

Получение волокнистых композиционных материалов методом электроспиннинга и их применение

З.Н. Курбанова^{1,2*}, Г.Т. Смагулова^{1,2}, Б.Б. Кайдар^{1,2}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
27 октября 2018

Принято на печать:
11 ноября

Доступно онлайн:
25 декабря 2018

УДК 666.7+621.6

АННОТАЦИЯ

Получены углерод-полимерные волокна методом электроспиннинга, состоящие из полиметилметакрилата с модифицирующим наполнителем в виде карбонизированной рисовой шелухи. Электроспиннинг ввиду простоты аппаратного исполнения, высокой эффективности и возможности масштабирования, вплоть до промышленных установок, является одним из самых перспективных методов получения волокон с диаметром от нескольких миллиметров до нанометрового порядка. Было исследовано влияние концентрации ПММА на характеристики волокон. Анализ снимков оптической микроскопии показали, что для 1 масс.%-го раствора ПММА: КРШ волокна имеют поперечную ширину от 1.25 до 3.75 мкм, в котором диаметр частиц карбонизированной рисовой шелухи варьируется от 2.5 до 6.25 мкм. Для 3 масс.%-го раствора ПММА: КРШ диаметр волокон лежит в пределах от 3.9 мкм до 8 мкм, а размер частиц лежит в пределах от 6.1 мкм до 14 мкм. Анализ полученных изображений сканирующей электронной микроскопии показал, что для 1 масс.% раствора ПММА диаметр волокон лежит в интервале от 330 нм до 1 мкм, для 3 масс.% раствора ПММА от 3 до 6 мкм, соответственно. Для полученных композиционных материалов были исследованы адсорбционные характеристики по метиленовому голубому, полученные композиты обладают эффективностью поглощения равной 223.7 мг/г для 1 масс.% раствора и 281.5 мг/г для 3 масс.% раствора. Нановолокна способны образовывать высокопористую сетку, а благодаря их относительно большому отношению поверхности к объему нановолокна находят применение в области хранения энергии, здравоохранения, биотехнологии, экологической инженерии, обороны и безопасности.

Ключевые слова: композиционные углерод-полимерные волокна, полиметилметакрилат, электроспиннинг, карбонизированная рисовая шелуха.

1. Введение

Современные тенденции развития науки и технологии, а также совершенствование приборов для изучения структуры частиц позволило перейти к практическому освоению объектов нанометрового размера. К первоначальному определению термина «нанотехнология» относят прогнозируемую способность создавать объекты, контролировать и манипулировать веществом на уровне отдельных атомов и молекул. Эта теоретическая способность была предусмотрена еще в 1959 году физиком Ричардом Фейнманом [1].

Одномерные (1D) наноструктурные материалы, такие как нановолокна, нанопроволоки [2], нанотрубки [3] и наностержни привлекли большое внимание благодаря их уникальным физическим и химическим характеристикам. Среди этих наноструктурированных материалов нановолокна были в центре внимания исследований из-за уни-

кальных свойств, таких как высокий коэффициент пористости, отношение поверхности к объему, контролируемость процесса синтеза.

В настоящее время существуют различные методы получения углеродсодержащих композиционных волокон, различающиеся по способу получения первичных волокон-прекурсоров. Электроспиннинг ввиду простоты аппаратного исполнения, высокой эффективности и возможности масштабирования, является одним из самых перспективных методов получения волокон [4].

Электроспиннинг («электростатический спиннинг (вытягивание)» – это универсальный и эффективный метод получения непрерывных нановолокон от субмикронных до нанометровых диаметров с использованием электрического поля.

Метод электроспиннинга предполагает наличие разницы потенциала между раствором полимера, протекающим через капиллярный металлический наконечник и проводящим коллектором. Когда

*Ответственные авторы
E-mail: kurbanova.zulfira003@gmail.com (З.Н. Курбанова)

разность потенциалов между ними преодолевает поверхностное натяжение раствора, струя заряженной жидкости разделяется на волокна, которые попадают на проводящую поверхность коллектора и отвердевают в процессе испарения растворителя.

История изобретения данного метода восходит к 1897 году [5]. Техника электроспиннинга не была коммерциализована из-за конкуренции с механическим процессом вытяжки образования полимерных волокон, и оставалась неизученным способом изготовления волокон до середины 1990-х годов.

Параметры, влияющие на морфологию и свойства волокон при электроспиннинге:

- параметры процесса: напряжение, расход раствора, межэлектродное расстояние, диаметр иглы;
- параметры системы: тип полимера, строение молекул и полимера, природа растворителя;
- параметры раствора: вязкость, концентрация, проводимость, поверхностное натяжение, заряд струи и диэлектрическая постоянная;
- физические параметры: влажность и комнатная температура.

