

Сравнительный анализ структуры полимерных нетканых материалов, полученных методом электроспиннинга и аэродинамического формования в турбулентном газовом потоке

Фомичев А.К., Волокитина Т.Л.
agronianin@mail.ru

*Научный руководитель: Волокитина Т.Л., аспирант кафедры ТиЭФ ФТИ
Национального исследовательского Томского политехнического университета*

Медицина в наши дни ищет новые способы скорейшего восстановления организмом человека важных жизненных функций и реабилитации пациентов после тяжелых заболеваний. Поэтому внимание ученых направлено на перспективные полимерные материалы, которые позволяют управлять структурно-функциональным состоянием клеток, участвующих в регенеративных процессах.

Для этих целей широко применяют специальные трехмерные нетканые матриксы, которые могут регулировать процессы восстановления живых тканей. Однако данные материалы должны обладать рядом необходимых физико-механических, химических и биологических свойств.

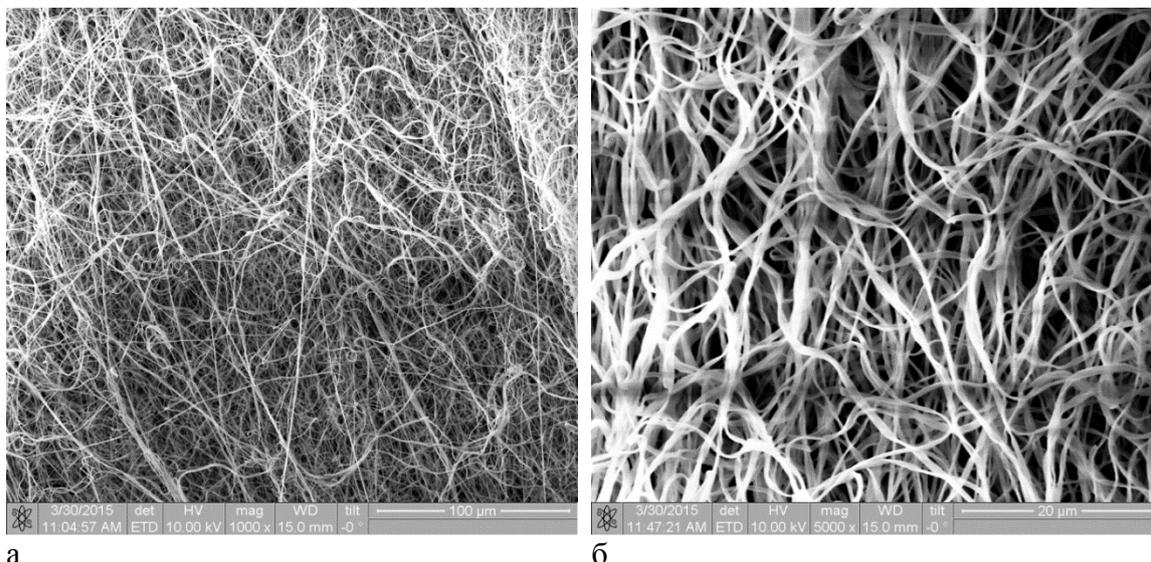
Существуют различные методы получения полимерных матриксов. Самыми передовыми и эффективными на данный момент являются метод электроспиннинга (electrospinning, ES) и аэродинамического формования в турбулентном газовом потоке (solution blow spinning, SBS). Метод электроспиннинга основан на использовании электростатических сил для формирования волокон из полимерного раствора или расплава. Этот метод подходит для создания тонких волокон, диаметром от нано- до микрометра, имеющих большую удельную поверхность. Матриксы, полученные данным методом, имеют высокую степень однородности, а также высокие прочностные свойства [1, 2]. Аэродинамическое формирование в турбулентном газовом потоке – это изготовление полимерных нетканых материалов из растворов или расплавов под действием нагретого сжатого газа или воздуха [3].

Манипулируя технологическими параметрами формирования можно получить нетканые материалы, которые будут обладать требуемыми характеристиками. Одними из значимых свойств нетканых матриксов является их морфология, определяющая механические свойства, а также дальнейшую сферу применения материалов. Целью данной работы было сравнение структуры нетканых матриксов, полученных методом электроспиннинга и аэродинамическим формованием.

