

Были проведены исследования растворимости смесей ПЭТ/ПК в метиленхлориде непосредственно после получения на экструдере и после дополнительной выдержки смесей в ИИРТ при 280°C (рис. 9), прохождения трансэтерификации, особенно после дополнительной выдержки, поскольку очевидно ПК дис. имеет линейную структуру и низкую вязкость расплава, а ПК втор. бутыл. повышенное количество конечных функциональных групп, которые активно берут участие в химических реакциях [12–13].

Таким образом, явление трансэтерификации в смесях полизифиров интересное, направление их модификации является перспективным и требует дополнительных исследований.

Литература

1. Paul D.R. Newman S. Polymer Blends. New York. San Francisco-London. By Academic Press.Inc. 1978.-540p.
2. Пол. Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. М.:Мир.-550с.
3. Utracki L. A. Polymer Blends Handbook. London. -2002. P. 1396.
4. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.:Химия. - 1977. - 304с.
5. Huang Z.H., Wang Li Hui. Infrared studies of transesterification in poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986. -№7. - p.255 -259.
6. Xue, M. L., Yu, Y. L., Sheng, J., Chuah, H. H. Crystallization and spherulitic growth kinetics of poly(trimethylene terephthalate)/polycarbonate blends.// J. Macro Sci, Part B. -2005. - №44. - p.531.
7. Нильсен И. Механические свойства полимеров. М.: Химия. - 1978. 648 с.
8. Brostow W., Chiu R., Kalogeras I. M., Vassilikou-Dova A. Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. // Materials Letters. - 2008.- №62. - p. 3152-3155.
9. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. 4-е издание. М.:Химия. 1992. - с.248.
10. Sperling L.H. Introduction to physical polymer Science. -N.Y.-1986. p.458.
11. Пол. Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. НОТ. Санкт-Петербург. 2009. в 2-х томах.-1224 с.
12. Buthaina A., Karrer I., Kadum M. Influence of Polymer Blending on Mechanical and Thermal Properties. // Modern Applied Science. - 2010. - Vol. 4, No. 9. 135–142p.
13. Al-Rawajfeha A. E., Al-Salahb H. A., Al-Rhaelc I. Miscibility, Crystallinity and Morphology of Polymer Blends of Polyamide-6/ Poly (β -hydroxybutyrate). // Jordan Journal of Chemistry. - 2006.- Vol. 1. - No.2. - pp. 155–170.

УДК 678

Влияние параметров электростатического формования на характеристики наноматриков из разрушаемых полизифиров биопластотан

Т.Г. ВОЛОВА^{1,2}, Д. Б. ГОНЧАРОВ¹, А.Г. СУКОВАТЬЙ², Е.И. ШИШАЦКАЯ^{1,2}

¹ Сибирский Федеральный университет, г. Красноярск

² Институт биофизики СО РАН, г. Красноярск

Volova45@mail.ru

Рассмотрены результаты получения наноматриков, сформированных ультратонкими волокнами и ПГА с применением специализированной автоматизированной установки и влияние параметров процесса на структуру и физико-механические свойства сформованных ЭСФ-изделий

Ключевые слова: электростатическое формование (ЭСФ), поли-3-гидроксибутират (ПЗГБ), полигидроксиалканоаты (ПГА), Биопластотан

The results of obtaining of nanomatriks, which formed by ultrathin fibers and PGA using a dedicated automated installation equipment, and the influence of process parameters on the structure and physical properties of the molded ESP- products are considered.

Keywords: electrostatic spinning (ESF), poly-3-gidrokisbutirat (P3GB), polyhydroxyalkanoates (PHAs), Bioplastotan

Введение

Электростатическое формование (ЭСФ) является перспективным методом получения изделий для биомедицины (нановолокна, наноматриксы и наномембранны). Фундаментальная основа метода была заложена в 30-40-е годы прошлого столетия, когда было запатентовано несколько вариантов установок с использованием электростатической силы и способов получения ультратонких волокон [1], однако теоретические основы метода сформулированы в 60-е годы XX столетия в фундаментальной работе Taylor [2]. Принцип метода

заключается в образовании филаментов в сильном электрическом поле, возникающем между двумя электродами с противоположным зарядом. Этот метод получил сильное развитие в последние годы в связи с потребностями новых биомедицинских технологий, в частности, клеточной и тканевой инженерии. Технология ЭСФ позволяет получать системы, максимально приближенные к характеристикам нативных тканей [3]. Качество и характеристики получаемых наноматриков существенно варьируются в зависимости от параметров процесса ЭСФ, при этом необходимые параметры процесса

формования, обеспечивающие заданные характеристики получаемых изделий, специфичны для каждого полимерного материала [4].

