

## **Композиционные материалы, сформированные методом двухканального электроформования из поликарбоната и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом**

**Е. Н. Больбасов, В. М. Бузник, К. С. Станкевич,  
С. И. Горенинский, Ю. Н. Иванов, А. А. Кондрасенко,  
В. И. Грязнов, А. Н. Мацулев, С. И. Твердохлебов**

---

Получены композиционные нетканые мембраны на основе поликарбоната (ПК) и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом методом двухканального электроформования с общим сборочным коллектором. Для проведения исследований было сформировано три группы материалов: первая — полимерная мембрана на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом, вторая — полимерная мембрана на основе ПК, третья — композиционная полимерная мембрана. Исследования морфологии полученных полимерных мембран методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали возможность изготовления композиционного материала с варьируемой площадью пор, что позволяет подобрать данный параметр в зависимости от назначения. Полученный композиционный материал, а также его составляющие исследованы методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР-) и ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Показано наличие электрически активных кристаллических фаз в композиционных мембранах и установлено, что сформированная композиционная нетканая мембрана представляет собой двойную систему с отсутствием химического взаимодействия между фазами.

**Ключевые слова:** электроформование, двухканальное электроформование, нетканые композиционные материалы, сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом, поликарбонат, фторполимеры.

---

### **Введение**

На сегодняшний день одной из наиболее интенсивно развивающихся областей переработки полимерных материалов является создание полупроницаемых полимерных мембран и исследование их строения и свойств. Это закономерно, поскольку мембраны или технологии на их основе применяют во многих отраслях [1]. При множестве методов изготовления полупроницаемых полимерных мембран особое внимание привлекают мембраны, изготовленные методом электроформования (электроспиннинг — electrospinning) [2], поскольку они обладают высокой открытой пористостью, значительной площадью свободной поверхности, высокой прочностью и т.д. Электроформование

позволяет использовать для изготовления мембран широкий спектр полимерных материалов и в значительном диапазоне варьировать структуру мембран, регулируя их свойства [3]. Следует отметить постоянно возрастающие требования к полимерным мембранам по комплексу физико-химических свойств, технических, эксплуатационных и экономических характеристик [4]. Один из путей удовлетворения растущих запросов к мембранам связан с получением композиционных полимерных мембран.

В настоящее время существует два основных подхода в изготовлении композиционных мембран методом электроформования [5]. Первый — использование дисперсных армирующих наполнителей неорганической природы. Второй

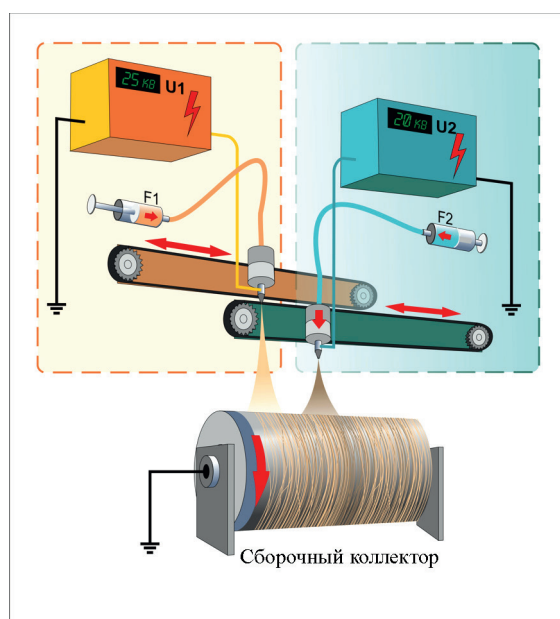


Рис. 1. Принципиальная схема установки двуканальной системы электроформования.

Fig. 1. Principle scheme of two-nozzle electrospinning setup.

— применение полимерных наполнителей и смесей термодинамически несовместимых полимеров. При этом большинство технологических реализаций процесса электроформования композиционных мембран предполагают использование “моноканальных” систем формования [6], что существенно сокращает технологические возможности электроформования для их изготовления.

Одним из перспективных способов изготовления композиционных мембран является метод двуканального электроформования (two-nozzle electrospinning) [7] (рис. 1).

Независимое управление параметрами процесса электроформования (тип используемого прядильного раствора, напряжение формирования, расстояние до сборочного коллектора, расход прядильного раствора и т.д.) в каждом из каналов создает перспективу формирования широкой линейки композиционных мембран из прядильных растворов различных, в том числе, и несовместимых по технологическим параметрам (тип полимера, природа растворителя, молекулярная масса, полидисперсность и т.д.) полимеров. Широкие технологические возможности метода начинают привлекать к себе внимание научного сообщества, о чем свидетельствует увеличение количества публикаций, посвященных этой проблеме, в мире.

Сейчас активно изучается общая конфигурация систем для двуканального электроформования [8,

9], оптимальное расположение инжектирующих сопел [10], влияние параметров процесса формования на структуру и свойства композиционных мембран [11, 12].

Сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТФЭ) характеризуется высокой химической стойкостью, является одним из наиболее электроактивных полимеров, обладает пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами [13, 14]. Химически стойкие полимерные мембраны, сформированные методом двуканального электроформования, на основе сополимеров винилиденфторида применяют для мембранной дистилляции [15], сепарации эмульсий [16], экстракции урана (U) из морской воды [17]. Наличие у сополимера ВДФ-ТФЭ пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрических свойств позволяет создавать мембраны, меняющие свои свойства при воздействии внешних электрических, тепловых или механических полей

Поликарбонат (ПК) обладает высокой ударной прочностью, твердостью и вязкостью [18], является по сравнению с сополимером ВДФ-ТФЭ крупнотоннажным коммерчески доступным и дешёвым полимерным материалом. Создание композиционных мембран из отмеченных полимеров потенциально способно улучшить физико-механические свойства мембран, снизить их стоимость, сохранив достоинства фторполимеров.

Цель работы — разработка и исследование свойств новых композиционных мембран методом двуканального электроформования. Задача исследования состояла в изготовлении композитов, содержащих фторполимеры, которые обладают рядом свойств, зачастую не характерных для углеводородных полимеров. Для формирования композиционной мембраны было использовано два полимерных материала ВДФ-ТФЭ и ПК.

## Материалы и методы

Формирование полупроницаемых полимерных мембран осуществляли на лабораторной установке NANON – NF – 101 (Япония). Для формирования использовали схему с общим катодом, к которому были присоединены два инжектирующих сопла. Сбор материала осуществляли на барабанном коллекторе. Формование материала проводили при следующих технологических параметрах: напряжение 20 кВ, скорость подачи полимерных растворов 4 мл/ч, скорость вращения барабана 200 об/мин, расстояние между инжекторами и сборочным коллектором 70 мм. Для изготовления было использовано два прядильных раствора: пер-

вый представлял собой 7 % раствор сополимера ВДФ-ТФЭ (Галополимер, Россия) в ацетоне, второй — 12 % раствор поликарбоната (TRIREX®) в трихлорметане.

