

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Б.Б. Кайдар^{1,2}, А.А. Имаш^{1,2*}, С. Азат³, Э.Е. Тыныштықызы²,
Г.Т. Смагулова^{1,2}, Б.Х. Сеитов⁴, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²КазНУ имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

³Сатбаев Университет, ул. Сатпаева, 22а, Алматы, Казахстан

⁴Алматинский технологический университет, ул. Толе Би, 100, Алматы, Казахстан

Аннотация

Активированный уголь (АУ) и диоксид кремния SiO_2 являются одними из важных и доступных фильтрующих материалов для газов и жидкостей благодаря их высокопористой структуре и удельной площади поверхности. Активированный уголь производится в различных формах, а именно в виде порошка, гранул и, в последнее время, в виде волокон или волокнистых матриц. Диоксид кремния синтезируют в виде порошка из различных растительных материалов. В целом уменьшение размера частиц активированных углей и диоксида кремния до наноразмеров приводит к резкому изменению характеристик в результате увеличения удельной поверхности. Поэтому в данной работе рассматривается синтез композиционных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) с добавлением АУ-компонентов и диоксида кремния SiO_2 методом электроспиннинга. Кроме того, изучалась их пористая структура. Полученные композиционные волокна ПАН/ SiO_2 и ПАН/АУ имеют сорбционную емкость 0,822 мг/г и 1,93 мг/г, соответственно. Таким образом, ПАН/АУ имеют более высокую адсорбционную способность, чем ПАН/ SiO_2 . Морфология поверхности и структурные характеристики композиционных волокон ПАН/АУ и ПАН/ SiO_2 исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЕДРС). Также были проведены испытания на сорбционные характеристики методом атомно-абсорбционной спектроскопии относительно ионов марганца (II).

Ключевые слова: композиционные углеродные волокна, полиакрилонитрил, активированный уголь, диоксид кремния SiO_2 , электроспиннинг, композиционные наноматериалы.

1. Введение

В данной статье показаны некоторые результаты по созданию новых типов композиционных материалов методом электроформования, в частности представлены результаты получения композиционных волокон с применением материалов из растительных отходов.

В 1902 году электроспиннинг впервые был запатентован как устройство для электрического распыления жидкости [1]. В патенте описывается процесс по сбору и наматыванию волокон, получаемых из жидких растворов с

использованием межэлектродного взаимодействия. С тех пор были опубликованы патенты, описывающие способы получения различных продуктов, отличающихся физико-химическими характеристиками и геометрическим ориентированием волокон. Электроспиннинг – это универсальный и гибкий метод подготовки ультратонких композиционных волокон различных диаметров (от нанометров до микронов), основанный на электростатических силах [2].

В классическом методе электроспиннинга электрический потенциал прикладывается

*Ответственный автор

E-mail: iimash.aigerim@gmail.com (А. Имаш)

между металлической иглой, из которой поступает полимерный раствор или расплав, и коллектором. В момент, когда электрическое поле преодолевает поверхностное натяжение капли, происходит выбрасывание струи полимерного раствора в сторону коллектора. Образованная струя характеризуется нестабильной траекторией и обладает изгибами, которые возникают за счет движения зарядов, переносимых струей. Все описываемые явления хорошо изучены многими учеными и установлено влияние таких параметров как: природа происхождения исходного материала и растворителя, концентрация раствора, проводимость раствора, прикладываемое напряжение, межэлектродное расстояние, положение и тип используемого коллектора.

