

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Е.Ю. МЕЛЬНИК¹, А.Л. ЗИНОВЬЕВ¹, Е. Я. ПОЛЕТЫКИНА¹, Е.Н. БОЛЬБАСОВ^{1,2}

¹ Томский политехнический университет, 634050, Томск, Российская федерация

² Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Со РАН, 634055, Томск, Российская федерация
E-mail: melnikevy@gmail.com

Благодаря высокой химической стойкости, термической стабильности, отличным диэлектрическим свойствам и биосовместимости мембраны из пористого политетрафторэтилена (ПТФЭ) находят широкое применение в химической промышленности, водородной и атомной энергетике, авиационной и космической промышленности, реконструктивной хирургии и т. д. [1]. Хотя экспандирование оставалось одним из наиболее эффективных методов получения ПТФЭ мембран с заданными техническими характеристиками [2], электроспиннинг становится популярной альтернативой. Это двухстадийный метод, который включает изготовление композитной мембраны из полимера с хорошими волокнообразующими свойствами (например, поливинилового спирта (ПВС) или полиэтиленоксида с высокой молекулярной массой (ПЭО)) и частиц ПТФЭ (обычно водных суспензий ПТФЭ), который затем подвергается воздействию температур выше 330 °С. При тепловом воздействии ПВС/ПЭО удаляются из мембраны, что приводит к спеканию частиц ПТФЭ с образованием волокон ПТФЭ. В настоящее время изучается практический потенциал электроформованных мембран из ПТФЭ, в том числе их применение в процессах мембранной дистилляции [3], мембранного эмульгирования [4], самоочищающихся поверхностей [5], в качестве сепаратора для литий-ионных аккумуляторов [6], а также использование в области биоматериала [7].

Прядильные растворы готовили путем смешивания 10%-ного водного раствора поливинилового спирта (ПВС) (ОАО «Вектон», Россия) с водной суспензией ПТФЭ (Галополимер, Россия) по методике, описанной ранее [7]. Использовали следующие соотношения ПВС/ПТФЭ: 50/50, 40/60, 30/70 и 20/80 мас.%. Мембраны из ПТФЭ были получены в два этапа. Первый этап – изготовление композиционных мембран ПВС/ПТФЭ на установке электроспиннинга НАНОН-01А (МЕСС СО, Япония). Параметры электроспиннинга: расстояние от инжектора (инжектор 22 G) до цилиндрического коллектора (диаметр - 100 мм, ширина - 200 мм) - 16 см, скорость вращения коллектора - 200 об/мин, скорость потока прядильного раствора - 1,2 мл/час, напряжение - 27 кВ. Второй этап включал термическую обработку композитных мембран в двух режимах, называемых закалкой и отжигом. При закалке композитные мембраны нагревали в течение 3 часов до 330 °С, выдерживали при 330 °С в течение 10 минут, затем вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры. При отжиге композитные мембраны нагревали в течение 3 часов до 330 °С, а затем охлаждали до комнатной температуры внутри печи в течение 14 часов. Для исключения влияния продуктов деструкции ПВС на результаты исследования все мембраны из ПТФЭ помещали в перфтордекалин (Экрос-1, Россия) и обрабатывали газовой смесью азота и фтора (концентрация фтора 10% об.) в течение 4 часов при комнатной температуре. После обработки мембраны промывали этанолом и помещали в вакуумную печь (Актан Вакуум, Россия), где выдерживали при 50°С и 15 кПа в течение 12 часов. Исследовано воздействие следующих агрессивных сред на мембраны из ПТФЭ: азотная кислота (HNO₃ 10,3 моль л⁻¹), гидроксид калия (KOH 11,6 моль л⁻¹), диметилсульфоксид (ДМСО), моторное масло и деионизированная вода (H₂O). В ходе эксперимента мембраны из ПТФЭ выдерживали в среде при 100°С в течение 48 часов.