Для исследований было сформировано три группы материалов: первая — полимерная мембрана на основе сополимера ВДФ-ТФЭ, вторая — полимерная мембрана на основе ПК, третья — композиционная полимерная мембрана.

Морфологию сформированных нетканых материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе NeoScore JCM-6000 (JEOL, Япония) в режиме низкого вакуума с использованием детектора вторичных электронов. Для этого на поверхность наносили тонкий слой золота с помощью магнетронной распылительной системы SC7640 (Quorum Technologies Ltd., Англия). Диаметр волокон определяли по изображениям, полученным с 5-и различных участков сформированных материалов, применяя программное обеспечение Image J 1.38 (National Institutes of Health, США). Объём выборки составил не менее 50 волокон с каждого исследуемого участка.

Химическую структуру образцов изучали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения на спектрометре Tensor 27 (Bruker), оснащённом приставкой PIKE MIRacle (Bruker) на кристалле ZnSe. Исследования проводили в спектральном интервале от 500 до 2000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ .

Кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции XRD 6000 (Shimadzu) с излучением с длиной волны 1,54056 Å при следующих параметрах: ускоряющее напряжение — 30 кВ, ток пучка — 30 мА, диапазон углов сканирования — 10–30°, шаг сканирования — 0,02°, время набора сигнала — 1 с.

Термические свойства образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (DSC 204F1 Phoenix, Netzsch) в температурном интервале 70–230 °С при скорости нагрева образца 10 °/мин, навеска образца составляла 3,5 ± 0,1 мг.

Мембраны изучали на импульсных ЯМР спектрометрах Avance 300 и Avance 600 на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  в температурном интервале от 150 до 380 К. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  на спектрометре Avance 300 записывали методом фурье-спектроскопии, спектры  $^{13}\text{C}$  — методом кроссполяризации с развязкой по протонам. На спектрометре Avance 600 получены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  методом вращения образца под магическим углом (MAS).

## Результаты и обсуждение

Изображения сформированных полимерных мембран трех групп при разном увеличении представлены на рис. 2.

Полимерная мембрана из сополимера ВДФ-ТФЭ сформирована хаотически перепутанными между собой волокнами со средним диаметром  $0,7 \pm 0,2$  мкм. Отмечена высокая плотность упаковки волокон, формирующих мембрану (рис. 2а).

Мембрана, изготовленная из раствора ПК, сформирована волокнами средним диаметром  $6,7 \pm 2,2$  мкм. Пространство между макроволоконками заполнено цилиндрическими микроволоконками средним диаметром  $1,2 \pm 0,4$  мкм. По сравнению с мембранами из сополимера ВДФ-ТФЭ, ПК-мембраны отличаются меньшей плотностью упаковки волокон и, как следствие, большей пористостью. Площадь пор в мембранах из ВДФ/ТФЭ составила  $49 \pm 16$   $\text{мкм}^2$ , в ПК мембранах —  $788 \pm 373$   $\text{мкм}^2$  (рис. 2б).

В структуре композиционной мембраны наблюдается два типа волокон (рис. 2с). Первый тип — волокна со средним диаметром  $6,3 \pm 1,6$  мкм, второй — волокна со средним диаметром  $0,8 \pm 0,6$  мкм, заполняющие пространство между волокнами первого типа. Средняя площадь пор в полученной композиционной мембране составила  $247 \pm 130$   $\text{мкм}^2$ . С учетом соответствующих показателей мембран, изготовленных из отдельных полимеров, можно предположить, что волокна первого типа являются поликарбонатными, а второго — фторополимерными.

Известно, что прямое наблюдение сегнетоэлектрических свойств ( $E - D$  петли гистерезиса) для сополимера ВДФ-ТФЭ возможно в электрических полях напряженностью более 40 МВ/м [19], что требует получения однородных, бездефектных образцов, исключающих электрический пробой [20, 21]. Сформированные материалы содержат значительное количество пор, что существенно снижает их электрическую прочность. Наличие полиморфных конформаций и кристаллических структур, характерных для параэлектрических и сегнетоэлектрических фаз в сополимере ВДФ-ТФЭ, позволяет осуществлять их детектирование, используя такие методы как ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция и ДСК [22].

ИК-спектры исследуемых образцов представлены на рис. 3.

В ИК-спектре мембраны, изготовленной из раствора сополимера ВДФ-ТФЭ, можно выделить несколько основных полос поглощения: полосы с