На сегодняшний день для получения полимерных нановолокон применяются различные методы: электроспиннинг [3-5], темплатный синтез [6-8], вытягивание [9-11] и фазовое разделение [12, 13]. Процесс вытягивания позволяет получать длинные одиночные волокна, однако данный метод ограничен в производительности за счет того, что не многие материалы обладают достаточной вязкостью, чтобы выдерживать напряжение, возникающее во время процесса вытягивания. Темплатный синтез использует нанопористую мембрану в качестве шаблона для изготовления нановолокон твердой (фибриллы) или полый (трубчатой) формы. Нанопористые фибриллы или трубочки могут быть изготовлены из различных исходных материалов, хотя отдельные нановолокна не могут быть получены путем матричного синтеза. Разделение фаз состоит из ряда стадий растворения, гелеобразования, экстракции, замораживания и сушки для получения нанопористой пены, которая используется для изготовления волокон; процесс перевода твердого полимера в нанопористую пену занимает довольно много времени. При самосборке отдельные компоненты многокомпонентной системы организуются в узоры и формы с применением энергии или силы (обычно тепла, давления или электрического поля) и времени. К сожалению, приготовление непрерывных полимерных наночастиц методом самосборки требует много времени. Для сравнения, электроспиннинг – это быстрый, прямой, простой и экономичный метод производства новых волокон за счет использования кулоновских сил. Метод электроспиннинга позволяет получать воспроизводимые непрерывные волокна диаметром от микрона до

десятков нанометров из полимерных растворов и расплавов при комнатной температуре за считанные секунды. Процесс электроспиннинга пересекается с современной технологией текстильного волокна и, по-видимому, является единственным методом, который можно развивать для массового производства непрерывных нановолокон из различных полимеров.

На сегодняшний день электроспиннинг применяется для получения различных волокон и композитов на основе различных материалов, включая природные и синтетические полимеры, наноматериалы на основе углерода, а также полупроводниковых и композитных материалов. Этот метод используется для создания ультратонких волокон из широкого спектра полимеров, включая инженерные пластики, биополимеры, проводящие полимеры и смеси полимеров, а недавно он был использован для получения нановолокон из керамики и композитных материалов. Главной особенностью процесса электроспиннинга является то, что это простое средство по получению непрерывных волокон с необычно большим отношением поверхности к объему и поверхностями с пористой структурой. В ходе процесса электроспиннинга часто образуются изотропные структуры в виде матов или полотен из нетканых нановолокон. Эти маты представляют большой интерес для применения в различных областях инженерных наук, включая композитное армирование, разделение на основе мембран, зондирование и тканевую инженерию. За время исследований учеными были продемонстрированы различные способы контроля пространственной ориентации электропряденых волокон для их использования при изготовлении 1D материалов.

Хоть и электроспиннинг считается довольно простым методом по получению подобных материалов в качестве недостатков можно отметить низкую скорость воспроизведения процесса. Однако в ходе множества исследований были получены молекулярно-ориентированные волокна, собранные на поверхности параллельных пластин и вращающихся барабанных коллекторов. Данное явление позволило усовершенствовать традиционную технику электроспиннинга и ускорить процесс сбора волокон за счет применения вращающихся коллекторов. В результате исследований, было установлено, что на процесс формирования волокон однозначно влияют скорость формирования волокна и скорость вращения

коллектора. В результате известно, что скорость вращения коллектора не должна превышать скорости образования и вытягивания волокна, иначе процесс становится невозможным.

Прогресс в понимании технологии электроспиннинга позволил использовать полученные знания и навыки в процессах, используемых для сбора электроформовочных волокон и применять их в различных инженерных областях.

2. Материалы и методы

В работе для синтеза композитных материалов методом электроспиннинга были использованы следующие материалы и оборудование: полиакрилонитрил (ПАН (-CH₂-CH(CN)-)_n, молекулярная масса 150 000 г/моль, производства DFL Minmet Refractories Corp.); диметилформамид (ДМФ, (CH₃)₂NC(O)H, Sigma-Aldrich ≥99,8%); активированный уголь (АУ) и диоксид кремния (SiO₂), синтезированные из отходов растительного сырья, подробное описание методик получения представлено в работах [14, 15]; магнитная мешалка (ISOLAB). ПАН представляет собой порошок белого цвета, без запаха. На рис. 1 представлены микроснимки ПАН, сделанные оптической и сканирующей электронной микроскопией. Частицы ПАН порошка имеют сферическую форму с диаметрами от 10 мкм до 40 мкм.

Для получения композиционного материала ПАН/АУ и ПАН/SiO₂ был приготовлен 9 мас.% раствор полиакрилонитрила в ДМФ. Для этого соответствующую навеску порошкообразного ПАН перемешивали с ДМФ в течение 2-х часов на магнитной мешалке при скорости перемешивания 150 об/мин и температуре 70~80 °С до получения однородного раствора. Полученные полимерные растворы использовались для формирования волокон под воздействием электростатических сил.