В таблице 1 представлено влияние режима термообработки и состава прядильного раствора на прочность и относительное удлинение ПТФЭ мембран. Исследование

показывает, что увеличение содержания суспензии ПТФЭ в формовочном растворе приводит к снижению предела прочности и относительного удлинения сформированных ПТФЭ мембран независимо от режима термообработки. Полученные результаты можно объяснить повышенной подвижностью макромолекул ПТФЭ на поверхности частиц суспензии ПТФЭ за счет пластифицирующего действия продуктов деструкции ПВХ, выделяющихся при термообработке ПТФЭ/ПВХ мембраны. Пластифицирующий эффект облегчает спекание частиц ПТФЭ, способствуя формированию волокон с меньшим количеством дефектов [7].

Таблица 1 – Предел прочности и относительное удлинение мембран из ПТФЭ в зависимости от содержания суспензии ПТФЭ и режима термообработки

Содержание суспензии ПТФЭ, масс %	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Закалка		
50	2.32±0.08	324±39
60	2.14±0.17	309±37
70	1.90±0.14	268±52
80	1.65±0.13	226±16
Отжиг		
50	1.35±0.32	142±10
60	1.12±0.24	83±15
70	0.91±0.21	90±22
80	0.72±0.12	76±16

В то время как для мембран, подвергшихся как закалке, так и отжигу, наблюдается сходная тенденция изменения механических свойств в зависимости от содержания суспензии ПТФЭ, первые имеют более высокую прочность на растяжение и относительное удлинение по сравнению со вторыми (табл. 1). Это можно объяснить влиянием скорости охлаждения на степень кристалличности ПТФЭ при термообработке. Известно, что наибольшая скорость кристаллизации ПТФЭ наблюдается при ~300÷310 °С [8]. Поскольку при кристаллизации мембраны охлаждались медленно, они должны были иметь более высокую степень кристалличности и более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с мембранами, полученными после закалки. Кристаллизация сопровождается значительной усадкой и увеличением плотности полимера, что приводит к увеличению внутренних напряжений в волокнах, образующих мембрану. Что, в свою очередь, приводит к образованию значительного количества дефектов, снижающих предел прочности кристаллизованных ПТФЭ мембран. Следует отметить, что лучшими механическими свойствами из всех исследованных групп обладали закаленные мембраны, полученные из прядильных растворов, содержащих от 50 до 60 масс. % суспензии ПТФЭ (табл. 1).

Далее мы исследовали влияние агрессивных сред при высоких температурах на предел прочности при растяжении и относительное удлинение ПТФЭ-мембран, полученных при закалке, поскольку они показали лучшие механические свойства. В ходе исследования мембраны выдерживались в различных агрессивных средах в течение 48 часов при температуре 100 °С, после чего оценивались механические свойства. Таблица 2 суммирует полученные результаты.

Таблица 2 – Предел прочности и относительное удлинение мембран из ПТФЭ после воздействия агрессивных сред

Содержание суспензии ПТФЭ, масс %	Контроль	HNO ₃	DMCO	Моторное масло	KOH	H ₂ O
Относительное удлинение, %						
ПТФЭ 50	334±39	355±22	332 ±24	361±42	312±29	304±22
ПТФЭ 60	298±31	300±36	293±49	319±42	315±21	322±26
ПТФЭ 70	260±21	278±28	264 ±18	241±45	255±27	247±35
ПТФЭ 80	216±26	23 ±34	222±13	208±28	212±26	230±27
Предел прочности, МПа						
ПТФЭ 50	2.26±0.18	2.38±0.41	2.18±0.37	2.27±0.32	2.17±0.23	2.28±0.31
ПТФЭ 60	2.00±0.33	2.09±0.39	2.14±0.32	2.07±0.18	1.95±0.24	2.12±0.27
ПТФЭ 70	1.85±0.26	1.73±0.18	1.92±0.25	1.94±0.21	2.00±0.19	1.91±0.31
ПТФЭ 80	1.53±0.31	1.55±0.23	1.60±0.31	1.55±0.30	1.63±0.35	1.61±0.31

Согласно полученным данным, мембраны из ПТФЭ сохраняли свои механические свойства независимо от содержания суспензии ПТФЭ в прядильном растворе и используемой агрессивной среды (табл. 2). Отсутствие значительных изменений прочности и относительного удлинения сформированных ПТФЭ мембран обусловлено следующим. Поскольку при обработке газообразной смесью азота и фтора продукты термодегградации ПВХ полностью удалялись из мембран, агрессивная среда взаимодействовала с чистым ПТФЭ, известным своей химической стойкостью. Поскольку при воздействии агрессивной среды разрушения полимера не происходило, мембраны сохраняли свои механические свойства.