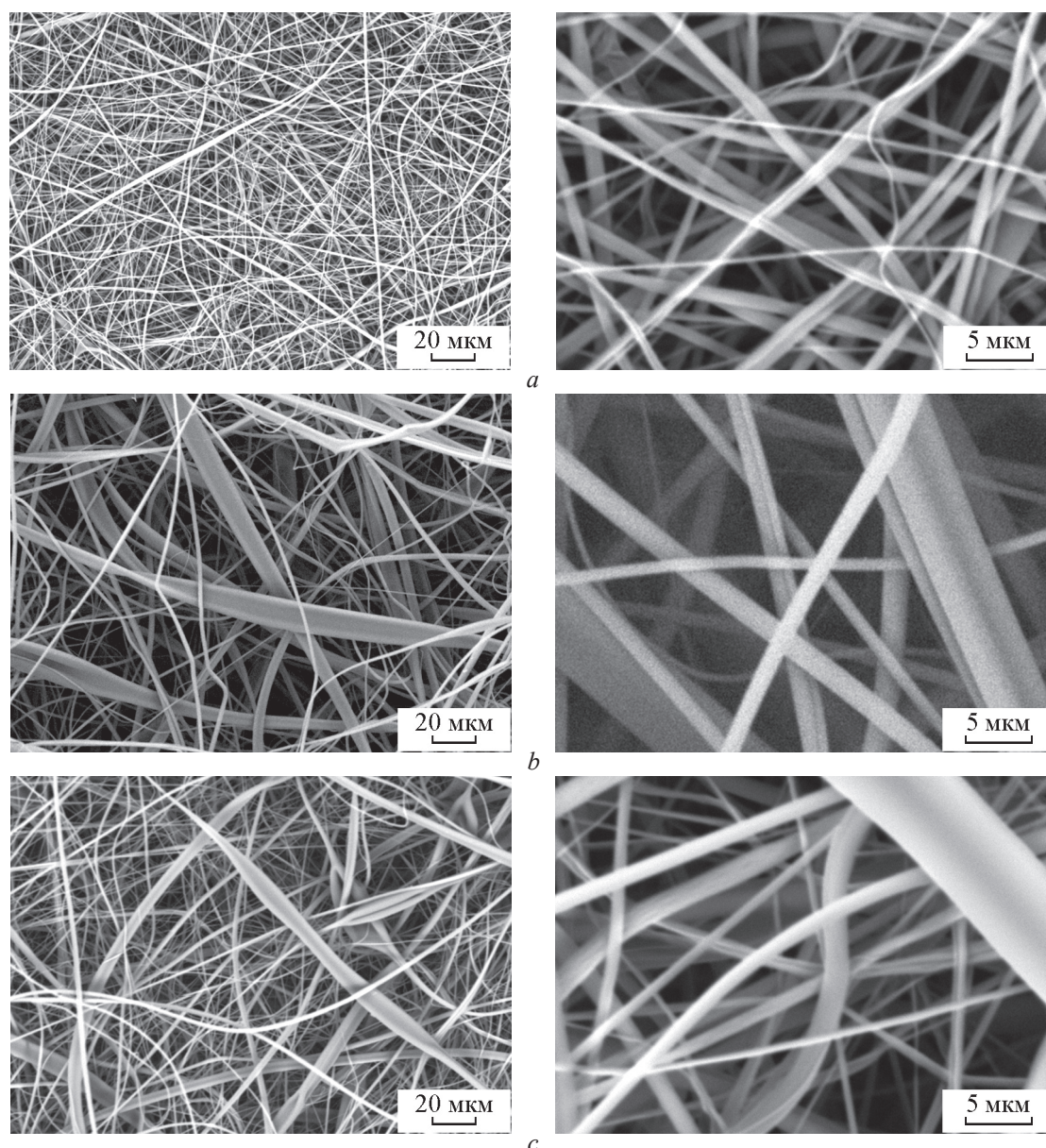


Рис. 2. СЭМ-изображения полимерных мембран, сформированных методом электроформования из: *a* — сополимера ВДФ-ТФЭ, *b* — поликарбоната, *c* — композиционная мембрана ВДФ-ТФЭ/ПК.

Fig. 2. SEM-images of the produced polymer membranes: *a* — VDF-TFE copolymer; *b* — polycarbonate; *c* — VDF-TFE/PC composite membrane.

частотами  $884\text{ см}^{-1}$ ,  $1398\text{ см}^{-1}$ ,  $1327\text{ см}^{-1}$ ,  $1430\text{ см}^{-1}$  характерны для электрически активной ТТТ конформации [23, 24], полоса в области  $821\text{ см}^{-1}$  — для электрически активной  $T_3GT_3G^-$  конформации [25], а полоса  $620\text{ см}^{-1}$  — для параэлектрической TGTG<sup>-</sup> конформации [26]. Наличие полос поглощения, присущих для электрически активных конформаций, допускает наличие у сформированной

мембраны комплекса пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрических свойств [19, 27].

В спектре мембраны, сформированной из волокон поликарбоната, наблюдаются характерные полосы поглощения в области:  $763\text{ см}^{-1}$  — деформационные колебания группы С – Н в ароматическом кольце,  $1190\text{ см}^{-1}$  — деформационные колебания С – О в ароматическом кольце,  $1504\text{ см}^{-1}$

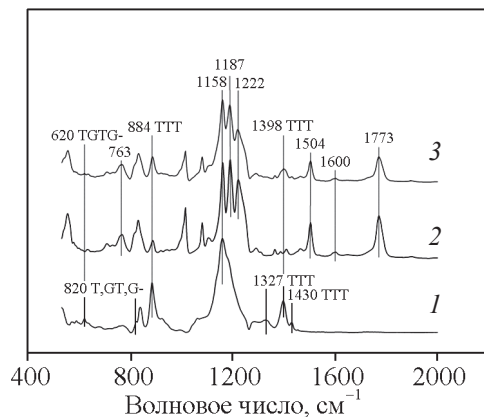


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых образцов: 1 — мембрана из сополимера ВДФ-ТФЭ; 2 — мембрана из поликарбоната; 3 — композиционная мембрана ВДФ-ТФЭ/ПК.

Fig. 3. IR-spectra of the obtained samples: 1 — VDF-TFE copolymer; 2 — polycarbonate; 3 — VDF-TFE/PC composite membrane.

— колебания группы С – Н в ароматическом кольце [28],  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $1773\text{ см}^{-1}$  — валентные колебания группы С = О [29, 30].

В спектре композиционной мембраны наблюдаются все полосы, характерные для отдельных компонент. При этом отмечается эффект сложения интенсивности спектральной плотности перекрывающихся полос отдельных компонентов в областях  $884\text{ см}^{-1}$  и  $1158\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие сдвигов полос поглощения, а также новых полос свидетельствует о том, что нет химических взаимодействий между компонентами композиционной мембраны. Наличие полос в области  $1398\text{ см}^{-1}$  и  $884\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрических свойствах сформированной мембраны.

Рентгеновские дифрактограммы исследуемых полимерных мембран представлены на рис. 4.

На рентгенограмме полимерной мембраны ВДФ-ТФЭ отмечено несколько рефлексов: гало в области  $16 - 18^\circ$  соответствует параэлектрической  $\alpha$ -фазе, небольшой, но вполне различимый рефлекс в области  $18,6^\circ$  — отражению от плоскости (020) электрически активной  $\gamma$ -фазы, наиболее интенсивный рефлекс в области  $19,3^\circ$  — отражению от плоскостей (110, 200) электрически активной  $\beta$  фазы [24, 28]. Наличие интенсивного рефлекса в области  $19,3^\circ$  свидетельствует о том, что макромолекулы в волокнах мембраны на основе сополимера ВДФ-ТФЭ формируют кристаллические структуры, обладающие комплексом пьезо-, пиро-

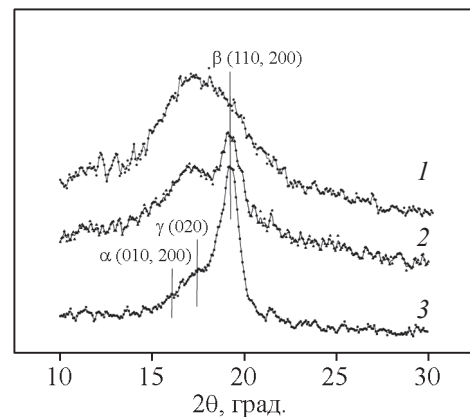


Рис. 4. Рентгеновские спектры полимерных мембран: 1 — мембрана из поликарбоната; 2 — композиционная мембрана ВДФ-ТФЭ/ПК; 3 — мембрана из сополимера ВДФ-ТФЭ.

Fig. 4. XRD patterns of the polymer membranes: 1 — polycarbonate; 2 — VDF-TFE/PC composite membrane; 3 — VDF-TFE copolymer.

и сегнетоэлектрических свойств, что подтверждает выводы, следующие из ИК-исследований.

На рентгенограмме мембраны, изготовленной из раствора ПК, в области  $12 - 22^\circ$  наблюдается широкое гало, что свидетельствует в пользу того, что макромолекулы, формирующие нити мембраны, находятся преимущественно в аморфной фазе.