К настоящему моменту описаны различные варианты ЭСФ для получения наноматриксов из полимеров различного типа, как синтетического, так и природного происхождения, в том числе из особо востребованных биоразрушаемых полимеров медицинского назначения. Среди биоразрушаемых полизифиров наиболее освоены полилактиды (ПМК) и полигликолиды (ПГК), которые с 1970 г. разрешены для использования в медицине в США (United States Food and Drug Administration - FDA). На втором месте по значимости – полигидроксиалканоаты (ПГА), которые по сравнению с ПМК, термопластичны, имеют меньшее воздействие на pH тканей и более высокие механические свойства, и длительные времена резорбции *in vivo* [5]. Освоение метода ЭСФ значительно ПГА начато сравнительно недавно. Первые публикации, показавшие возможность использования этого метода для получения ультратонких волокон из полимеров этого класса появились в 2006–2007 гг. [6–7]; к настоящему моменту количество публикаций возрастает [8–10].

При сравнительном исследовании структуры поверхности и биологических свойств матриксов различных типов, полученных из ПГА, нами было показано, что наноматриксы, полученные методом ЭСФ с использованием сконструированной лабораторной установки, обеспечивают более высокие прикрепляемость и рост фибробластов по сравнению с гладкими 2D- и прессованными 3D-носителями [11].

В настоящей работе представлены результаты получения наноматриксов, сформированных ультратонкими волокнами и ПГА с применением специализированной автоматизированной установки, что позволило изучить влияние параметров процесса на структуру и физико-механические свойства сформованных ЭСФ-изделий.

Объекты и методы исследования

Использованы высокоочищенные образцы полимера 3-гидроксимасляной кислоты (ПЗГБ), синтезированные бактериями *Cupriavidus eutrophus* B-10646 по запатентованной технологии [12]; зарегистрированная марка ПГА и изделий - Биопластотан [13]. Степень кристалличности ПЗГБ – 76 %, температура плавления и термической деградации, соответственно, 167 и 270°C; молекулярно-массовые характеристики следующие: средневесовая молекулярная масса 1 300 кДа, полидисперсность 1,80.

Для получения наноматриксов использована автоматическая установка Nanop 01A (MECC Inc., Япония), позволяющая варьировать основные параметры формования с целью оптимизации метода и получения матриксов с различной структурой поверхности. Основными исследуемыми параметрами процесса ЭСФ на установке Nanop 01A были: концентрация полимерного раствора; скорость подачи полимерного раствора; напряжение; расстояние между электродами; тип принимающей мишени. В качестве собирающей мишени для получения неориентированных или ориентированных волокон использовали, соответственно, плоскую стальную пластину или крутящийся барабан (скорость вращения 1000 об./мин.), покрытые алюминиевой фольгой, для лучшего сбора сформированных образцов.

Образцы полученных наноматриксов для исследования были подготовлены согласно ГОСТ 11262-80. Микрострук-

туру поверхности и диаметр нановолокон анализировали на сканирующем электронном микроскопе TM-3000 (Hitachi HT Corporation) при напряжении 5 и 15 кВ. Предварительно на образцы напылили золото (10 мА, 40 сек.) с помощью установки вакуумного напыления Emitech K575X. Толщину наноматриксов образцов определяли электронным микрометром; физико-механические свойства (модуль Юнга (E , ГПа), напряжение (σ , МПа) и удлинение при разрыве (ϵ , %)) – на универсальной электромеханической разрывной машине Instron 5565 (Instron, Великобритания); характеристики поверхности рассчитывали на базе измерения контактного краевого угла смачивания поверхности водой: (θ , град), свободную поверхностную энергию (γ_S), свободную энергию межфазовой поверхности (γ_{SL}) и величину сил сцепления (W_{SL}) (эр/см²), используя известные уравнения де Жена [14] (де Жен, 1987).

