

УДК 677.051.12: 677.494

**ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПРИСАДКАМИ,
ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОФОРМИРОВАНИЕМ**

**POLYMERIC NANO-FIBER MATERIALS
WITH FUNCTIONAL ADDITIVES,
OBTAINED BY ELECTROSPINING**

А.Р. КОРАБЕЛЬНИКОВ, А.Г. ШУТОВА, М.М. СМІРНОВ, С.А. ТИХОМИРОВ, А.А. ТЕЛИЦЫН
A.R. KORABELNIKOV, A.G. SHUTOVA, M.M. SMIRNOV, S.A. TIHOMIROV, A.A. TELITSYN

**(Костромской государственный университет,
Военная академия радиационной, химической и биологической защиты)
(Kostroma State University,
Military Academy of Radiation, Chemical and Biological Protection)**
E-mail: prostokar@yandex.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований по получению наноструктурного волокнистого композитного материала из растворов полимеров, насыщенного углеродными нанотрубками. Применен способ получения дисперсных полимеруглеродных растворов под действием ультра-

звука. Разработана установка для электроформирования со свободной вибрирующей поверхностью питающего раствора.

The results of experimental studies on obtaining nanostructured fibrous composite material from solutions of polymers saturated with carbon nanotubes are presented. The method of obtaining dispersed polymer - carbon solutions under the action of ultrasound is applied. An installation for electroforming from a free vibrating surface of a feeding solution has been developed.

Ключевые слова: электроформирование, углеродные нанотрубки, полимерные волокна.

Keywords: electrospinning, carbon nanotubes, polymer fibers.

Метод получения нановолокнистых материалов из растворов полимеров методом электроформирования известен и применяется в мировой практике. Этот метод дает широкие возможности в создании наноматериалов различной структуры и назначения. Большой интерес представляет возможность включения различных функциональных добавок в получаемый методом электроформирования наноструктурный материал [1], [2].

Известны следующие возможные способы насыщения наноструктурного продукта, полученного методом электроформирования функциональными добавками: растворение различных добавок (например, солей металлов) в растворе полимера с последующей кристаллизацией или выделением зерен металлов в процессе электроформирования [2]; добавление функциональных добавок в уже готовый волокнистый продукт.

В данной работе предложен метод насыщения наноструктурного полимерного материала углеродными нанотрубками (УНТ), которые представляют собой одномерные наномасштабные (с внешним диаметром 8...80 нм) нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. За счет своей уникальной наноструктуры удельная поверхность углеродных нанотрубок составляет 120...650 м²/г [3].

На рис. 1 представлена структура УНТ-продукта марки "Таунит МД" [3].

В настоящее время одним из производителей углеродных нанотрубок в России яв-

ляется научная группа "Дисперсные углеродные материалы" в г. Черноголовке [4]. Также массовое производство наноструктурных углеродных материалов различной морфологии под маркой "Таунит" налажено на базе Тамбовского государственного технического университета [3].

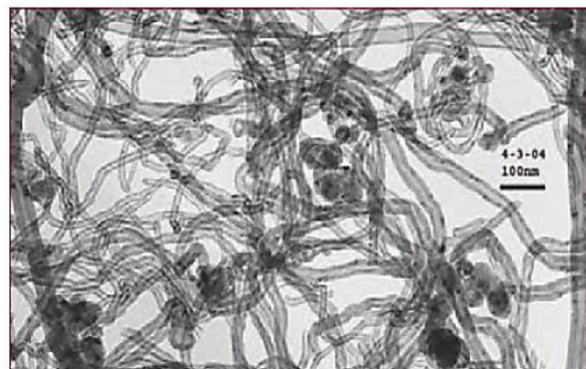


Рис. 1

Метод электроформирования (электроспининга) подробно описан в работах [5], [6]. С помощью этого метода возможно получение наноструктурных материалов различной морфологии [1], [2], [7]: волокнистого неориентированного и ориентированного материала, мелкопористых мембран и пленок, ядрооболочечных структур.