Вероятно, отличия, наблюдаемые в кристаллической структуре сформированных образцов, обусловлены двумя основными причинами: существенной разницей в гибкости и взаимодействием дипольных моментов макромолекул с внешним электрическим полем. Макромолекулы сополимера ВДФ-ТФЭ, обладающие значительным дипольным моментом и высокой гибкостью, инжектируемые с прядильным раствором во внешнее электрическое поле высокой напряженности, образуют структуры, более упорядоченные топологически. Интенсивное испарение растворителя из струи прядильного раствора ограничивает подвижность макромолекул и “замораживает” упорядоченную структуру, формируя кристаллиты.

Поликарбонат не обладает высокими значениями дипольного момента и гибкостью макромолекул, что затрудняет их ориентацию в струе прядильного раствора, инжектируемой во внешнее электрическое поле. Интенсивное испарение растворителя стимулирует образование аморфных структур, “замораживая” систему с высокой энтропией.

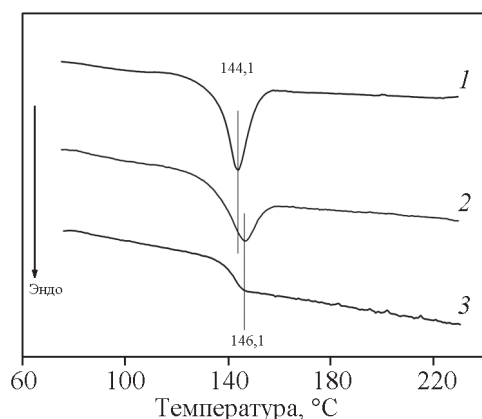


Рис. 5. Термограммы исследуемых образцов: 1 — мембрана из сополимера ВДФ-ТФЭ; 2 — композиционная мембрана ВДФ-ТФЭ/ПК; 3 — мембрана из поликарбоната.

Fig. 5. DSC curves of the obtained samples: 1 — VDF-TFE copolymer; 2 — VDF-TFE/PC composite membrane; 3 — polycarbonate.

На рентгенограмме композиционного нетканого материала на фоне гало в области  $12-22^\circ$  наблюдается рефлекс в области  $19,3^\circ$ . Отсутствие сдвига этого рефлекса и отсутствие достоверных отличий в параметре FWHM, наблюдаемое для композиционного нетканого материала и нетканого материала на основе сополимера ВДФ-ТФЭ, свидетельствует об идентичности электрически активной  $\beta$ -фазы в обоих типах мембран, что подтверждает отсутствие химических взаимодействий между компонентами, формирующими полимерный композит.

Термограммы исследуемых образцов представлены на рис. 5. У ВДФ-ТФЭ-мембран наблюдается интенсивный эндотермический эффект при температуре  $144^\circ\text{C}$ , описанный ранее в работах [32, 33]. Он связан с перекрытием эндотермического эффекта, обусловленного переходом Кюри, и эндотермического эффекта плавления кристаллических фаз сополимера ВДФ-ТФЭ, обладающего значительной остаточной поляризацией после воздействия внешнего электрического поля.

На термограмме нетканого материала из ПК отмечается эндотермический переход в районе  $146^\circ\text{C}$ , который соответствует переходу из стеклообразного состояния в расплавленное [34]. При этом, следует отметить, что эндотермические аномалии, наблюдаемые на термограммах поликарбоната и сополимера ВДФ-ТФЭ, имеют разный вид, что можно объяснить аморфной структурой поликарбоната. Отсутствие на термограмме эф-

фектов, связанных с переходами первого рода, подтверждает, что макромолекулы поликарбоната в сформированном нетканом материале не образуют кристаллических структур, что согласуется с ранее полученными результатами [29].

На термограмме нетканого композиционного материала наблюдается один интенсивный эндотермический эффект в области  $146^\circ\text{C}$ , обусловленный наложением эффектов плавления компонентов композиционного материала. Отсутствие на термограмме иных тепловых эффектов свидетельствует о том, что между компонентами композиционного материала нет сильных химических взаимодействий, что подтверждает результаты, полученные методом рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  в мембранах ВДФ-ТФЭ и композите ВДФ-ТФЭ/ПК фиксировали методом импульсной фурье-спектроскопии в интервале температур  $150-380\text{ K}$ . На рис. 6 приведена температурная зависимость спектров ЯМР фтора образца на основе сополимера ВДФ-ТФЭ.

Практически во всем исследованном интервале температур линия ЯМР  $^{19}\text{F}$  сильно уширена за счет диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов ядер соседних атомов фтора и водорода ( $\text{F-F}$  и  $\text{F-H}$ ), а так же из-за анизотропии тензоров химического сдвига ядер  $^{19}\text{F}$ . Но при температуре  $380\text{ K}$  (вблизи температуры плавления образца) дипольные взаимодействия и анизотропная часть тензоров химического сдвига усредняется за счет быстрого движения атомов фтора и протонов. Таким образом, положение линий в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  при высокой температуре определяется, как и в спектрах жидких образцов, только изотропным химическим сдвигом. В работе [35] был изучен ЯМР спектр высокого разрешения  $^{19}\text{F}$  в сополимере ВДФ-ТФЭ (в ацетоне- $\text{D}_6$ ) и установлено, что он состоит из трех групп линий. Изотропная часть химического сдвига зависит от ближайшего окружения резонирующего ядра. Возможны 3 варианта различного окружения атома фтора дифторметилового звена  $\text{CF}_2$  исследуемого сополимера: (a)  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ , (b)  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  и (c)  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ . В жидкостных спектрах каждая такая группа представлена несколькими линиями из-за влияния более далеких соседей, которые в твердотельном спектре не различимы. Однако положение пиков a, b и c в спектре  $^{19}\text{F}$  (рис. 6a) с высокой точностью совпадают с центрами тяжести соответствующих групп линий в спектрах высокого разрешения [35, 36] ( $\delta_{\text{F}}(a) = -92 \pm 2$  м.д.,  $\delta_{\text{F}}(b) = -113 \pm 2$  м.д.,  $\delta_{\text{F}}(c) = -125 \pm 2$  м.д.). Интегральная интенсивность