Напряжение

Переменный ток воздействует на раствор через металлическую иглу и приводит к деформированию сферической капли в конус Тейлора, что способствует образованию сверхтонких нановолокон при критическом напряжении [6, 7]. Высокое напряжение приводит к более высокой скорости потока раствора и более быстрому электроотверждению, что может увеличить диаметр волокон [8].

Объемный расход раствора

Скорость объемного расхода раствора влияет на диаметр, морфологию и пористость волокон [9]. Постоянная и стабильная скорость необходима для минимизации образования дефектов. Как правило, более низкая скорость приводит к уменьшению диаметра и минимизирует вероятность образования дефектов по сравнению с быстрым потоком. Увеличение скорости расхода раствора может привести к коагуляции волокон из-за неполного испарения растворителя до осаждения на подложке.

Межэлектродное расстояние

Расстояние между металлическим наконечником иглы и коллектором играет существенную роль в формировании морфологии нановолокон. На морфологию нановолокна влияет межэлектродное расстояние, поскольку оно влияет на время осаждения и испарения. Уменьшение расстояния между электродами приводит к уменьшению вре-

мени для расщепления раствора на волокна. Это может привести к нехватке времени для испарения растворителя с последующим неправильным затвердеванием волокон. Увеличение расстояния между иглой и коллектором способствует снижению силы влияния электрического поля, что приводит к уменьшению плотности поверхностного заряда [10].

Диаметр иглы

Диаметр отверстия металлической иглы также влияет на размер волокна. Уменьшение диаметра иглы увеличивает поверхностное натяжение раствора, который способствует увеличению времени осаждения струи раствора на коллектор, становясь более растянутой и удлиненной, в результате чего образуются волокна меньшего диаметра.

Влияние концентрации полимера и вязкости раствора

Очень низкая концентрация полимерного раствора приводит к тому, что сплетенные полимерные цепи разрываются на фрагменты до достижения коллектора. Увеличение концентрации за пределами критического значения (концентрация, при которой образуются однородные нановолокна) препятствует протеканию раствора через иглу (раствор полимера высыхает на кончике металлической иглы и блокирует его), что в конечном итоге приводит к дефектным образованиям [10].

Выбор растворителя

Выбор растворителя является одним из ключевых факторов формирования нановолокна с заданными параметрами. Растворитель должен иметь умеренную температуру кипения, так как точка кипения дает представление о скорости испарения растворителя. Однако сильно летучие растворители не применяются в экспериментах, поскольку низкие температуры кипения и высокие скорости испарения вызывают сушку струи на кончике иглы. Эта сушка блокирует наконечник иглы и, следовательно, будет препятствовать процессу электроспиннинга. Точно так же избегают менее летучих растворителей, поскольку их высокая точка кипения препятствует испарению во время осаждения струи [12].

Влияние окружающей среды

Помимо основных параметров электроспиннинга и раствора имеются работы, где сообщается, что экологические факторы, такие как относительная влажность и температура, также влияют на диаметр и морфологию нановолокон [13].

Температура

Температура вызывает два противоположных эффекта: увеличивает скорость испарения растворителя и уменьшает вязкость раствора. Однако увеличение испарения растворителя и уменьшение вязкости раствора двумя аппозитными механизмами приводят к уменьшению среднего диаметра волокна [14].

Области применения волоконистых композиционных материалов: использование волокон в биомедицине

Тканевая инженерия, также называемая регенеративной медициной, использует сетчатую структуру материала для обеспечения поддержки клеток и регенерации новой сверхклеточной матрицы, которая была уничтожена болезнями, травмами или врожденными дефектами без стимуляции какого-либо иммунного ответа.

Требования к материалам, которые будут использоваться в тканевой инженерии, являются биосовместимость и биоразлагаемость, поскольку трехмерная пористая сетка должна со временем деградировать и быть заменена вновь регенерированными тканями. Кроме того, структура сетки очень важна и влияет на связывание клеток. Волокна, полученные методом электроспиннинга, являются превосходным кандидатом для имитирования клеточной матричной структуры за счет высокой площади поверхности и высокой пористости.

Одной из основных исследований в области биомедицины является доставка лекарств. Волокна, полученные методом электроспиннинга, помогают капсулировать терапевтический агент, а также поддерживают целостность и биологическую активность молекул лекарственного средства.

Локализованная инокуляция лекарств с использованием электроспиннинговых волокон в качестве носителей может значительно снизить системную абсорбцию лекарственного средства, увеличить эффективность препарата и предотвратить любые побочные эффекты от лекарств [15]. Пролонгированность лекарственных средств зависит от деградации полимерных волокон и, следовательно, может контролироваться надлежащим образом.