Полимерные нетканые матриксы были сформированы из раствора сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом в смеси метилэтилкетона и диметилформамида, взятых в объемном отношении 1:2. Формирование нетканых материалов методом электроспиннинга осуществлялось с помощью установки «NANON-01» при следующих параметрах: расход полимерного раствора 5 мл/час, диаметр иглы 0,1 мм, расстояние от сопла до сборочного коллектора 16 см, разность потенциалов 20 кВ. Формирование нетканых материалов методом SBS осуществляли с использованием установки, описанной в работах [4, 5] при следующих технологических параметрах: расход раствора 60 мл/час, давление сжатого воздуха 0,2 МПа, диаметр сопла подачи полимерного раствора 0,6 мм, диаметр сопла для подачи сжатого воздуха 0,9 мм расстояние от сопла до сборочного коллектора 30 см.

Морфологию поверхности нетканых матриксов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D (ускоряющее напряжение 10 кВ). Анализ диаметра волокон проводился в ручную с использованием программного обеспечения Image J 1.38 измерением диаметров не менее 100 волокон.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности нетканых материалов, сформированных из раствора сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом методом электроспиннинга, приведены на рисунке 1.



а

б

Рисунок 1. СЭМ-изображения нетканых материалов, полученных методом электроспиннинга при увеличении $\times 1000$ (а) и $\times 5000$ (б)

Полученные результаты демонстрируют, что нетканые материалы, полученные методом электроспиннинга, состоят из одиночных не выровненных нановолокон, которые плотно упакованы и сильно переплетены.

Морфология поверхности матриксов, сформированных методом аэродинамического формования, приведена на рисунке 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что матриксы обладают сложной пространственной организацией с преобладанием в структуре свободно упакованных пучков выровненных микроволокон.

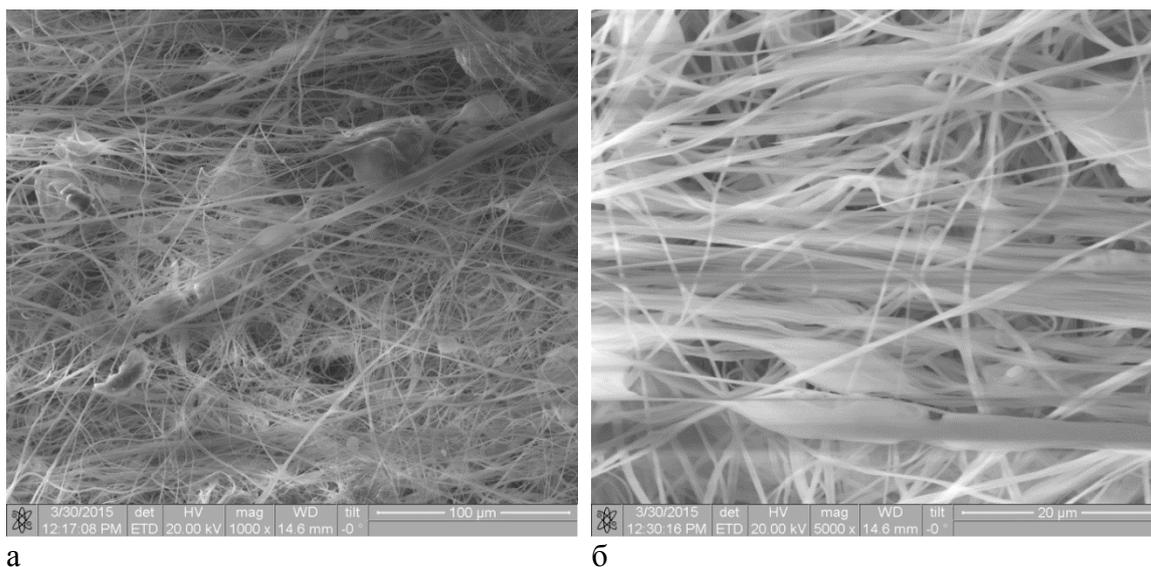


Рисунок 2. СЭМ-изображения нетканых материалов, полученных аэродинамическим формованием при увеличении $\times 1000$ (а) и $\times 5000$ (б)