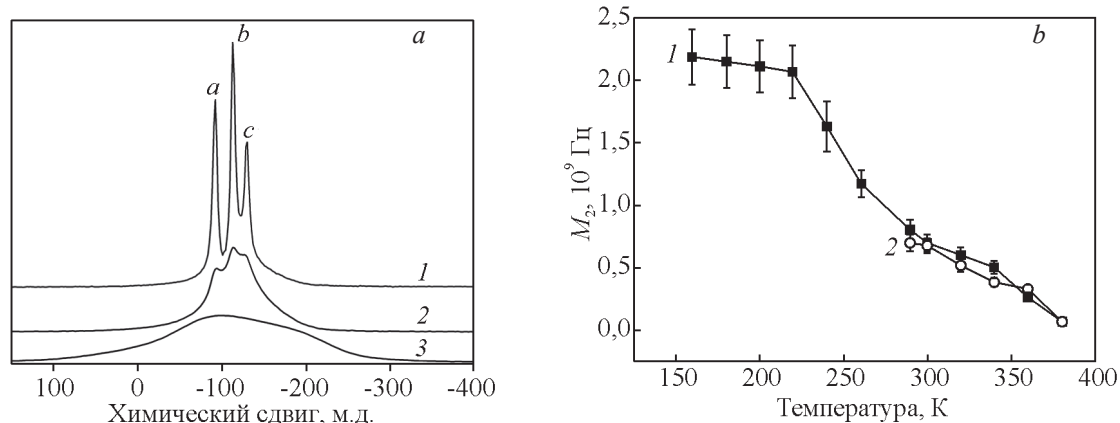


Рис. 6. Температурные зависимости: *a* — спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  образца ВДФ-ТФЭ. Шкала химического сдвига относительно трихлорфторметана ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ): 1 — 380 К; 2 — 360 К; 3 — 160 К; *b* — вторых моментов спектров  $^{19}\text{F}$ : 1 — ВДФ-ТФЭ; 2 — композитном материале ВДФ-ТФЭ/ПК.

Fig. 6. Temperature dependence of: *a* — the VDF-TFE NMR  $^{19}\text{F}$ -spectra. Chemical shift scale is compared to trichlorofluoromethane ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ): 1 — 380 K; 2 — 360 K; 3 — 160 K; *b* — the NMR  $^{19}\text{F}$ -spectra second moments in VDF-TFE (1) and VDF-TFE/PC composite (2).

каждой из компонент в спектре  $^{19}\text{F}$  (рис. 6*a*) пропорциональна числу дифторметиленовых звеньев  $\text{CF}_2$  в соответствующих (*a*, *b* и *c*) положениях в сополимере ВДФ-ТФЭ. Это позволяет определить относительные молярные доли винилиденфторида и тетрафторэтилена в сополимере ВДФ-ТФЭ по формуле [36]:

$$\text{VDF} [\text{mol.}\%] = \frac{200(2a + b)}{4a + 3b + 2c},$$

где *a*, *b* и *c* — соответствующие интегральные интенсивности линий спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Расчеты показывают, что в нашем сополимере содержится 70 мол. %  $\pm 5\%$  ВДФ.

Спектры  $^{19}\text{F}$  в композите ВДФ-ТФЭ/ПК изучены в температурном интервале 290 – 390 К и записаны при тех же условиях, что и приведенные выше спектры сополимера ВДФ-ТФЭ. На рис. 7 приведены спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  в материале на основе композита ВДФ-ТФЭ/ПК и сополимера ВДФ-ТФЭ при температуре 380 К.

Как видно из рис. 7, спектры отличаются лишь наличием в спектре сополимера ВДФ-ТФЭ широкой компоненты спектра, свидетельствующей о присутствии мало подвижных позиций атомов фтора, по-видимому, принадлежащих кристаллической фазе ВДФ-ТФЭ. Тем не менее, можно утверждать, что в композите ВДФ-ТФЭ/ПК цепочки сополимера ВДФ-ТФЭ не претерпевают изменений по сравнению с исходным полимером, то есть композиционный материал является двухфазной систе-

мой ВДФ-ТФЭ/ПК. Об этом же свидетельствует практически полностью совпадающие температурные зависимости изменения второго момента линий спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  (второй момент — количественная характеристика ширины спектральной линии, отображающая внутренние взаимодействия в исследуемом веществе) в ВДФ-ТФЭ и композите ВДФ-ТФЭ/ПК (рис. 6*b*). При низких температурах вторые моменты совпадают с экспериментальной точностью, а небольшие различия, которые показаны на рис. 6*b*, возникают лишь при температу-

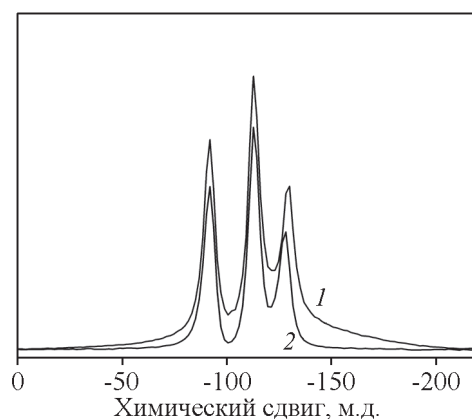


Рис. 7. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  при температуре 380 К: 1 — сополимера ВДФ-ТФЭ; 2 — композита ВДФ-ТФЭ/ПК.

Fig. 7. NMR  $^{19}\text{F}$ -spectra of the VDF-TFE copolymer (1) and VDF-TFE/PC composite (2) at a temperature of 380 K.

рах выше комнатной. Следовательно, электронное строение и топология атомов фтора в  $\text{CF}_2$ -группах, а также подвижность атомов фтора в обоих образцах идентичны. По нашим оценкам, исходя из анализа интегральных интенсивностей спектров  $^{19}\text{F}$ , представленных на рис. 7, с учетом массы соответствующих образцов, в композите ВДФ-ТФЭ/ПК содержится  $35 \pm 5\%$  сополимера ВДФ-ТФЭ.

## Выводы

Методом двуканального электроформования с общим сборочным коллектором сформирован нетканый композиционный материал на основе поликарбоната и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Исследована структура композиционного материала и его компонент.

Композитное строение получаемой мембраны позволяет варьировать площадь пор в зависимости от требований к формуемому материалу.

Методами инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии показано наличие электрически активных кристаллических фаз в композиционных мембранах.

Методом ЯМР, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифракции установлено, что сформированная композиционная нетканая мембрана представляет собой двухфазную систему с отсутствием химических взаимодействий между фазами.

*Изготовление и исследование мембран методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции выполнены в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-13-10239). ЯМР исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-29-10178 офу\_м) в ИФ им. Л.В. Киренского и ИХХТ ФИЦ КНЦ СО РАН.*