Результаты и обсуждение

Электростатическое формование полимерных растворов ПЗГБ в диапазоне концентраций 1–10 % позволило получить семейство ультратонких волокон с различными характеристиками. Стабильное формование волокон реализовано из полимерных растворов (от 2 до 8 %) при изменении напряжения от 9 до 30 кВ вне зависимости от толщины используемого капилляра, при расстоянии между электродами равным 15 см. Полученные волокна имели правильную цилиндрическую форму и гладкую поверхность (рис. 1).

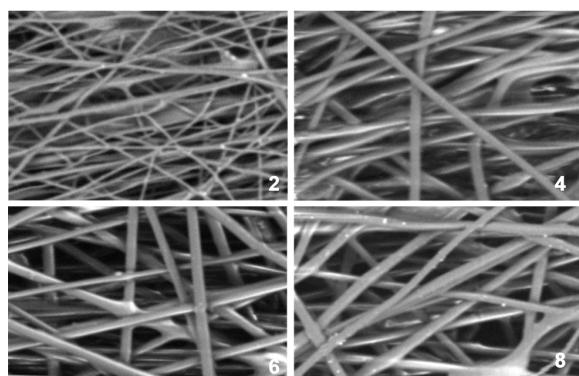


Рис. 1. РЭМ-снимки ультратонких волокон, полученных методом ЭСФ из растворов ПЗГБ различной концентрации (2, 4, 6, 8 вес. %)

Выявлено значительное влияние концентрации полимерного раствора на диаметр образующихся ультратонких волокон, который варьировал от 0,45 до 3,14 мкм. В исследованном диапазоне варьирования концентраций раствора ПЗГБ зависимость диаметра полученных нановолокон от плотности раствора – линейна. Одновременно с увеличением диаметра волокон отмечено увеличение пространства между отдельными волокнами в формирующемся наноматриксе порядка от 2 до 10 мкм, а также увеличение толщины изделия (от 0,010 до 0,075 мкм).

Показано значительное влияние диаметра УВ на физико-механические характеристики сформованных из них изделий (рис. 2). Так, с увеличением диаметра УВ от 0,45 до 3,14 мкм отмечено повышение эластичности, показателем которого служит величина удлинения при разрыве (которая возросла более чем в 2 раза (от 4,5 до 10,6 %)) на фоне снижении прочности, характеризуемой напряжением при разрыве (снижение от 23,16 до 6,65 МПа) и модулем Юнга (снижение от 1,16

до 0,3 ГПа). По величине модуля Юнга (0,3–1,16 ГПа) изделия, полученные из ПЗГБ методом ЭСФ, сопоставимы с полиэтиленом (0,2 ГПа) и полипропиленом (1,5–2,0 ГПа). По физико-механическим характеристикам, полученные наноматрицы сопоставимы с механическими характеристиками сухожилий человека (модуль Юнга 0,06 ГПа) и кожи (модуль Юнга 15–150 МПа, напряжение при растяжении 5–30 МПа) [15], то есть могут быть использованы в дальнейшем для разработки тканеинженерных эквивалентов.

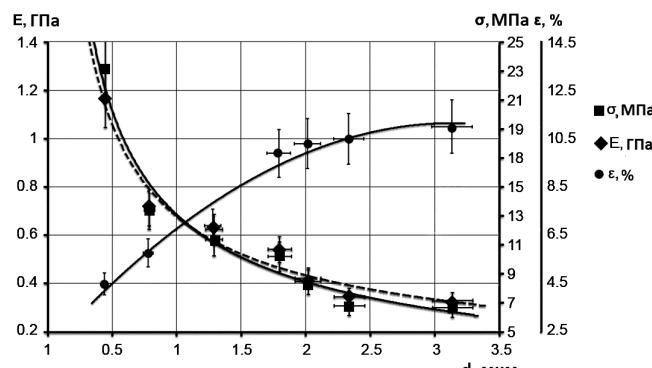


Рис. 2. Влияние процесса ЭСФ на характеристики получаемых из раствора ПЗГБ ультратонких волокон: а – зависимость диаметра волокон от концентрации полимерного раствора; б – физико-механические характеристики волокон различного диаметра: модуль Юнга (E , ГПа), напряжение (σ , МПа) и удлинение при разрыве (ϵ , %)

Результаты исследования влияния напряжения поля в диапазоне 15–30 кВ на морфологию и диаметр волокон показаны на рис. 3–4.