Процесс электроспиннинга волокон проводили на соответствующей установке, состоящей из системы подачи раствора, шприцевого резервуара с металлической иглой, источника напряжения и барабанного коллектора с регулируемой скоростью вращения. Процесс формирования волокон проводили при температуре окружающей среды 20-30 °С и влажности 30-40%. Полимерным раствором заполняли шприц объемом 5 мл, на конце шприца находилась металлическая игла, к которой подавали отрицательное напряжение, на коллектор

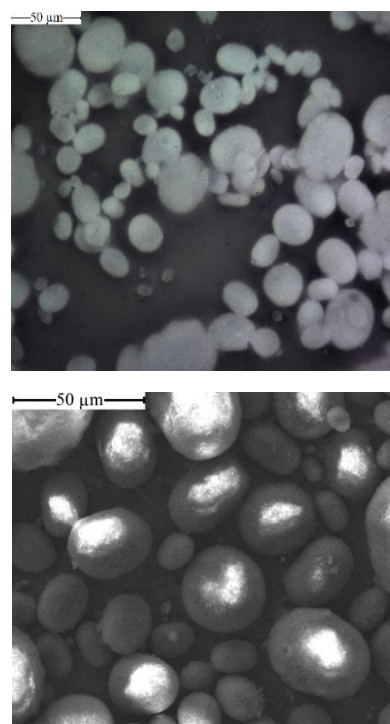


Рис. 1. Микроснимки структуры исходного ПАН-порошка, полученные с помощью оптической микроскопии (а) и СЭМ (б).

– положительное. Напряжение, подаваемое на иглу и барабанный коллектор, составляло 15 кВ, скорость подачи раствора – 1,0 мл/ч, радиус барабанного коллектора – 20 см, расстояние между иглой и коллектором составляло 15 см, поверхность коллектора для осаждения волокон была покрыта алюминиевой фольгой. Прилагаемое напряжение, расстояние между электродом и заземленным коллектором были отрегулированы для получения стабильной струи электроспиннинга. Схема установки электроспиннинга представлена на рис. 2.

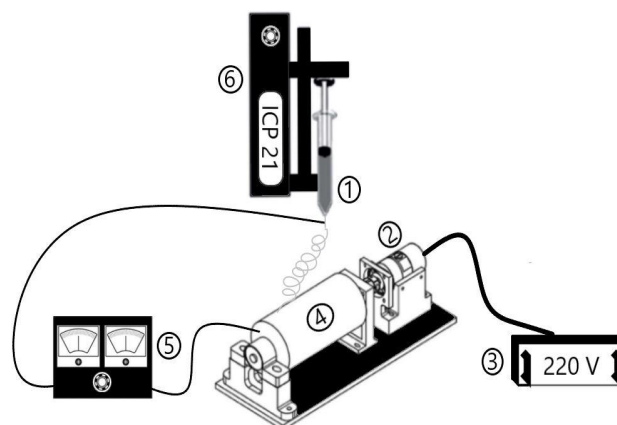


Рис. 2. Схема установки электроспиннинга: 1 – игла, 2 – мотор, 3 – контроллер скорости движения мотора, 4 – барабанный коллектор, 5 – высоковольтный источник питания, 6 – шприцевой насос.

После приготовления полимерного раствора в него добавляли небольшими порциями АУ или SiO₂ в соотношении 9:1 по массе. Смесь помещали в ультразвуковую ванну на час при температуре 60 °С для равномерного распределения функциональных добавок в полимерном растворе. Морфология поверхности и структурные характеристики композиционных волокон на основе ПАН/АУ и ПАН/SiO₂ исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе *Quanta 200i 3D* со встроенной системой энергодисперсионного микроанализа (EDAX).

3. Результаты и обсуждение

Анализ СЭМ-снимков (рис. 3а и 3б) показал, что композиционные волокна на основе ПАН/АУ в процессе прядения не имеют системной оси ориентации и расположены неупорядоченно, в случайном направлении. Снимки, полученные при большем разрешении, показывают, что полученные композиционные волокна ПАН/АУ имеют гладкую поверхностную структуру, без видимых дефектов и дислокаций.

