

**ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ СПКАНИЕМ**

И.М. Колесник

Научный руководитель: н.с., к.т.н. Е.Н. Больбасов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kolesnik0796@gmail.com

**POROUS POLYTETRAFLUOROETHYLENE MEMBRANES FABRICATED
BY ELECTROSPINNING METHOD WITH SINTERING PROCESS**

I.M. Kolesnik

Scientific supervisor: Research Fellow, PhD. E.N. Bolbasov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, 634050

E-mail: kolesnik0796@gmail.com

Abstract. *Polytetrafluoroethylene (PTFE) is one of suitable materials for the purposes of tissue engineering and chemical technology due to its physico-chemical properties and mechanical characteristics. However, conventional fabrication methods of PTFE porous membranes have disadvantages which confine application areas by reason of a insufficient surface-to-volume ratio and poor porosity at small thickness. In the paper the results of using PTFE water suspension with a solution of water-soluble polymer for preparation of porous membranes by electrospinning are reported. The physico-chemical characteristics of membranes were investigated depending on the content of PTFE dispersion in spinning solution. There were found high hydrophobicity of PTFE electrospun membranes. Main reasons of poor mechanical properties of porous membranes at high content of PTFE suspension in spinning solution are discovered.*

Введение. На сегодняшний день изделия с развитой поверхностью на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) по причине высокой химической и термической устойчивости, гидрофобности находят широкое применение в химической промышленности для очистки сбросных газов, мембранной и осмотической дистилляции, разделения водной и органических фаз, фильтрации кислот и щелочей [1]. В реконструктивно хирургии и тканевой инженерии материалы из ПТФЭ благодаря биоинертности и своим диэлектрическим свойствам используются в качестве покрытий стентов сосудов, гортани, имплантатов стенок клапанов сердца, тканеинженерных мембран в стоматологии, пластической хирургии и т.д. [2]. Основными методами изготовления пористых изделий из ПТФЭ являются методы термомеханической обработки, лазерной абляции и применение порообразователей [3, 4]. Также для получения пористых нетканых материалов широко используется метод электроформования. Однако прямое электроформование ПТФЭ невозможно по причине отсутствия подходящих растворителей и высокой вязкости его расплава. В данной работе описывается метод получения пористых ПТФЭ мембран из водной суспензии ПТФЭ с волокнообразующим полимером – поливиниловым спиртом (ПВС), а также исследованы особенности их строения в зависимости от технологических параметров получения.

Материалы и методы. Для формирования нетканых материалов использовался ряд прядильных растворов с различным содержанием суспензии Ф-4Д и 9 %-ого водного раствора (ПВС): 50, 60, 70 и 80 масс.%. суспензии. Формирование нетканых материалов осуществилось методом электроформования (Nanon NF-101, Япония) при следующих технологических параметрах: напряжение – 25 кВ, расход прядильного раствора – 2 мл/час, расстояние между капилляром и коллектором – 15 см. После формирования образцы нагревались до 360 ± 10 °С и выдерживались при заданной температуре в течение 5 часов. Измерение вязкости прядильных растворов проводилось с помощью синусоидального вибровискозиметра (AND SV-10, Япония). Исследование морфологии сформированных материалов осуществлялось с использованием сканирующего электронного микроскопа (JEOL JCM-6000, Япония). Определение прочности и относительного удлинения при одноосном растяжении проводилось согласно ГОСТ Р 53226-2008 с использованием разрывной машины (Instron 3344, США). Смачивание поверхности водой измерялось с помощью оптического гониометра (Easy Drop-100, Германия).

Результаты и обсуждение. Изображения поверхности полученных изделий в зависимости от массового содержания суспензии ПТФЭ в прядильном растворе до (левый столбец) и после термической обработки (правый столбец) представлены на рисунке 1.

