. Скачкообразный характер изменения угла смачивания и контактного диаметра во времени до установления равновесной конфигурации капли является результатом влияния неоднородной шероховатости поверхности образца на процесс растекания капли, что, возможно, связано с барьерным характером движения линии трехфазного контакта вода/ПК/воздух. После этого в интервале 200–350 мин наблюдается второе плато, за которым следует плавная эволюция и третье плато (> 375 мин). В интервале 125–175 мин наблюдается плато, свидетельствующее о стабильности капли. Затем в узком временном интервале происходит резкое изменение параметров, возможно, это связано с мгновенным растеканием капли из-за геометрических факторов.

Видно, что характер эволюции угла смачивания для капли жидкости, помещенной на поверхность нетканого композитного материала ВДФ-ТФЭ/ПК иной, чем для капли жидкости, помещенной на поверхность нетканого материала ВДФ-ТФЭ. Этот параметр монотонно меняется в течение всей экспозиции без каких-либо плато. Следует отметить, что аналогичное поведение капли жидкости описано ранее для образца нетканого материала ВДФ-ТФЭ. Одним из возможных объяснений такого поведения может быть то, что волокна нетканого материала ВДФ-ТФЭ имеют более высокий угол смачивания, чем ПК, что вызывает увеличения энергетического барьера при переходе линии трехфазного контакта с одного волокна на другое. Это, в свою очередь, вызывает замедление установления равновесной конфигурации капли на поверхности исследуемого материала. При этом, как следует из поведения поверхностного натяжения водной капли (рис. 4, б, кривая 3), происходит

переход поверхностно-активных компонентов с поверхности композитного материала на границу раздела вода/воздух.

Заключение

Методом двухканального электроспиннинга с общим сборочным коллектором сформирован волокнистый композиционный нетканый материал ВДФ-ТФЭ/ПК. Проведены исследования структуры и свойств полученного композиционного материала и его составляющих. Показано, что свойства сформированного композиционного материала представляют собой суперпозицию свойств его составляющих. Обнаруженный эффект может быть использован для регулирования спектра технологических параметров (коэффициента теплопроводности, звукопроницаемости, пористости, размера пор и т.п.) нетканых материалов, сформированных методом электроспиннинга. Установлены закономерности изменения смачивания нетканых полимерных образцов при переходе от однородных компонентов к композиционному материалу. Исследовано влияние циклов замораживание/оттаивание на показатели смачивания нетканых материалов, выявлен факт временной эволюции смачивания нетканых материалов при длительном контакте с водой. Полученные экспериментальные данные не только демонстрируют, какие параметры могут варьироваться для получения требуемых свойств разрабатываемых композиционных материалов для практического применения, но и создают базу для проведения теоретических интерпретаций.

Авторы благодарят Л.Б. Бойнович за плодотворное сотрудничество при обсуждении исследований по смачиванию материалов водой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00032).

Обозначения:

ВДФ-ТФЭ – сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом; ПК – поликарбонат; ПКМ – полимерный композиционный материал; ПТФЭ – политetraфторэтилен; ФНКМ – фторполимерный нетканый композит; МЭКП – метод эталонной контактной порометрии.

Литература

1. Kablov E.N., Kondrashov S. V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // *Nanotechnologies Russ.* 2013. Vol. 8, № 3–4. P. 163–185.
2. Buznik V.M. Fluoropolymer chemistry in Russia: Current situation and prospects // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. Vol. 79, № 3. P. 520–526.
3. Boinovich L.B. et al. Creation and modification of superhydrophobic materials based on fibrous polytetrafluoroethylene // *Dokl. Chem.* 2015. Vol. 462, № 2. P. 156–159.
4. Tolstopyatov E.M. Ablation of polytetrafluoroethylene using a continuous CO₂ laser beam // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. Vol. 38, № 12. P. 1993–1999.

5. Bol'basov E.N. et al. Structure and properties of nonwoven materials based on copolymer of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride produced by aerodynamic formation // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 22–31.
6. Reneker D.H., Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning // *Nanotechnology.* 1996. Vol. 7, № 3. P. 216–223.
7. Kochervinskii V.V. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it // *Russian Chemical Reviews.* 2007. Vol. 65. P. 865–913.
8. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39, № 4. P. 683–706.
9. Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R. Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties // *Polymer (Guildf).* 2003. Vol. 44, № 18. P. 5323–5339.
10. Volfkovich Y. et al. The standard contact porosimetry // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2001. Vol. 187–188. P. 349–365.
11. Emel'yanenko A.M., Boinovich L.B. Analysis of wetting as an efficient method for studying the characteristics of coatings and surfaces and the processes that occur on them: A review // *Inorg. Mater.* 2011. Vol. 47, № 15. P. 1667–1675.
12. Filatov Y.A., Budyka V.K. Electrospinning of Micro- and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes. Begell House, Inc., 2007. 488 p.
13. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015. Vol. 481. P. 167–175.
14. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Anti-icing Potential of Superhydrophobic Coatings // *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23, № 1. P. 3–10.

Bolbasov E.N., Bouzник V.M., Ganne A.A., Gryaznov V.I., Ivanov V.K., Lebed V.O., Sosenkin V.E., Tverdokhlebov S.I., Fomkin A.A.

Non-woven polymer composite materials made of fluoropolymer and polycarbonate fibers.

Non-woven composite materials based on polycarbonate and vinylidene fluoride–tetrafluoroethylene copolymer fibers were produced using dual-channel electrospinning technique with common collector. Composite material and its components were studied by means of scanning electron microscopy, reference contact porosimetry, monoaxial extension and optic goniometry. Superposition of the produced material properties with the properties of its components was found.

Keywords: non-woven composite materials, vinylidene-fluoride with tetrafluoroethylene, polycarbonate, two-channel electric spinning.

Поступила в редакцию 18.04.2016.

© Е.Н. Бoльбасов, В.М. Бузник, А.А. Ганне, В.И. Грязнов, В.К. Иванов, В.О. Лебедь, В.Е. Сосенкин, С.И. Твердохлебов, А.А. Фомкин, 2016.