На рисунке 3 представлены гистограммы распределения одиночных волокон материалов по диаметру, которые показывают, что электроспиннинговые материалы имеют узкое распределение волокон со средним диаметром $(0,37 \pm 0,14)$ мкм. В то время, как нетканые матриксы, полученные аэродинамическим формованием, представлены волокнами среднего диаметра $(0,54 \pm 0,20)$ мкм, объединяющихся в пучки размерами от 1,2 до 12,8 мкм в зависимости от их количества. Кроме того, в SBS материалах присутствуют глобулы (Рис. 2а), организованные клубками пучков волокон, средними размерами в диаметре $(11,4 \pm 4,8)$ мкм. Таким образом, проведенные исследования показывают, что сформированные нетканые материалы, существенно отличаются по своей структуре.

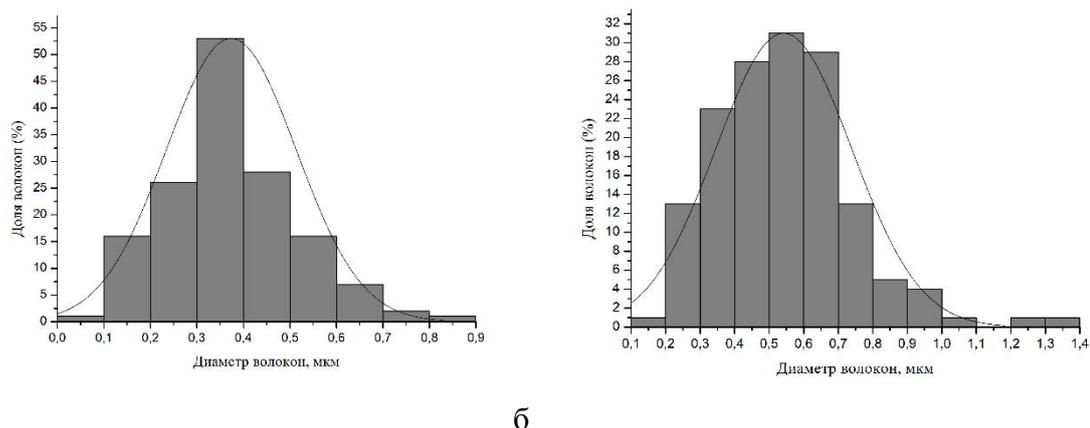


Рисунок 3. Гистограммы распределения по диаметру волокон нетканых материалов, полученных методом электроспиннинга (а) и аэродинамическим формованием (б)

Структура нетканых матриксов обусловлена механизмами образования волокон в процессе их формирования. Для электроспиннинговых материалов характерно узкое распределение волокон по диаметру, т.к. в процессе растяжения струи полимерного раствора под действием высокого напряжения происходит образование конуса Тейлора с дальнейшим разделением первичной струи на равные части, которые в дальнейшем также продолжают разделяться на микроволокна до высыхания растворителя и достижения коллектора твердым волокном [1]. При аэродинамическом формировании образование волокон происходит под действием сжатого газа, когда полимерный раствор попадает в зону турбулентного потока, где основным процессом является изгиб и закручивание струи в волокна [6].

В работе исследовано влияние метода формирования на структуру нетканых материалов, сформированных из раствора сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом. Показано, что нетканые материалы, сформированные методом электроспиннинга, представлены в виде цилиндрических одиночных волокон среднего диаметра 0,37 мкм, а нетканые материалы, полученные аэродинамическим формированием в турбулентном газовом потоке, состоят из волокон среднего диаметра 0,54 мкм, объединенных в макропучки. Обладая более узким распределением волокон по диаметру, электроспиннинговые материалы, могут широко использоваться в качестве мембран [7], а также для определения специфичных белков в образце [8]. Нетканые материалы с наличием глобул, характерных для метода аэродинамического формирования, подходят для некоторых биомедицинских применений, где основные волокна обеспечивают большую поверхностную площадь, а глобулы выступают в качестве резервуаров лекарственных средств или биомолекул для контролируемого высвобождения [9].