## Литература

- Gugliuzza A., Drioli E. A review on membrane engineering for innovation in wearable fabrics and protective textiles. *J. Memb. Sci.*, 2013, vol. 446, pp. 350 – 375. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.014.
- Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of micro- and nanofibers: Fundamentals in separation and filtration processes. Begell House Inc., New York, 2007, 488 p.
- Reneker D.H., Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 1996, vol. 7, pp. 216 – 223, doi:10.1088/0957-4484/7/3/009.
- Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники. Вестник Российской академии наук, 2012, т. 82, с. 158 – 167.
- Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2003, vol. 63, pp. 2223–2253, doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- Teo W.E., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, pp. R89 – R106, doi:10.1088/0957-4484/17/14/R01.
- Zhang C., Li Y., Wang W., Zhan N., Xiao N., Wang S., Li Y., Yang Q. A novel two-nozzle electrospinning process for preparing microfiber reinforced pH-sensitive nano-membrane with enhanced mechanical property. *Eur. Polym. J.*, 2011, vol. 47, pp. 2228 – 2233, doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.09.015.
- Hajiani F., Jeddi A.A.A., Gharehaghaji A.A. An investigation on the effects of twist on geometry of the electrospinning triangle and polyamide 66 nanofiber yarn strength. *Fibres Polym.*, 2012, vol. 13, pp. 244 – 252, doi:10.1007/s12221-012-0244-3.
- Dabirian F., Hosseini S.A. Novel method for nanofiber yarn production using two differently charged nozzles. *Fibres Text. East. Eur.*, 2009, vol. 74, pp. 45 – 47.
- Park C.H., Pant H.R., Kim C.S. Novel robot-assisted angled multi-nozzle electrospinning set-up: computer simulation with experimental observation of electric field and fiber morphology. *Text. Res. J.*, 2014, vol. 84, pp. 1044 – 1058, doi: 10.1177/0040517513517961.
- Tijing L.D., Choi W., Jiang Z., Amarjargal A., Park C.H., Pant H.R., Im I.T., Kim C.S. Two-nozzle electrospinning of (MWNT/PU)/PU nanofibrous composite mat with improved mechanical and thermal properties. *Curr. Appl. Phys.*, 2013, vol. 13, pp. 1247 – 1255, doi:10.1016/j.cap.2013.03.023.
- Zhan N., Li Y., Zhang C., Song Y., Wang H., Sun L., Yang Q., Hong X. A novel multinozzle electrospinning process for preparing superhydrophobic PS films with controllable bead-on-string/microfiber morphology. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 345, pp. 491 – 495, doi:10.1016/j.jcis.2010.01.051.
- Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе. *Успехи химии*, 1996, т. 65, с. 865 – 913.
- Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions*, 1989, vol. 18, pp. 143–211, doi:10.1080/01411598908206863.
- Lee E.-J., An A.K., Hadi P., Lee S., Woo Y.C., Shon H.K. Advanced multi-nozzle electrospun functionalized titanium dioxide/polyvinylidene fluoride-co-



- hexafluoropropylene (TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP) composite membranes for direct contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.*, 2017, vol. 524, pp. 712 – 720, doi:10.1016/j.memsci.2016.11.069.
16. Wang X., Yu J., Sun G., Ding B. Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation, *Mater. Today*, 2016, vol. 19, pp. 403–414, doi:10.1016/j.mattod.2015.11.010.
  17. Xie S., Liu X., Zhang B., Ma H., Ling C., Yu M., Li L., Li J. Electrospun nanofibrous adsorbents for uranium extraction from seawater. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 2552 – 2558, doi:10.1039/C4TA06120A.
  18. Greco R., Sorrentino A. Polycarbonate/ABS blends: A literature review. *Adv. Polym. Technol.*, 1994, vol. 13, pp. 249 – 258, doi:10.1002/adv.1994.060130401.
  19. Kochervinskii V.V. Specifics of structural transformations in poly(vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers in high electric fields. *Polym. Sci. Ser. C*, 2008, vol. 50, pp. 93–121, doi:10.1134/S1811238208010062.
  20. Hicks J.C., Jones T.E., Logan J.C. Ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene). *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, p. 6092, doi:10.1063/1.324528.
  21. Tasaka S., Miyata S. Effects of crystal structure on piezoelectric and ferroelectric properties of copoly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene). *J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 57, p. 906, doi:10.1063/1.334691.
  22. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2014, vol. 39, pp. 683 – 706, doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.
  23. Tashiro K., Abe Y., Kobayashi M. Computer simulation of structure and ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride copolymers (1) vdf content dependence of the crystal structure. *Ferroelectrics*, 1995, vol. 171, pp. 281 – 297, doi:10.1080/00150199508018440.
  24. Ermolinskaya T.M., Fen'ko L.A., Bil'dyukevich A.V. Effect of a solvent on the solution behavior of Teflon-42 and the structure of related films. *Polym. Sci. Ser. A*, 2008, vol. 50, pp. 1065 – 1070, doi:10.1134/S0965545X08100076.
  25. Tashiro K., Kaito H., Kobayashi M. Structural changes in ferroelectric phase transitions of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymers: 1. Vinylidene fluoride content dependence of the transition behavior. *Polymer (Guildf)*, 1992, vol. 33, pp. 2915 – 2928, doi:10.1016/0032-3861(92)90077-A.
  26. Bormashenko Y., Pogreb R., Stanevsky O., Bormashenko E. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. *Polym. Test.*, 2004, vol. 23, pp. 791–796, doi:10.1016/j.polymertesting.2004.04.001.
  27. Kochervinskii V.V., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Pavlov A.S., Malyshkina I.A. Local piezoelectric response, structural and dynamic properties of ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene. *Colloid Polym. Sci.*, 2014, doi:10.1007/s00396-014-3435-1.
  28. Delpech M.C., Coutinho F.M., Habibe M.E.S., Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of commercial samples. *Polym. Test.*, 2002, vol. 21, pp. 155 – 161, doi:10.1016/S0142-9418(01)00063-0.
  29. Liao C.-C., Wang C.-C., Shih K.-C., Chen C.-Y. Electrospinning fabrication of partially crystalline bisphenol A polycarbonate nanofibers: Effects on conformation, crystallinity, and mechanical properties. *Eur. Polym. J.*, 2011, vol. 47, pp. 911 – 924, doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.01.006.
  30. Heymans N., Van Rossum S. FTIR investigation of structural modifications during low-temperature ageing of polycarbonate. *J. Mater. Sci.*, 2002, vol. 37, pp. 4273–4277, doi:10.1023/A:1020636115507.
  31. Kochervinskii V.V., Glukhov V.A., Sokolov V.G., Romadin V.F., Murasheva Y.M., Ovchinnikov Y.K., Trofimov N.A., Lokshin B.V. Microstructure and crystallization of isotropic films made of vinylidene fluoride-tetrafluoro-ethylene copolymer, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 1988, vol. 30, iss. 9, pp. 2100 – 2108, doi:10.1016/0032-3950(88)90067-6.
  32. Murata Y. Curie transition in poled and unpoled copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene. *Polym. J.*, 1987, vol. 19, pp. 337 – 346, doi:10.1295/polymj.19.337.
  33. Murata Y., Koizumi N. Ferroelectric behavior in vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymers. *Ferroelectrics*, 1989, vol. 92, pp. 47 – 54, doi:10.1080/00150198908211305.
  34. Hu X., Lesser A.J. Enhanced crystallization of bisphenol-A polycarbonate by nano-scale clays in the presence of supercritical carbon dioxide. *Polymer (Guildf)*, 2004, vol. 45, pp. 2333 – 2340, doi:10.1016/j.polymer.2003.12.079.
  35. Li L., Twum E.B., Li X., McCord E.F., Fox P.A., Lyons D.F., Rinaldi P.L. 2D-NMR characterization of sequence distributions in the backbone of poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene). *Macromolecules*, 2012, vol. 45, pp. 9682 – 9696, doi:10.1021/ma3020307.
  36. Cais R.E., Kometani J.M. Structural studies of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymers by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 1986, vol. 189, pp. 101 – 116, doi:10.1016/S0003-2670(00)83717-4.