Таким образом, изучено влияние содержания суспензии политетрафторэтилена в формовочном растворе, теплового воздействия (закалка и отжиг) и агрессивных сред при высоких температурах на прочность при растяжении и относительное удлинение сформированных политетрафторэтилен мембран. Установлено, что снижение содержания суспензии политетрафторэтилена в формовочном растворе и закалка улучшают прочность на разрыв и относительное удлинение политетрафторэтилен мембран. Мембраны, изготовленные из формовочных растворов с содержанием суспензии политетрафторэтилена от 50 до 60 мас. %, подвергшихся закалке, имели лучшие механические свойства среди исследованных групп. Воздействие на сформированные политетрафторэтилен мембраны концентрированных минеральных кислот и щелочей, биполярного апротонного растворителя, моторного масла и деионизированной воды при 100 °С в течение 48 часов не ухудшило их прочности на разрыв и относительного удлинения, демонстрируя их высокую химическую стойкость.

Список литературы

1. Feng S. at al. Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications, J. Memb. Sci. 549 (2018) 332–349.
2. Ebnesajjad, History of Expanded Polytetrafluoroethylene and W.L. Gore & Associates, in: Introd. to S.Fluoropolymers, Elsevier, 2021: pp. 33–42.
3. Su C. at al. Novel PTFE hollow fiber membrane fabricated by emulsion electrospinning and sintering for membrane distillation, J. Memb. Sci. 583 (2019) 200–208.
4. Yu S. at al. Pore structure optimization of electrospun PTFE nanofiber membrane and its application in membrane emulsification, Sep. Purif. Technol. 251 (2020) 117297.

5. Zou F. et al., Dynamic hydrophobicity of superhydrophobic PTFE-SiO₂ electrospun fibrous membranes, *J. Memb. Sci.* 619 (2021) 118810.
6. Li J. et al. Electrochemical performance and thermal stability of the electrospun PTFE nanofiber separator for lithium-ion batteries, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46508.
7. Kolesnik I. et al. Characterization and Determination of the Biocompatibility of Porous Polytetrafluoroethylene Membranes Fabricated via Electrospinning, *J. Fluor. Chem.* 246 (2021) 109798.
8. Puts G.J. et al. Polytetrafluoroethylene: Synthesis and Characterization of the Original Extreme Polymer, *Chem. Rev.* 119 (2019) 1763–1805.
9. Feng Y. et al. Mechanical properties and chemical resistance of electrospun polytetrafluoroethylene fibres, *RSC Adv.* 6 (2016) 24250–24256.

ТЕКСТИЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ЭКГ

В.А. МЕНЗЕЛИНЦЕВ, М.И. ФАТКУЛЛИН, Е.С. ШЕРЕМЕТ, Р.РОДРИГЕС

Научный руководитель – Ph.D, профессор Е.С. Шеремет

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: vmenzelincev@tpu.ru

Умная одежда – это та самая вещь, что вскоре сможет поднять качество жизни человека на новый уровень. Спектр применений неограничен: развлечение, коммуникации и связь, медицина и здравоохранение, спорт, мода, обеспечение личной безопасности и пр. Начиная с простых вещей, как отсутствие необходимости залезать лишний раз в карман за кошельком, заканчивая постоянным мониторингом показателей жизнедеятельности человека или созданием интерфейсов удаленного управления имплантатами и другой электроникой. И все это без громоздких устройств, мешающих комфорту.

Обычные электроды нельзя использовать для решения представленных выше задач, так как они должны отвечать определенным требованиям. Они должны быть эластичными, механически стабильными, не смываться водой и не терять своих свойств в процессе работы. Также стоит отметить, что материал электродов не должен быть токсичным для организма человека [1].

В данной работе исследовалась возможность создания текстильного электрода из восстановленного оксида графена, который представляет из себя «сэндвич», состоящий из 3 слоев: ткань, полиэтилентерефталат (ПЭТ), оксид графена.