Было показано, что при разных увеличениях наблюдается однородная дисперсия воло-

кон. Форма волокон однородна и средний диаметр волокон варьируется в диапазоне 600 нм. Элементный анализ был проведен для оценки включения активированного угля в волокна. Значительное количество углерода по результатам анализа составляет 73,33 мас.%. Кроме углерода в спектре присутствуют К α -линия азота 21,45 мас.%, слабая К α -линия кислорода 5,21 мас.%. Высокое содержание азота в составе синтезированных волокон объясняется природой происхождения используемого полимерного прекурсора. Небольшое присутствие кислорода в полученных волокнах связано с тем, что процесс электроспиннинга волокон проводился в атмосфере воздуха. Следует отметить, что полученные композиционные волокна могут быть модифицированы посредством термической обработки (стабилизации и карбонизации), что в последствии приведет к увеличению содержания углерода и уменьшению диаметра волокон.

Были проведены испытания на сорбционные характеристики полученных композиционных волокон в отношении сорбции ионов марганца (II) ГСО 7875–2000 в водном растворе при разных временах адсорбции. Разности концентрации до и после сорбции определя-

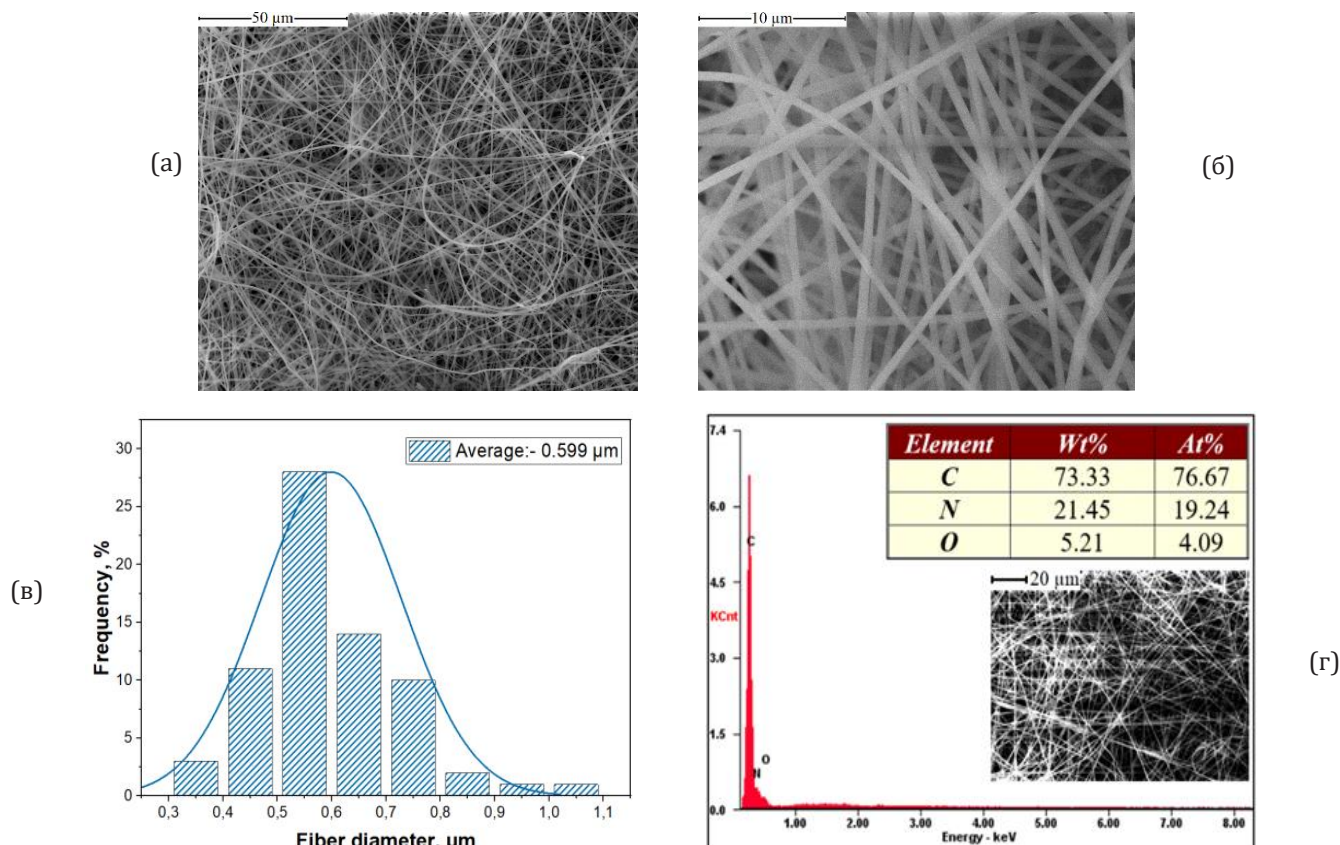


Рис. 3. СЭМ-снимки (а, б), распределение волокон по диаметру (в) и ЭДРС-анализ (г) композиционных волокон ПАН/АУ.