Список литературы:

1. Reneker D.H., Yarin A.L. Electrospinning jets and polymer nanofibers // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – N. 10. – P. 2387-2425.
2. Subbiah T., Bhat G.S., Tock R.W., Parameswaran S., Ramkumar S.S. Electrospinning of nanofibers // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – V. 96. – N. 2. – P. 557-569. doi:10.1002/app.21481.
3. Medeiros E.S., Glenn G.M., Klamczynski A.P., Orts W.J., Mattoso L.H.C. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 113. – P. 2322-2330. doi:10.1002/app.30275
4. Bolbasov E.N., Lapin I.N., Tverdokhlebov S.I., Svetlichnyi V.A. Aerodynamic synthesis of biocompatible matrices and their functionalization by nanoparticles obtained by the method of laser ablation // *Russian Physics Journal* – 2014. – V. 57. – P. 293-300. doi:10.1007/s11182-014-0238-2.
5. Bolbasov E.N., Anissimov Y.G., Pustovoytov A.V, Khlusov I.A., Zaitsev A.A., Zaitsev K.V, et al. Ferroelectric polymer scaffolds based on a copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride: fabrication and properties // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – V. 40. – P. 32-41. doi:10.1016/j.msec.2014.03.038.
6. Sinha-Ray S., Yarin A.L., Pourdeyhimi B. Meltblowing: I-basic physical mechanisms and threadline model // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108. – N. 3. – P. 034912. doi:10.1063/1.3457891.
7. Lalia B.S., Guillen-Burrieza E., Arafat H.A., Hashaikeh R. Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP)

- electrospun membranes for direct contact membrane distillation // Journal of Membrane Science. – 2013. – V. 428. – P. 104-115. doi:10.1016/j.memsci.2012.10.061.
8. Cho E., Kim C., Kook J.-K., Jeong Y.I, Kim J.H., Kim Y.A., et al. Fabrication of electrospun PVDF nanofiber membrane for Western blot with high sensitivity // Journal of Membrane Science. – 2012. – V. 389. – P. 349-354. doi:10.1016/j.memsci.2011.10.047.
 9. Oliveira J.E., Mattoso L.H.C., Orts W.J., Medeiros E.S. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – V. 2013. doi:10.1155/2013/409572.

Радиационно–химическая и термическая прививка тонких пленок ПВДФ для функциональной мембраны

Иль А.П., Дюсембекова А.А.
nastya_111993@mail.ru

Научный руководитель: с.н.с Сохорева В.В., НИ ТПУ

Проведена термическая полимеризация стирола, сорбированного в пленку ПВДФ из толуольного раствора, с последующим сульфированием полученного материала.

В работе исследовались закономерности радиационно-химической и термической прививки для тонких пленок ПВДФ. Показано, что объединение процессов образования свободных радикалов и прививки мономера позволяет значительно улучшить параметры функциональной мембраны и сократить время эксперимента.

Ключевые слова: протонообменные мембраны, термическая полимеризация стирола, радиационно-химическая полимеризация.

Введение: Протонпроводящие мембраны для твердотельных топливных элементов должны удовлетворять определенным требованиям: во-первых высокой протонной проводимостью химической стойкостью способностью работать при повышенных температурах.

Применяемые в настоящее время перфторсульфоновые мембраны «Нафийон» (фирма DuPont, USA) удовлетворяют этим требованиям, однако имеют ограничения по температуре (их температурный диапазон ограничен 90⁰С), кроме того их коммерческая цена достаточно высокая.

В связи с этим актуальными являются синтез и исследования новых термически устойчивых и более дешевых мембран. Альтернативным аналогом могут быть полимерные мембраны (ПОМ) из поливинилиденфторида (ПВДФ), модифицированного радиационно-химическим путем. Для этого полимеру необходимо придать протонопроводящие свойства так как в обычном состоянии ПВДФ является диэлектриком и проводимостью не обладает [2].

Работа посвящена исследованию процессов радиационно-химической и термической модификации ПВДФ для формирования в нем протонопроводящих свойств.