## References

1. Gugliuzza A., Drioli E. A review on membrane engineering for innovation in wearable fabrics and protective textiles. *J. Memb. Sci.*, 2013, vol. 446, pp. 350–375. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.014.
2. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. *Electrospinning of micro- and nanofibers: Fundamentals in separation and filtration processes*. Begell House Inc., New York, 2007, 488 p.
3. Reneker D.H., Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*,

- 1996, vol. 7, pp. 216–223, doi:10.1088/0957-4484/7/3/009.
4. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering. *Vestnik Rossiiskoi Akademii Nauk — Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2012, vol. 82, pp. 158–167, doi:10.1134/S1019331612030069.
  5. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2003, vol. 63, pp. 2223–2253, doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
  6. Teo W.E., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, pp. R89 – R106, doi:10.1088/0957-4484/17/14/R01.
  7. Zhang C., Li Y., Wang W., Zhan N., Xiao N., Wang S., Li Y., Yang Q. A novel two-nozzle electrospinning process for preparing microfiber reinforced pH-sensitive nano-membrane with enhanced mechanical property. *Eur. Polym. J.*, 2011, vol. 47, pp. 2228 – 2233, doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.09.015.
  8. Hajiani F., Jeddi A.A.A., Gharehaghaji A.A. An investigation on the effects of twist on geometry of the electrospinning triangle and polyamide 66 nanofiber yarn strength. *Fibers Polym.*, 2012, vol. 13, pp. 244 – 252, doi:10.1007/s12221-012-0244-3.
  9. Dabirian F., Hosseini S.A. Novel method for nanofibre yarn production using two differently charged nozzles. *Fibres Text. East. Eur.*, 2009, vol. 74, pp. 45 – 47.
  10. Park C.H., Pant H.R., Kim C.S. Novel robot-assisted angled multi-nozzle electrospinning set-up: computer simulation with experimental observation of electric field and fiber morphology. *Text. Res. J.*, 2014, vol. 84, pp. 1044 – 1058, doi: 10.1177/0040517513517961.
  11. Tijing L.D., Choi W., Jiang Z., Amarjargal A., Park C.H., Pant H.R., Im I.T., Kim C.S. Two-nozzle electrospinning of (MWNT/PU)/PU nanofibrous composite mat with improved mechanical and thermal properties. *Curr. Appl. Phys.*, 2013, vol. 13, pp. 1247 – 1255, doi:10.1016/j.cap.2013.03.023.
  12. Zhan N., Li Y., Zhang C., Song Y., Wang H., Sun L., Yang Q., Hong X. A novel multinozzle electrospinning process for preparing superhydrophobic PS films with controllable bead-on-string/microfiber morphology. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 345, pp. 491 – 495, doi:10.1016/j.jcis.2010.01.051.
  13. Kochervinskii V.V. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it. *Uspekhi Khimii — Russian Chemical Reviews*, 1996, vol. 65, pp. 865 – 913, doi:10.1070/RC1996v065n10ABEH000328.
  14. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions*, 1989, vol. 18, pp. 143–211, doi:10.1080/01411598908206863.
  15. Lee E.-J., An A.K., Hadi P., Lee S., Woo Y.C., Shon H.K. Advanced multi-nozzle electrospun functionalized titanium dioxide/polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (TiO<sub>2</sub>/PVDF-HFP) composite membranes for direct contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.*, 2017, vol. 524, pp. 712 – 720, doi:10.1016/j.memsci.2016.11.069.
  16. Wang X., Yu J., Sun G., Ding B. Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation, *Mater. Today*, 2016, vol. 19, pp. 403 – 414, doi:10.1016/j.mattod.2015.11.010.
  17. Xie S., Liu X., Zhang B., Ma H., Ling C., Yu M., Li L., Li J. Electrospun nanofibrous adsorbents for uranium extraction from seawater. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 2552 – 2558, doi:10.1039/C4TA06120A.
  18. Greco R., Sorrentino A. Polycarbonate/ABS blends: A literature review. *Adv. Polym. Technol.*, 1994, vol. 13, pp. 249 – 258, doi:10.1002/adv.1994.060130401.
  19. Kochervinskii V.V. Specifics of structural transformations in poly(vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers in high electric fields. *Polym. Sci. Ser. C*, 2008, vol. 50, pp. 93–121, doi:10.1134/S1811238208010062.
  20. Hicks J.C., Jones T.E., Logan J.C. Ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene). *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, p. 6092, doi:10.1063/1.324528.
  21. Tasaka S., Miyata S. Effects of crystal structure on piezoelectric and ferroelectric properties of copoly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene). *J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 57, p. 906, doi:10.1063/1.334691.
  22. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2014, vol. 39, pp. 683 – 706, doi:10.1016/j.propolymsci.2013.07.006.
  23. Tashiro K., Abe Y., Kobayashi M. Computer simulation of structure and ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride copolymers (1) vdf content dependence of the crystal structure. *Ferroelectrics*, 1995, vol. 171, pp. 281 – 297, doi:10.1080/00150199508018440.
  24. Ermolinskaya T.M., Fen'ko L.A., Bil'dyukovich A.V. Effect of a solvent on the solution behavior of Teflon-42 and the structure of related films. *Polym. Sci. Ser. A*, 2008, vol. 50, pp. 1065 – 1070, doi:10.1134/S0965545X08100076.
  25. Tashiro K., Kaito H., Kobayashi M. Structural changes in ferroelectric phase transitions of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymers: 1. Vinylidene fluoride content dependence of the transition behavior. *Polymer (Guildf)*, 1992, vol. 33, pp. 2915 – 2928, doi:10.1016/0032-3861(92)90077-A.
  26. Bormashenko Y., Pogreb R., Stanevsky O., Bormashenko E. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. *Polym. Test.*, 2004, vol. 23, pp. 791–796, doi:10.1016/j.polymertesting.2004.04.001.
  27. Kochervinskii V.V., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Pavlov A.S., Malyshkina I.A. Local piezoelectric response, structural and dynamic properties of ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene. *Colloid Polym. Sci.*, 2014, doi:10.1007/s00396-014-3435-1.
  28. Delpech M.C., Coutinho F.M., Habibe M.E.S., Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of