ли методом атомно-адсорбционной спектрометрии. Для этого были приготовлены калибровочные растворы, содержащие: 5, 10, 15 и 20 мг/л марганца (II) марки ГСО 7875-2000. После чего в качестве рабочей была выбрана концентрация раствора, равная 10 мг/л. Адсорбент в виде волокон ПАН/АУ или ПАН/SiO₂ массой 0,25 г помещали в мерный стакан объемом 200 мл, который наполняли рабочим раствором в объеме 100 мл. Далее из стакана с периодичностью в 3, 10, 30, 60 и 720 мин отбиралась проба для определения содержания ионов марганца (рис. 4). С помощью прибора *PerkinElmer «AAAnalyst 200»* анализировали изменение концентрации ионов марганца в подкисленных водных растворах по спектрам поглощения атомов. Применяя в качестве атомизатора пламя ацетилен-воздушной горелки, проводились измерения концентрации растворов в процессе сорбции.

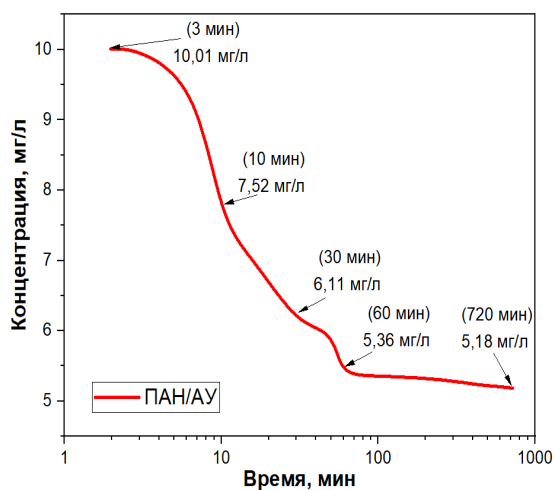


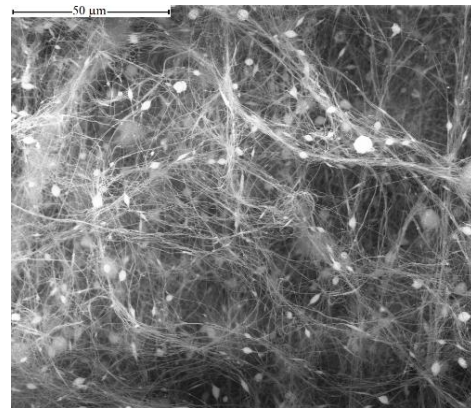
Рис. 4. Динамика сорбции ионов марганца композиционными волокнами ПАН/АУ при разном времени выдержки.

В результате, полученные композиционные волокна ПАН/АУ показали степень сорбции 52% и сорбционную емкость, равную 1,93 мг/г. Сорбционная емкость была рассчитана по следующей формуле:

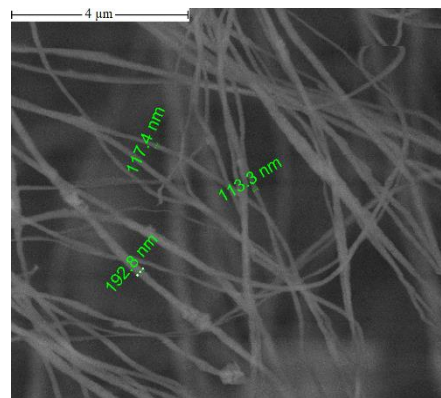
$$a = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{g} \quad (1)$$

где, C₀ и C – концентрации ионов металла в растворе до и после сорбции, соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; g – масса композиционных волокон, г.