При получении полимерных углеродсодержащих растворов для электроформирования существует проблема получения устойчивой дисперсии УНТ. Углеродный нанопроduct поставляется в виде порошка, состоящего из агломератов более крупных размеров (рис. 1), расщепление которых в растворах возможно под действием ультра-

звука [8] (рис. 2-а). Однако через определенное время происходит агломерация УНТ и расслоение раствора на фракции (рис. 2-б). На рис. 2 показаны насыщенные УНТ-растворы полимеров: а – раствор полимера с диспергированным УНТ-продук-

том; б – агломераты УНТ в дисперсном растворе полимера.

Для предотвращения осаждения углерода в процессе электроформирования раствор подвергался вибрации.

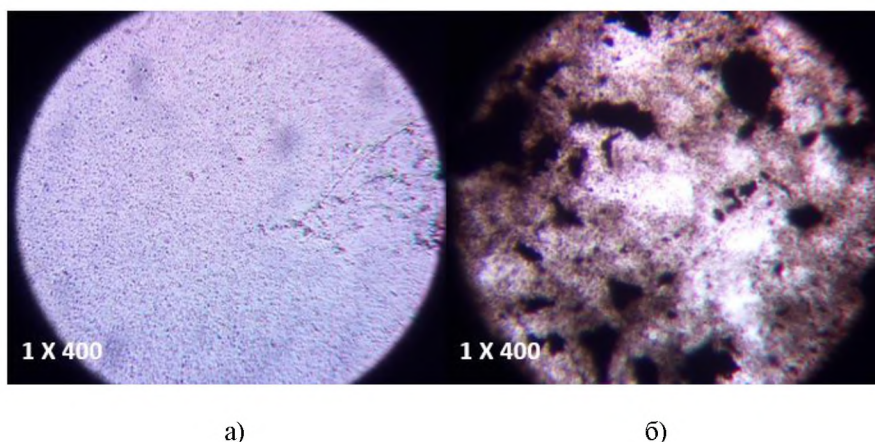


Рис. 2

В наших исследованиях использовался УНТ-продукт марки "Таунит МД" трубчатой структуры (рис. 1) со следующими характеристиками: внешний диаметр 30...80 нм, внутренний диаметр 10...20 нм, длина 20 и более мкм, количество примесей – менее 5%, количество примесей после очистки – менее 1%, насыпная плотность 0,03...0,05 г/см, удельная поверхность

180...200 м/г, термостойкость – до 600°C, содержание углерода > 95%.

Исследовали растворы различных полимеров на предмет диспергирования в них УНТ-продукта и способности их к волокнообразованию при электроформировании. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Раствор	Полимер	Растворитель	Диспергирование УНТ агломератов в растворе	Волокнообразование при электроформировании
1	СБС (стирол-бутадиен-стирольный)	Тетрахлорметан (CCl ₄)	есть	нет
2	Оргстекло (полиметил-метакрилат ПММА)	Ацетон (диметилкетон) CH ³ -C(O)-CH ³ , Дихлорэтан (C1CH ₂ -CH ₂ Cl)	нет	есть
3	Капрон (модифицированный полиамид б)	Метановая (муравьиная) кислота	нет	есть

В результате было принято решение использовать для электроформирования двухкомпонентный состав из растворов полиметилметакрилата в смеси ацетона и дихлорэтана и стирол-бутадиен стирольного сополимера (СБС) в тетрагидрофуране с

предварительно расщепленными в нем УНТ (табл. 2 – характеристики раствора).

Раствор капрона в муравьиной кислоте не использовался по причине высокого раздражающего действия.

Компоненты/объемная часть	I раствор / 1/2 часть	II раствор / 1/2 часть
Состав растворов		
Полимер/объемное содержание в растворе, %	Стирол-бутадиен-стирольный блоксополимер (СБС) / 2,5%	Полиметилметакрилат (ПММА, оргстекло) / 1%
Растворитель / объемный состав, %	Тетрахлорметан (ССL ₄)	Ацетон (диметилкетон) СH ³ -C(O)-СH ³ / 85%
		Дихлорэтан С1СH ₂ -СH ₂ С1 / 15%
Добавки / концентрация в растворе	Углеродные нанотрубки УНТ / 0,02 мг/мл	нет
Характеристики растворов (t = 21,5 °С)		
Динамическая вязкость, МПа	3,18	3,62
	4,8 (смесь растворов)	
Поверхностное натяжение, мН/м	29,7	28
	28,5 (смесь растворов)	

Для расщепления агломератов "Таунита" в первой компоненте – растворе СБС использовалась ультразвуковая ванна марки ПСБ-1335-05 Галс с рабочей частотой 35 Гц и мощностью генератора 50 Вт.