Процесс ЭСФ исследован при стабилизации следующих параметров (диаметр иглы 1 мм, концентрация раствора – 5 вес.%, скорость подачи раствора – 5 мл/ч; расстояние между электродами – 15 см). Волокна хорошего качества получены при величине электрического поля в диапазоне 15–30 кВ;

соответственно, при изменении диаметра волокон от 1,25 до 2,5 мкм. При снижении напряжения поля ниже 10–12 кВ образования волокон не происходило, независимо от концентрации полимерного раствора. Влияние скорости подачи раствора на характеристики волокон исследовано в диапазоне 2–8 мл/ч. При снижении скорости подачи раствора ниже 2 мл/ч имело место неустойчивое формование струи; при увеличении скорости до 8 мл/ч – формировались литьевые полимерные фрагменты.

Таблица 1. Характеристики поверхности наноматриксов, сформированных ультратонкими волокнами, полученными из растворов ПЗГБ методом ЭСФ.

Диаметр волокон, мкм	Толщина наноматрикса, мкм	Контактный краевой угол смачивания водой, θ °	Поверхностное натяжение, γ , эрг/см ²	Свободная энергия межфазовой поверхности, γ_{SL} , эрг/см ²	Величина сил сцепления, W_{SL} , эрг/см ²
0,45±0,10	0,010	51,20±1,06	68,54	2,54	118,42
0,79±0,12	0,023	52,23±0,70	68,88	2,73	117,39
1,29±0,16	0,030	56,57±1,50	70,27	3,67	112,91
1,8±0,17	0,036	63,23±0,75	72,25	5,50	105,59
2,02±0,15	0,050	66,97±1,23	73,30	6,74	101,28
2,34±0,24	0,070	68,23±0,31	73,64	7,20	99,80
3,14±0,38	0,075	68,80±0,26	73,79	7,42	99,13

Характеристики свойств поверхности наноматриксов, сформированных ультратонкими волокнами разного диаметра и полученных из растворов ПЗГБ различной концентрации, представлены в таблице 1. Наноматриксы толщиной 0,01–0,030 мкм, образованные волокнами диаметром 0,45–1,29 мкм, имели самые низкие значения краевого угла смачивания водой, косвенно характеризующего гидрофильность поверхностей ($51,20^\circ$ – $56,57^\circ$). Характеристики поверхности, рассчитанные по уравнениям Де Жена: поверхностное натяжение (γ_S) и свободная энергия межфазовой поверхности (γ_{SL}) также у