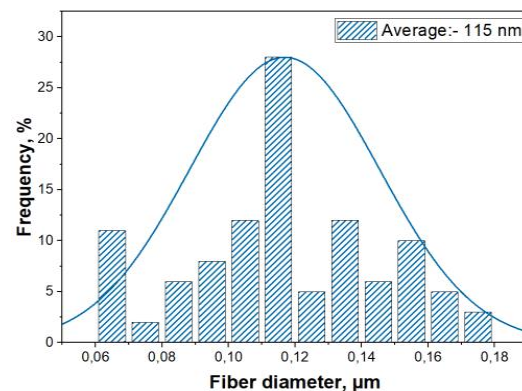
Анализ СЭМ-снимков (рис. 5а и 5б) показал, что композиционные волокна на основе ПАН/SiO₂ в процессе прядения так же, как и волокна



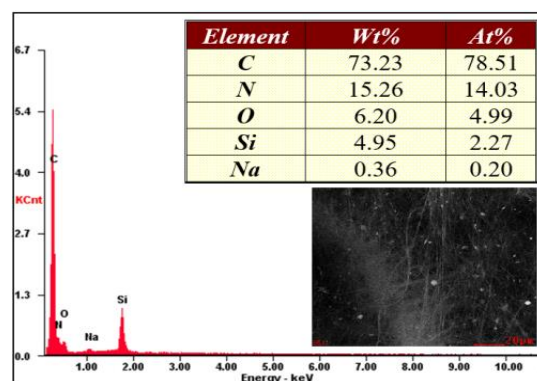
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 5. СЭМ-изображения (а, б) распределение диаметра волокон (в) и ЭДРС-спектр (г) ПАН/SiO₂ волокон.

ПАН/АУ не имеют системной оси ориентации и расположены неупорядоченно, в случайном направлении. Однако стоит отметить, что СЭМ-изображения демонстрируют включение наночастиц диоксида кремния в структуру волокон, которые распределены как на поверхности волокон, так и присутствуют агломераты SiO_2 , распределенные по образцу. ЭДРС-спектры показывают, что полученные композитные волокна ПАН/ SiO_2 состоят из углерода, азота, кислорода и кремния. Волокна имеют диаметр 60-200 нм, средний диаметр волокон варьируется в пределах 115 нм. В большом количестве имеются кристаллические включения SiO_2 .

Были проведены испытания на сорбционные характеристики (рис. 6) полученных композиционных волокон в отношении сорбции ионов марганца (II) ГСО 7875-2000 в водном растворе при разном времени сорбции. В результате полученные композиционные волокна имеют степень сорбции 20,5 %, сорбционную емкость – 0,822 мг/г. Сорбционная емкость была рассчитана по формуле (1).

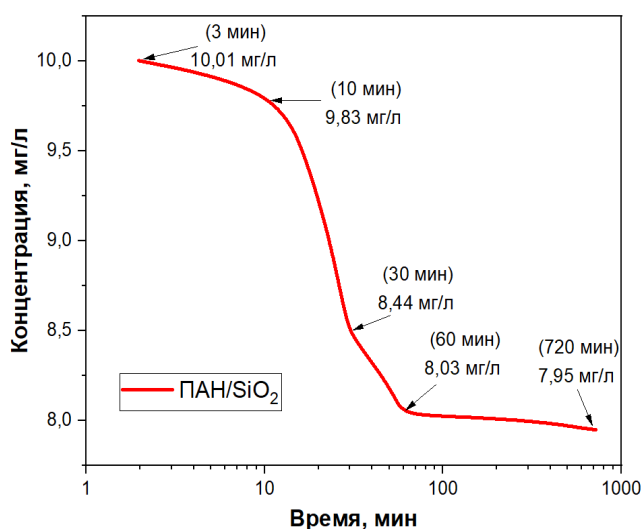


Рис. 6. Динамика сорбции композиционными волокнами ПАН/ SiO_2 при разном времени выдержки.