На рис. 3 представлена схема лабораторной установки для электроформирования со свободной поверхностью: 1 – электрод высокого напряжения; 2 – подложка; 3 – решетка; 4 – ванна с раствором; 5 – изоляция; 6 – стол вибратора.

Полученная смесь растворов использовалась в процессе электроформирования на оригинальной лабораторной установке, разработанной на кафедре теории механизмов и машин, деталей машин и проектирования технологического оборудования Костромского государственного университета (рис. 4 – поверхность раствора под действием вибрации).

Для предотвращения осаждения углерода в питающей ванне с раствором и с целью интенсификации струйного течения волокон с поверхности раствора использовался метод электроформирования со свободной вибрирующей поверхностью.

Ванна с питающим раствором установки расположена на изолированном столе вибратора 6 (рис. 3) вибростенда ВЭДС-100Б с номинальным диапазоном частот $\eta = 20 \dots 2500$ Гц и амплитудами $a = 2,5 \dots 7,5$ мм.

Раствор подвергался вибрациям с частотой $\eta = 65$ Гц и амплитудой $a = 5$ мм. При данных режимах на поверхности раствора образовывались устойчивые волны Фарадея [9] (рис. 4). Процесс устойчивого электроформирования проходил при напряжении $V = 50 \dots 53$ кВ и разводке между поверхностью раствора и приемным электродом $l = 240$ мм (Рис. 3).

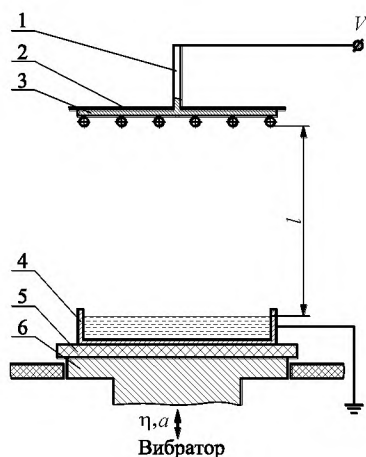


Рис. 3

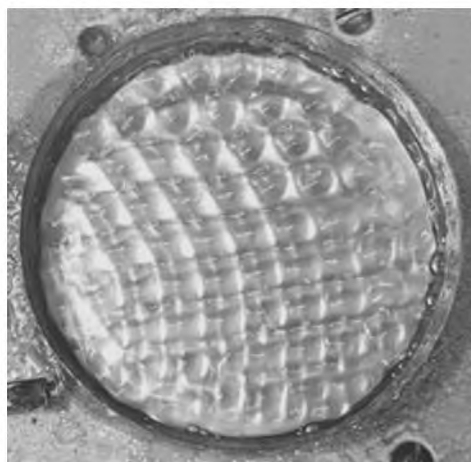


Рис. 4

Образцы полученных материалов исследовали с помощью микроскопии с различным увеличением (в 100, 400 и 1000 раз).

В процессе электроформирования были получены волокна с включениями УНТ, ко-

торые располагаются в материале различным образом: инкапсулированные углеродные включения (рис. 5-а, б, в, г) и с открытой поверхностью в полимерном волокнистом материале (рис. 5-д).