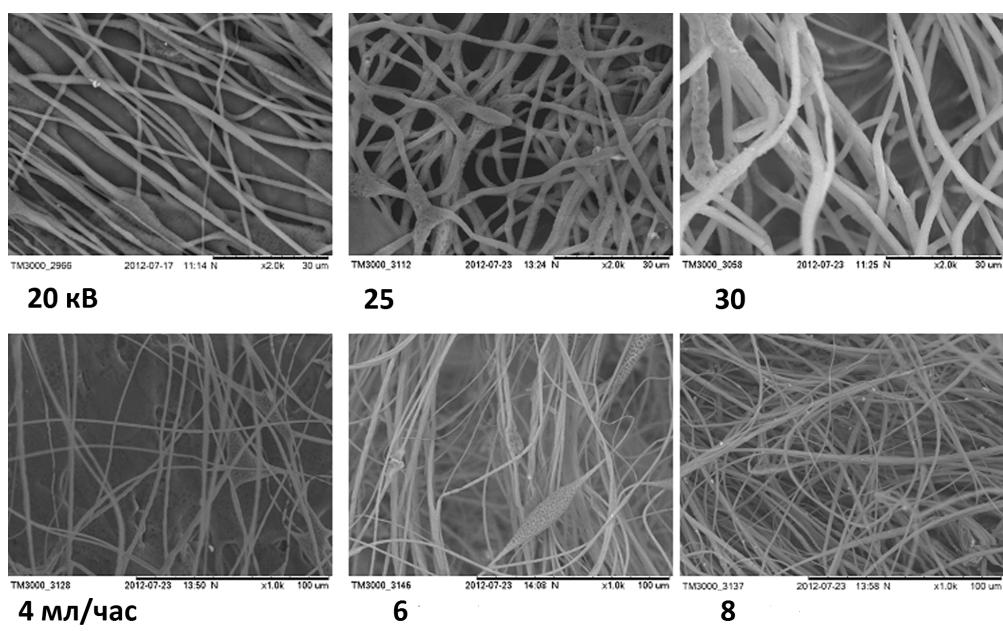


Рис. 3. РЭМ-снимки ультратонких волокон, полученных из раствора ПЗГБ при изменении напряжения поля (20–30 кВ) и скорости подачи раствора (4–8 мл/час).

этих образцов имели самые низкие значения при наиболее высоких показателях величины сил сцепления (WSL). При увеличении диаметра волокон от 1,8 мкм и толщины матриков, которая возрастала, величина краевого угла смачивания возрастала. У наноматриков с увеличением диаметра волокон отмечена тенденция возрастания пористости. Самые тонкие волокна, диаметр которых составил 0,45 мкм, имели самые низкие значения пористости, порядка 43,5%; пористость наноматриков, сформированных волокнами диаметром от 0,79 до 3,14 мкм, была близкой, но выше, чем у самых тонких волокон (в диапазоне 62–65 %).

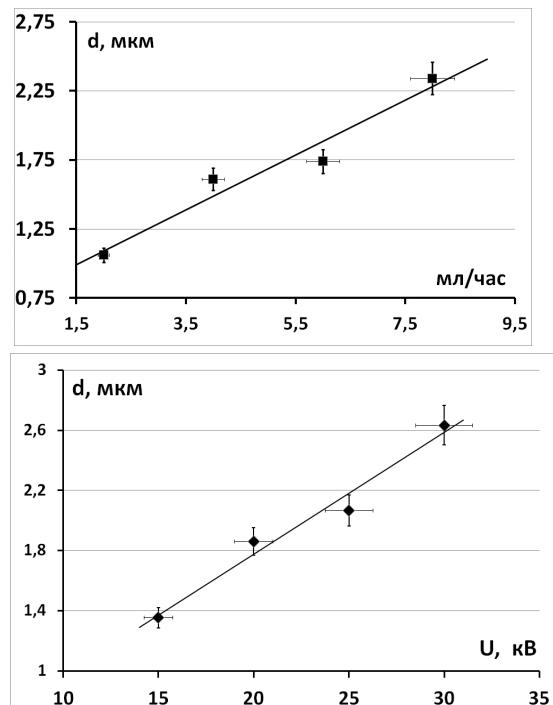


Рис. 4. Зависимости диаметра ультратонких волокон, полученных методом ЭСФ, от напряжения поля и скорости подачи раствора ПЗГБ.

Далее поиск, направленный на повышение характеристик клеточных носителей, был сосредоточен на оценке наноматриков с различной ориентацией волокон. Для этого в процессе ЭСФ использованы два принимающих коллектора (мишени): плоский, позволяющий получать неориентированные волокна, и вращающийся барабан (скорость 1000 об/мин), позволяющий получать ориентированные волокна. В данном случае использованы растворы ПЗГБ в хлороформе (концентрация 5 %); параметры ЭСФ были следующими: скорость подачи раствора 5 мл/ч, расстояние между электродами 15 см, напряжение 30 кВ. РЭМ снимки неориентированных и ориентированных волокон представлены на рис. 5.