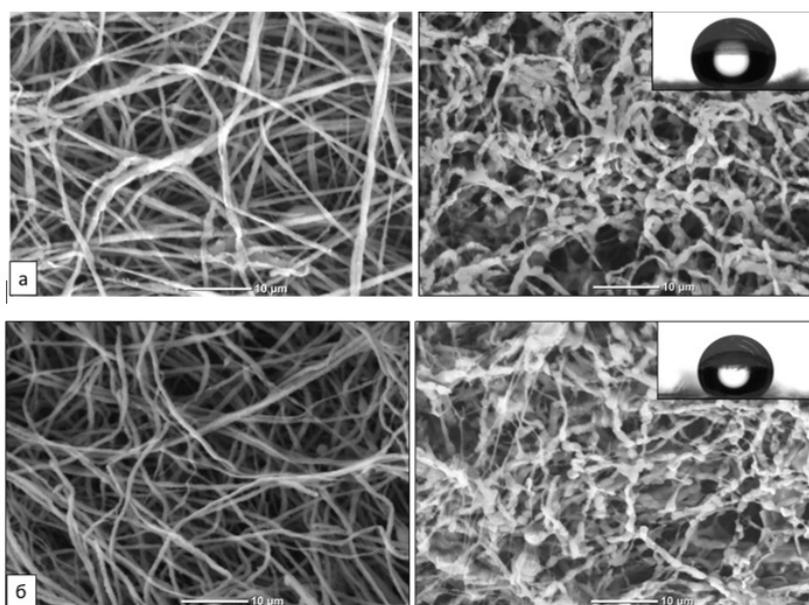


Рис. 1. Изображения нетканых материалов, сформированных из растворов с содержанием суспензии ПТФЭ от а) 50 до б) 80 масс. % (левый столбец – исходные, правый – после обработки при 360 °С)

Исходные полимерные мембраны сформированы хаотично переплетающимися волокнами правильной цилиндрической формы. На поверхности волокон отсутствуют дефекты в виде разрывов и трещин и утолщений, что свидетельствует об оптимально подобранных технологических режимах. Термообработка исходных образцов проводилась для удаления остатков прядильного раствора и ПАВ, используемых в суспензии ПТФЭ. Обработка проводилась при температуре 360 °С и приводит к изменениям морфологии волокон; на их поверхности образуются утолщения и разрывы. Пористость полученных мембран достоверно не зависит от содержания суспензии и составляет 83 ± 2 %.

Таблица 1

Параметры мембран в зависимости от содержания ПТФЭ в прядильном растворе

Содержание дисперсии ПТФЭ, масс. %	Вязкость раствора, мПа*с	Средний диаметр волокон, мкм		Механические свойства	
		до обработки	после обработки	Прочность, МПа	Относ. удлинение, %
50	414±12	0.96±0.18	1.02±0.18	0.45±0.02	115±16
60	332±10	0.94±0.14	0.90±0.17	0.31±0.04	113 ± 8
70	217±6	0.89±0.16	0.95±0.19	0.13±0.01	63 ± 5
80	136±4	0.77±0.16	0.96±0.18	0.06±0.01	43 ± 4

С увеличением содержания суспензии ПТФЭ в прядильном растворе средний диаметр волокон уменьшается, что обусловлено снижением вязкости прядильного раствора. Формирование дефектов в волокне обусловлено разложением ПВС, ПАВ и удалением воды из объема волокна в процессе температурной обработки, что приводит к формированию пустот между частицами ПТФЭ, заполнение которых затруднено даже при использовавшихся температурах вследствие высокой вязкости расплава ПТФЭ. Поскольку кристаллическая фаза занимает меньший объем, чем аморфная, то в образцах в процессе охлаждения после их нагрева могут возникают напряжения, стимулирующие образование дефектов в полимерных волокнах. Таким образом, меньшее количество дефектов и как следствие, лучшие физико-механические свойства наблюдаются у мембран, полученных из прядильных растворов с низкой концентрацией суспензии ПТФЭ, при большем количестве пластификатора в них.

Исследования смачивания поверхности сформированных полимерных мембран свидетельствует о том, что все мембраны являются гидрофобными, со значением краевого угла смачивания поверхности капель воды составляет ~ 125° и не зависит от содержания суспензии ПТФЭ.

Заключение. Высокие гидрофобность мембран позволяет использовать их в качестве фильтров для разделения компонентов водно-масляных смесей. Биоинертность пористых материалов из ПТФЭ открывает множество применений для тканевой инженерии. С учетом термостойкости ПТФЭ и высокой пористости мембран они могут использоваться в качестве матриц для катализаторов применимых в некоторых химических процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui Z., Drioli E., Lee Y.M. Recent progress in fluoropolymers for membranes // Prog. Polym. Sci. – 2014. – Vol. 39. – P. 164–198.
2. Carbonell J.M., Martín I.S., Santos A., Pujol A., Sanz-Moliner J.D., Nart J. High-density polytetrafluoroethylene membranes in guided bone and tissue regeneration procedures: a literature review // Int. J. Oral Maxillofac. Surg. – 2014. – Vol. 43. – P. 75–84.
3. Guo Y., Chen J., Hao X., Zhang J., Feng X., Zhang H., A novel process for preparing expanded Polytetrafluoroethylene(ePTFE) micro-porous membrane through ePTFE/ePTFE co-stretching technique // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 2081–2085.
4. Grakovich P.N., Ivanov L.F., Kalinin L.A., Ryabchenko I.L., Tolstopyatov E.M., Krasovskii A.M. Laser ablation of polytetrafluoroethylene // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – Vol. 79. – P. 626–634.