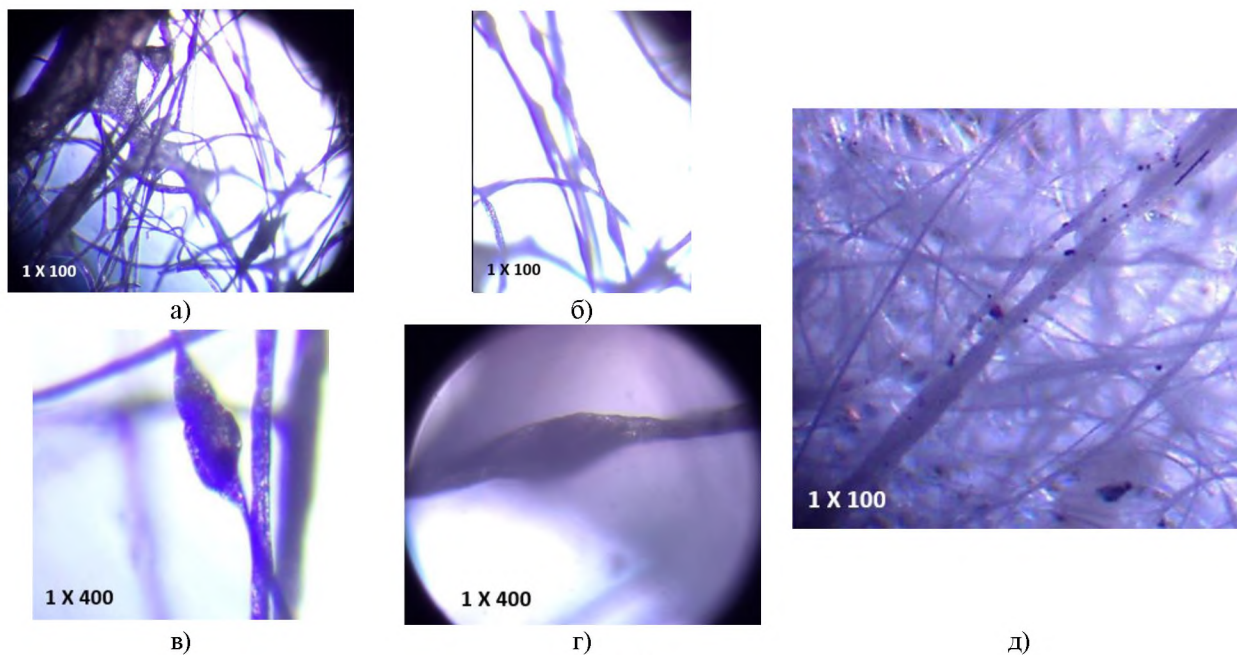


Рис. 5

В качестве дополнительных исследований была проведена серия экспериментов при тех же вибрационных режимах, с меньшей разводкой и при большем рабочем напряжении. Опыты показали, что подобное изменение режимов увеличивает скорость движения полимерных струй в электростатическом поле. Растворитель не успевает испаряться, струи не расщепляются на волокна и осаждаются на подложку, расположенную на приемном электроде, создавая при высыхании тонкий полимерный пористый слой с включениями УНТ – мелкопористую мембрану (рис. 6).

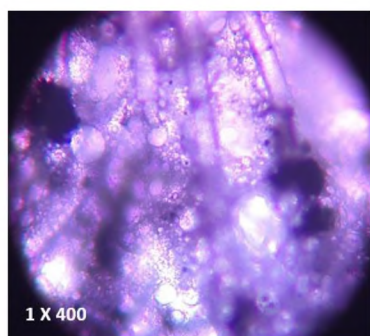


Рис. 6

В результате экспериментальных исследований было установлено, что в процессе электроформирования возможно получение полимерных волокон с включениями из углеродных нанотрубок (УНТ). Были получены углеродсодержащие полимерные волокна с УНТ включениями двух типов: инкапсулированными и со свободной поверхностью. Предложен способ поддержания раствора УНТ в диспергированном состоянии при процессе электроформирования, основанный на использовании вибрирующей питающей поверхности раствора.

Уникальные свойства углеродных наноматериалов, обладающих большой удельной поверхностью (высокими адсорбирующими свойствами), в сочетании с наноструктурой волокнистых полимерных материалов, полученных методом электроформирования, открывают широкие перспективы создания новых композитных материалов для фильтрации и очистки газовых и жидкостных сред.

ВЫВОДЫ

1. Определены рецептура и метод подготовки двухкомпонентного волокнообразующего раствора полимеров с диспергированными углеродными нанотрубками, пригодного для электроформирования.

2. Предложен метод электроформирования полимерных волокон, насыщенных углеродными нанотрубками, при котором волокнообразование происходит со свободной вибрирующей поверхности раствора.

3. Получены полимерные волокнистые материалы с инкапсулированными и имеющими свободную поверхность УНТ включениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Корабельников А.Р., Шутова А.Г.* Область применения и перспективы развития нановолокнистых материалов // Вестник Костромского гос. технолог. ун-та. – 2014, № 1 (32). С. 48...51.