Ориентация волокон оказывала существенное влияние на физико-механические характеристики матриков (рис. 6). Зарегистрировано значительное увеличение прочностных характеристик наноматриков, сформированных ориентированными волокнами. Так, модуль Юнга для ориентированных матриков из ПЗГБ составил 637 МПа (это в 1.8 раза выше, чем у неориентированных) (рис. 6, а). Наноматрицы из ориентированных волокон также имели более высокие значения напряжения при разрыве (рис. 6, б). При этом ориенти-

рованность волокон практически не влияла на эластичность матриков (рис. 6, в). Однако абсолютные значения удлинения при разрыве зависели от химического состава ПГА, и у сополимерных образцов достигали 16–22 %, то время как у матриков из гомополимера ПЗГБ (как ориентированных образцов, так и неориентированных) не превышали 13–15 %.

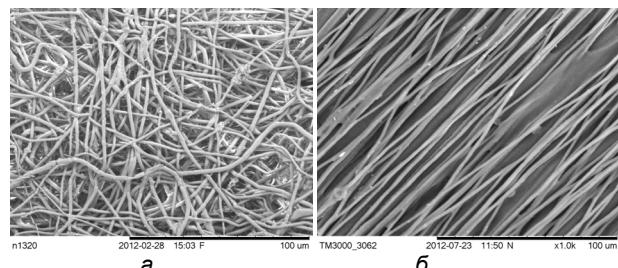
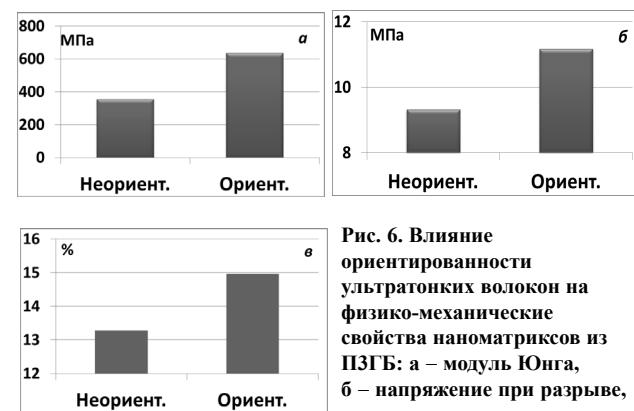


Рис. 5. РЭМ-снимки наноматриков, сформированных неориентированными (а) и ориентированными (б) волокнами, полученные методом ЭСФ из ПЗГБ.



Таким образом на примере поли-3-гидроксибутиратов показано, что варьируя параметры процесса электростатического формования возможно получение наноматриков хорошего качества, отличающихся структурой поверхности и физико-механическими характеристиками.

Работа выполнена в рамках mega-проекта по постановлению Правительства РФ № 220 от 09.04.2010 для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных в Российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (договор № 11.G34.31.0013) и Программы Президента РФ поддержки молодых учёных докторов наук (грант № МД-3112.2012.4)

Литература

- Formhls. US Patent No 2,169,962.1939.
- Taylor, G. Proc. Natl. Acad. Sci. London 1969, A313 (1515). P. 453-475.
- Shin, Song-Hee, et.al.//Journal of Tissue Engineering. 2012. V.3 (1).
- Travis, J., Horst, Sill, von Recum, A. // Biomaterials. 2008. V. 29. P. 1989-2006.
- Волова, Т.Г. и Шишацкая, Е.И. Биоразрушаемые полимеры: синтез, свойства, применение. Красноярский писатель: Красноярск. - 2011.- 49 п.л.
- Гордеев, С.А., Волова, Т.Г., Шишацкая, Е.И. // Пластические массы. 2006. № 4.С.49-52.
- Tong, H.W., Wang, M. // J.Nanosci.Nanotechnol. 2007.V.7. P.38-41.

8. Tong, H.W., Wang, M., and Lu, W. L. // J. Biomater. Sci. 2012. V. 23. P.779-806.
9. Wang, Y., Cao, R., Wang, P.P., et al. // Biomaterials. 2012. V.33. P. 485-493
10. Yu, B.-Y., Chen, P.-Y., Sun, Y.-M., et al. J. of Biomater. Sci.2012.V.23. P. 1-26.
11. Николаева, Е.Д., Гончаров, Д.Б., Шишацкая, Е.И. Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2011. - Т.6, № 2. С.65-70.
12. Волова, Т.Г. и Шишацкая, Е.И. Патент РФ на изобретение № 2439143.
13. Торговая марка "БИОПЛАСТОТАНТ™". Регистрационное свидетельство № 315652 Федерального института патентной экспертизы.
14. Де Жен П.Ж. Успехи физических наук. 1987. Т.151. С.619-681.
15. Ying T.H., Ishii D., Mahara A., et al. Biomaterials. 2008. V.29. P. 1307-1317.