Установлено, что на основании активированных углей и диоксида кремния, полученных из отходов растительного сырья, возможно получение композиционных волокон, которые проявляют эффективность относительно сорбции ионов марганца II (ГСО 7875-2000). В результате композиционные волокна ПАН/АУ и ПАН/ SiO_2 имеют степень сорбции 52% и 20%, соответственно.

3. Заключение

В результате проделанной работы получены композиционные волокна на основе материалов, полученных из растительных отходов, с полимерной матрицей в виде полиакрилонитрила (ПАН/АУ и ПАН/ SiO_2). Установлено, что на основании активированных углей и диоксида кремния, полученных из отходов растительного сырья, возможно получение композиционных волокон, которые проявляют эффективность относительно сорбции ионов марганца (II). В результате композиционные волокна ПАН/АУ и ПАН/ SiO_2 имеют степень сорбции 52 и 20% и сорбционную емкость – 0,822 мг/г и 1,93 мг/г, соответственно.

Благодарность

Работа выполняется в рамках проекта ГФ ИРН AP09259842 «Получение углеродных фруктов обычно функционального назначения путем переработки каменноугольной смолы и нефтяного битума»

Литература

- [1]. Sarkar K, Gomez C, Zambrano S, Ramirez M, de Hoyos E, Vasquez H, Lozano K (2010) *Materials today* 13(11):12-14. DOI:10.1016/S1369-7021(10)70199-1
- [2]. Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y (2019) *Chemical reviews* 119(8):5298-5415. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00593
- [3]. Tian J, Deng H, Huang M, Liu R, Yi Y, Dong X (2019) *Electrospinning: Nanofabrication and applications* 455-516. DOI: 10.1016/B978-0-323-51270-1.00015-7
- [4]. Lu P, Murray S, Zhu M (2019) *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. 695-717. DOI: 10.1016/B978-0-323-51270-1.00023-6
- [5]. Mishra R, Militky J, Venkataraman M (2018) *Nanotechnology in Textiles* 35-161. DOI: 10.1016/B978-0-08-102609-0.00002-X
- [6]. Feng Y, Li H (2017) *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*. Elsevier 3-25. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12636-8
- [7]. Parvej MS, Khan MI, Hossain MK (2022) *Woodhead Publishing* 55-94. DOI: 10.1016/B978-0-12-824272-8.00013-0
- [8]. Nune SK, Rama KS, Dirisala VR, Chavali MY (2017) *Nanostructures for novel therapy* 281-311. DOI: 10.1016/B978-0-323-46142-9.00011-6
- [9]. Jeong HE, Wang Y, Li B (2006) *Nano letters* 6(7):1508-1513.

- [10]. Xing X, Wang Y, Li B (2008) Optics express 16(14):10815-10822. DOI: 10.1364/OE.16.010815
- [11]. Suzuki A, Arino K (2012) European polymer journal 48(7):1169-1176. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.04.003
- [12]. Cheng Q, Zhang Y, Zheng X, Sun W, Li BT, Wang D, Li Z (2021) Separation and Purification Technology 262:118312. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118312
- [13]. Wang W, Nie W, Zhou X, Feng W, Chen L, Zhang Q, You Z, Shi Q, Peng C, He C (2018) Acta biomaterialia 79:168-181. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.08.014
- [14]. Mansurov Z, Mofa NN, Shabanova TA (2011) Key Engineering Materials 484:230-240. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.484.230
- [15]. Askaruly K, Azat S, Sartova Z, Yeleuov M, Kerimkulova A, Bekseitova K (2020) Journal of Chemical Technology & Metallurgy 1:88-97. DOI: 10.32734/jcnar.v1i2.1257

Production of composite fibers by the electrospinning method using plant waste raw materials

B.B. Kaidar^{1,2}, A.A. Imash^{1,2}, S. Azat³, E.Ye. Tynyshtykkyzy², G.T. Smagulova^{1,2}, B.Kh. Seitov⁴, Z.A. Mansurov^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbai batyr st., Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