2. *Смагулова Г.Т., Лесбаев Б.Т., Баккара А.Е., Алиев Е.Т., Рахымбаева Н.Б., Приходько Н.Г., Мансуров З.А.* Получение модифицированных волокон полиметилметакрилата методом электроспиннинга // Горение и плазмохимия. – 2012. Т.10, № 3. С.219...225.

3. *Ткачев А.Г.* Углеродный наноматериал "Таунит" – структура, свойства, производство и применение // Перспективные материалы. – 2007, №3. С.5...9.

4. Чудо на потоке. Ученые Черноголовки наладили производство уникального нанопродукта // Ежедневная газета научного сообщества. Наука №10 (2013). Материалы сайта [poisknews](http://www.poisknews.ru). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.poisknews.ru>

5. *Корабельников А.Р., Шутова А.Г., Потехин В.М.* Устройство для получения полимерных нано- и микроволокон и исследования его работы // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2013, № 1. С. 127...132.

6. *Корабельников А.Р., Шутова А.Г., Смирнов М.М., Семенова К.А.* Создание лабораторного оборудования для получения новых наноструктурных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015, № 4. С. 235...239.

7. *Корабельников А.Р., Шутова А.Г., Смирнов М.М., Семенова К.А.* Влияние концентрации раствора полимера на размер и морфологию волокон, получаемых методом электроформирования // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015, № 5. С. 109...112.

8. Патент № 2400462. Российская Федерация. Способ изготовления композита полимер/углеродные нанотрубки на подложке: патент / Агеев

О.А., Сюрик Ю.В.; Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет". (RU) №2400462, заявл. 09.04.2009; опублик. 27.09.2010 Бюл. № 27.

9. *Сретенский Л.Н.* Теория волновых движений жидкости. – М.: Наука, 1977.

REFERENCES

1. Korabel'nikov A.R., Shutova A.G. Oblast' primeneniya i perspektivy razvitiya nanovoloknistyh materialov // Vestnik Kostromskogo gos. tehnolog. un-ta. – 2014, № 1 (32). S. 48...51.

2. Smagulova G.T., Lesbaev B.T., Bakkar A.E., Aliev E.T., Rahymbaeva N.B., Prihod'ko N.G., Mansurov Z.A. Poluchenie modifitsirovannykh volokon polimetilmetakrilata metodom jelektrospininga // Gorenje i plazmohimija. – 2012. T.10, № 3. S.219...225.

3. Tkachev A.G. Uglerodnyj nanomaterial "Taunit" – struktura, svojstva, proizvodstvo i primeneniye // Perspektivnye materialy. – 2007, №3. S.5...9.

4. Чудо на потоке. Ученые Черноголовки наладили производство уникального нанопродукта // Ezhenedel'naja gazeta nauchnogo soobshhestva. Nauka №10 (2013). Materialy sajta poisknews. [Jelektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: <http://www.poisknews.ru>

5. Korabel'nikov A.R., Shutova A.G., Potehin V.M. Ustrojstvo dlja polucheniya polimernyh nano- i mikrovolokon i issledovaniya ego raboty // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2013, № 1. S.127...132.

6. Korabel'nikov A.R., Shutova A.G., Smirnov M.M., Semenova K.A. Sozdanie laboratornogo oborudovaniya dlja polucheniya novyh nanostrukturnykh materialov // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2015, № 4. S. 235...239.

7. Korabel'nikov A.R., Shutova A.G., Smirnov M.M., Semenova K.A. Vlijanie koncentracii rastvora polimera na razmer i morfologiju volokon, poluchаемых методом jelektroformirovaniya // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2015, № 5. S.109...112.

8. Patent № 2400462. Rossijskaja Federacija. Sposob izgotovleniya kompozita polimer/uglerodnye nanotrubki na podlozhke: patent / Ageev O.A., Sjurik Ju.V.; Zajavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya "Juzhnyj federal'nyj universitet". (RU) №2400462, zajavl. 09.04.2009; opubl. 27.09.2010 Bjul. № 27.

9. Sretenskij L.N. Teorija volnovykh dvizhenij zhidkosti. – М.: Nauka, 1977.

Рекомендована кафедрой теории механизмов и машин, деталей машин и проектирования технологических машин КГУ. Поступила 02.06.17.