УДК 678

Композиционные термопластичные материалы - свойства и способы переработки

Э.Я. БЕЙДЕР, С.В. МАЛЫШЕНОК, Г.Н. ПЕТРОВА

ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ
admin@viam.ru

В статье приведены механические и технологические свойства композиционных материалов стекло-, угле- и органопластиков на основе термопластичных связующих (КТМ). Приведены способы переработки их в изделия методами прессования, штамповки, гибки и сварки.

Ключевые слова: композиционные полимерные материалы (ПКМ), термопластичные связующие, штамповка, прессование, сварка.

In the article the mechanical properties of composite glass, carbon and organic plastics based on thermoplastic binders are given (CTM). The methods of manufacturing details from CTM by hot pressing, stamping, bending and welding are described.

Keywords: composite polymeric materials, thermoplastic binders, stamping, pressing, welding.

Развитие различных отраслей промышленности и, прежде всего, авиа- и автомобилестроения, неразрывно связано с созданием новых конструкционных материалов. Существенный вклад в улучшение характеристик машин и конструкций вносят композиционные материалы с полимерной матрицей (ПКМ) [2, 3, 8]. Более 40 лет в качестве полимерной матрицы использовались термореактивные материалы. Однако многокомпонентность термореактивных связующих, их ограниченная жизнеспособность, большая длительность процесса отверждения, многооперационность процесса переработки, недостаточная воспроизводимость свойств материалов, сложности утилизации брака и отходов переработки и создания безопасных для окружающей среды условий стимулировали поиски использования в качестве связующих термопластичных материалов.

Применение термопластичных матриц в составе композиционных термопластичных материалов (КТМ) обеспечивает ряд преимуществ: присутствие связующего с заданной молекулярной массой и завершенной химической структурой; неограниченный срок хранения полуфабриката (препрега, листа); отсутствие длительного процесса отверждения; способность к релаксации напряжений; возможность вторичной переработки; отсутствие выделения растворителей; взрывобезопасность, нетоксичность.

По уровню прочностных и упругих характеристик термопласти не уступают отверженным полимерам, а по химстойкости, тепло- и электроизоляционным характеристикам, герметичности в ряде случаев превосходят последние.

В связи с кратковременностью нагрева заготовок процесс формования деталей из КТМ менее трудоемок, особенно в

Таблица 1. Свойства отечественных КТМ [6, 7].

№№	Марка	Состав КТМ		Свойства				Режимы формования					
		п/п	КТМ	Наполнитель	Связующее	σ_b , МПа	E, МПа	$\sigma_{b\text{ сж.}}$, МПа	$\sigma_{b\text{ из.}}$, МПа	T _{пр.} , °C	T _{охл.} , °C	P _{уд.} , МПа	
1	Стеклопластик КТМС-1		Стеклоткань Т15(п)-76		Полисульфон ПСФ-150	410	16 000	410	540	260	80	1,0-1,5	
2	Стеклопластик КТМС-2		Стеклоткань Т15(п)-76		Поликарбонат	400	17 000	280	380		200	60	1,0-1,5
3	Органопластик КТМ-1-1		Ткань СВМ		Поликарбонат	650	30 000	210	410				
4	Органопластик КТМ-1-2		Ткань СВМ рогожка		Полиамид ПА-6 (леска) Пленка Ф-42Л	260÷340	~18 000	-	220÷280	250	60	1,0	
5	Стеклопластик КТМС-1П		Стеклоткань Т15(п)-76		Пленка полисульфоновая	330	-	320	280	260	80	1,0-1,5	
6	Стеклопластик ВПС-38Т		Стеклоткань Т10(ВМП)-4С		Полиэфирсульфон	565	24 500	400	610	340	80-100	1,5	
7	Углепластик КТМУ-1		Лента ЭЛУР-0,08П		Полисульфон ПСФ-150	1000	130 000	850	-	300	100	1,5-2,0	