³Satbaev University, 22a Satpaev st., Almaty, Kazakhstan

⁴Almaty Technological University, 100 Tole Bi st., Almaty, Kazakhstan

Abstract

Activated carbon (AC) and silica SiO₂ are among the important and affordable filter media for gases and liquids due to their highly porous structure and specific surface area. Activated carbon is produced in various forms, namely powder, granules and, more recently, fibers or fibrous matrices. Silicon dioxide is synthesized as a powder from various plant materials. In general, a decrease in the particle size of activated carbons and silicon dioxide to nanosizes leads to a sharp change in characteristics as a result of an increase in the specific surface area. Therefore, this paper considers the synthesis of composite fibers based on polyacrylonitrile (PAN) with the addition of AC components and silicon dioxide SiO₂ by electrospinning. In addition, their porous

structure was studied. The resulting PAN/SiO₂ and PAN/AC composite fibers have a sorption capacity of 0.822 mg/g and 1.93 mg/g, respectively. Thus, PAN/AC have a higher adsorption capacity than PAN/SiO₂. The surface morphology and structural characteristics of PAN/AC and PAN/SiO₂ composite fibers were studied using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). In addition, tests were carried out for sorption characteristics by atomic absorption spectroscopy with respect to manganese (II) ions.

Keywords: composite carbon fibers, polyacrylonitrile, activated carbon, silicon dioxide SiO₂, electrospinning, composite nanomaterials.

Өсімдік шикізатының қалдықтарын пайдалана отырып, электроспиннинг әдісімен композициялық талшықтарды алу

Б.Б. Қайдар^{1,2}, Ә.А. Имаш^{1,2}, С. Азат³, Э.Е. Тыныштықызы², Г.Т. Смагулова^{1,2}, Б.Х. Сеитов⁴, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

³Сәтбаев университеті, Сәтбаев көшесі, 22а, Алматы, Қазақстан

⁴Алматы технологиялық университеті, Төле би көшесі, 100, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Белсендірілген көмір (БК) және кремний диоксиді SiO₂ жоғары кеуекті құрылымы мен меншікті бетінің ауданына байланысты газдар мен сұйықтықтар үшін маңызды және қолжетімді сүзгі орталарының бірі болып табылады. Белсендірілген көмір әртүрлі формаларда, атап айтқанда ұнтақ, түйіршіктер және жақында талшықтар немесе талшықты матрицалар түрінде өндіріледі. Кремний диоксиді әртүрлі өсімдік материалдарынан ұнтақ түрінде синтезделеді. Жалпы алғанда, белсендірілген көмірлер мен кремний диоксидінің бөлшектер мөлшерінің наноөлшемдерге дейін төмендеуі меншікті бетінің ұлғаюы нәтижесінде сипаттамалардың күрт өзгеруіне әкеледі. Сондықтан бұл жұмыста электроспиннинг әдісі арқылы БК және SiO₂ кремний диоксиді қосылған полиакрилонитрил (ПАН) негізіндегі композиттік талшықтардың синтезі қара-

стырылады. Сонымен қатар олардың кеуекті құрылымы зерттелді. Алынған ПАН/SiO₂ және ПАН/БК композиттік талшықтары сәйкесінше 0,822 мг/г және 1,93 мг/г сорбциялық сыйымдылыққа ие. Осылайша, ПАН/БК талшықтары ПАН/SiO₂ талшықтарына қарағанда адсорбциялық сыйымдылығы жоғары. ПАН/БК және ПАН/SiO₂ композиттік талшықтарының беткі морфологиясы мен құрылымдық сипаттамалары сканерлеуші электронды микроскопия

(СЭМ) және энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (ЭДРС) көмегімен зерттелді. Сондай-ақ марганец (II) иондарына қатысты атомдық абсорбциялық спектроскопия арқылы сорбциялық сипаттамаларға сынақтар жүргізілді.

Кілт сөздер: композициялық көміртекті талшықтар, полиакрилонитрил, белсендірілген көмір, кремний диоксиді SiO₂, электроспиннинг, композиттік наноматериалдар.