- commercial samples. Polym. Test., 2002, vol. 21, pp. 155 – 161, doi:10.1016/S0142-9418(01)00063-0.
29. Liao C.-C., Wang C.-C., Shih K.-C., Chen C.-Y. Electrospinning fabrication of partially crystalline bisphenol A polycarbonate nanofibers: Effects on conformation, crystallinity, and mechanical properties. Eur. Polym. J., 2011, vol. 47, pp. 911 – 924, doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.01.006.
30. Heymans N., Van Rossum S. FTIR investigation of structural modifications during low-temperature ageing of polycarbonate. J. Mater. Sci., 2002, vol. 37, pp. 4273–4277, doi:10.1023/A:1020636115507.
31. Kochervinskii V.V., Glukhov V.A., Sokolov V.G., Romadin V.F., Murasheva Y.M., Ovchinnikov Y.K., Trofimov N.A., Lokshin B.V. Microstructure and crystallization of isotropic films made of vinylidene fluoride-tetrafluoro-ethylene copolymer, Polym. Sci. U.S.S.R., 1988, vol. 30, iss. 9, pp. 2100 – 2108, doi:10.1016/0032-3950(88)90067-6.
32. Murata Y. Curie transition in poled and unpoled copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene. Polym. J., 1987, vol. 19, pp. 337 – 346, doi:10.1295/polymj.19.337.
33. Murata Y., Koizumi N. Ferroelectric behavior in vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymers. Ferroelectrics, 1989, vol. 92, pp. 47 – 54, doi:10.1080/00150198908211305.
34. Hu X., Lesser A.J. Enhanced crystallization of bisphenol-A polycarbonate by nano-scale clays in the presence of supercritical carbon dioxide. Polymer (Guildf), 2004, vol. 45, pp. 2333 – 2340, doi:10.1016/j.polymer.2003.12.079.
35. Li L., Twum E.B., Li X., McCord E.F., Fox P.A., Lyons D.F., Rinaldi P.L. 2D-NMR characterization of sequence distributions in the backbone of poly(vinylidene fluoride- co -tetrafluoroethylene). Macromolecules, 2012, vol. 45, pp. 9682 – 9696, doi:10.1021/ma3020307.
36. Cais R.E., Kometani J.M. Structural studies of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymers by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Anal. Chim. Acta, 1986, vol. 189, pp. 101 – 116, doi:10.1016/S0003-2670(00)83717-4.

*Статья поступила в редакцию 24.04.2017 г.*

**Большасов Евгений Николаевич** — Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30), Физико-технический институт, инженер, специалист в области формования полимерных мембран. E-mail: Ebolbasov@gmail.com.

**Бузник Вячеслав Михайлович** — Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, (105005, Москва, ул. Радио, 17), Академик РАН, доктор химических наук, профессор, начальник лаборатории, специалист в области создания и изучения фторполимерных материалов, спектроскопии ядерного магнитного резонанса. E-mail: bouzник@ngs.ru.

**Станкевич Ксения Сергеевна** — Национальный исследовательский Томский политехнический университет, (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30), Физико-технический институт, инженер, специалист в области технологии полимерных материалов. E-mail: xenia.st88@gmail.com.

**Горенинский Семен Игоревич** — Национальный исследовательский Томский политехнический университет, (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30), Институт физики высоких технологий, аспирант, специалист в области технологии полимерных материалов. E-mail: semgor93@gmail.com.

**Иванов Юрий Николаевич** — Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д.50 стр. 38), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в спектроскопии ядерного магнитного резонанса. E-mail: yuni@iph.krasn.ru.

**Кондрасенко Александр Александрович** — Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН” (660036, Россия, Красноярск, Академгородок 50/24), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в спектроскопии ядерного магнитного резонанса. E-mail: kondrasenko@icct.ru.

**Грязнов Владимир Игоревич** — ОАО “НПП “Темп” им. Ф. Короткова” (127015, г. Москва, ул. Правды, 23), ведущий специалист, специалист в области полимерного материаловедения. E-mail: GryaznovV@ya.ru.

**Мацулев Александр Николаевич** — Институт химии и химической технологии СО РАН, обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН” (660036, Россия, Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр.24), Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр. 38), научный сотрудник, специалист в спектроскопии ядерного магнитного резонанса. E-mail: matsulev@icct.ru, matsulev@iph.krasn.ru.

**Твердохлебов Сергей Иванович** — Национальный исследовательский Томский политехнический университет, (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30), Физико-технический институт, кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области разработки композитных материалов. E-mail: tverd@tpu.ru.

---

## **Structure and properties of non-woven composite materials based on polycarbonate and vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer produced by two-nozzle electrospinning method: a pilot study**

**E. N. Bolbasov, V. M. Bouzник, K. S. Stankevich, S. I. Goreninskii, Y. N. Ivanov, A. A. Kondrasenko, V. I. Gryaznov, A. N. Matsulev, S. I. Tverdokhlebov**

Non-woven composite membranes made of polycarbonate and vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer were produced using two-nozzle electrospinning technique with common collector. Structure of the composite and its components is investigated. Composite structure of the produced membrane allows controlling square of pores in the obtained material depending on requirements. By means of NMR- and IR-spectroscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry the presence of electrically active crystal phases was confirmed. It was demonstrated that produced composite membrane is presented as double system with absence of interphase chemical interactions.

**Keywords:** two-nozzle electrospinning, non-woven composite materials, vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene copolymer, polycarbonate, fluoropolymers

---

**Bolbasov Evgeny** — National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30) engineer; Institute of Physics and Technology, Department of Experimental Physics, specialist in polymer fibers production. E-mail: Ebolbasov@gmail.com.

**Bouzник Vyacheslav** — All-russian scientific research institute of aviation materials (VIAM, 105005, Moscow, Radio St., 17), head of the laboratory Materials for Arctic climate, academician of RAS, Dr.Sci. (chem), specialist in the field of obtaining and studying fluoropolymer materials, specialist in NMR spectroscopy. E-mail: bouzник@ngs.ru.

**Stankevich Ksenia** — National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), engineer; Institute of Physics and Technology, Department of Experimental Physics, specialist in polymer materials technology. E-mail: xenia.st88@gmail.com.

**Goreninskii Semen** — National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), PhD student, Institute of High Technology Physics, Department of Biotechnology and organic chemistry, specialist in polymer materials technology. E-mail: semgor93@gmail.com.

**Ivanov Yuri** — Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS (660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok street, 50-38), senior researcher; Ph.D. (phys-math), specialist in NMR spectroscopy. E-mail: yuni@iph.krasn.ru.

**Kondrasenko Alexander** — Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center SB RAS (660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24), PhD (eng), senior researcher; specialist in NMR spectroscopy. E-mail: kondrasenko@icct.ru.

**Gryaznov Vladimir** — OJSC SPE "Temp" (127015, Pravdy st., 23) lead specialist, specialist in the field of material science of polymers. E-mail: GryaznovV@ya.ru.

**Matsulev Alexander** — Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center SB RAS (660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24), researcher. E-mail: matsulev@icct.ru; Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS (660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok street, 50-38), researcher; Specialist in NMR spectroscopy. E-mail: matsulev@iph.krasn.ru.

**Tverdokhlebov Sergei** — National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), PhD (Phys-Math), Institute of Physics and Technology, Department of Experimental Physics, specialist in development of composite materials. E-mail: tverd@tpu.ru.