Лекарство может быть инкапсулировано с использованием двух методов. Самый простой способ заключается в смешивании, при котором молекулы лекарственного средства «смешиваются» с полимерным волокном для образования инкапсулированных волокон. В работе [16] обнаружили, что волокна большего диаметра демонстрируют кинетику нулевого порядка при высвобождении

лекарственного средства, это означает, что скорость высвобождения лекарственного средства будет постоянной. В этом методе молекулы лекарственного средства расположены на поверхности волокон, что упрощает процесс высвобождения.

Второй способ, используемый для создания инкапсулированных систем доставки лекарств, представляет собой структуру сердечника оболочки, созданную с использованием коаксиальной фильеры. Исследования с использованием этих волокон показали, что лекарственное средство высвобождается с первоначальной вспышкой, а затем стабилизируется до постоянной скорости [17]. Площадь поверхности нановолокон может быть дополнительно увеличена при создании пористой структуры поверхности волокна.

Использование полимерных волокон, полученных методом электроспиннинга, в качестве фильтров

По оценкам, к 2020 году рынок производства фильтрующих материалов возрастет до 700 млрд. долл. США [21]. Волокна, используемые в качестве фильтрующих материалов, обладают высокой эффективностью фильтрации и низкой сопротивляемостью воздуха.

Одним из наиболее важных проблем при производстве фильтрующих материалов является диаметр волокон, так как эффективность фильтрации напрямую зависит от тонкости волокна, составляющего фильтр.

Понятно, что основной задачей фильтров является удерживание вредоносных частиц в субмикронном диапазоне и менее [22]. Благодаря высокому отношению площади поверхности к объему и высокой когезии поверхности крошечные частицы порядка $<0,5$ мкм могут быть легко захвачены в электроспиннинговой нановолокнистой структуре.

Самым крупным производителем фильтрующих материалов, волокна которых получены методом электроспиннинга, является компания Freudenberg Nonwovens, которая существует на рынке более 20 лет [23].

Для дальнейшего повышения эффективности фильтрации полимерные нановолокна могут быть электростатически заряжены для притяжения частиц без понижения давления. В процессе электроспиннинга можно получить заряженные волокна за один шаг, так как синтез и заряд нановолокон могут происходить параллельно [24].

Нановолокна, используемые в качестве фильтров для очистки воздуха

В 2001 году Томас [25] изучил ситуации засорения фильтров и выдвинул уравнение, связыва-

ющее эффективность фильтрации и потери давление в присутствии фильтровальной мембраны. Как предположено в этой теории, процесс фильтрации воздуха можно разделить на два состояния: стационарное и нестационарное состояние.

На первом этапе эффективность захвата частиц через фильтрующий материал неизменны со временем и зависят исключительно от присущих свойств среды воздушного фильтра, природы частиц и скорости воздушного потока. Во втором состоянии фильтрационная эффективность и сопротивление потоку изменяются со временем при накоплении частиц на фильтре [26].

К счастью, осаждение частиц не приводит к существенному изменению толщины микроволоконных мембран в течение эксплуатационного периода фильтра, из-за обычно низкой концентрации частиц, как правило, в воздухе. Воздушные частицы включают в себя различные бактерии, вирусы, грибы, споры, пыльцу и аллергены, некоторые из которых могут нанести ущерб здоровью человека.

Для подавления распространения возбудителя и вспышки эпидемических заболеваний многие усилия были направлены на подготовку антибактериальных мембран путем использования добавок, которые в основном разделены на два типа:

1) неорганические вещества, такие как Ag [27], Cu [28].

2) некоторые экстракты природных растений (например, экстракты *Melaleuca alternifolia*, экстракты эвкалипта [29]).

В работе [30] провели исследование антибактериальных фильтров путем добавления различной весовой доли наночастиц Ag в нановолокна полиакрилонитрила, где растворитель полиакрилонитрил-диметилформамид, также служит в качестве восстановителя для образования наночастиц Ag. Полученные результаты показывают, что волокна ПАН с наночастицами Ag успешно защищают от нескольких видов бактерии и вирусов. Например, Ag с массовой долей 10-12.5% было достаточным для достижения 99% эффективности фильтрации бактерий. Электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженными стенками бактериальных клеток и положительно заряженными наночастицами приводят к разрыву клеточной стенки с последующей гибелью микроорганизмов [31].

Нановолокна, используемые в качестве фильтров для очистки воды

Согласно сообщениям Всемирной организации здравоохранения, более одного миллиарда людей не имеют доступа к пресной питьевой воде, и к

2050 году эта проблема может затронуть до 4 миллиардов человек. В настоящее время доступ к пресной воде истощается с шокирующей скоростью. Основной проблемой для обеспечения питьевой воды являются микробные и опасные химические загрязнители, которых необходимо удалить. Следовательно, разработка более эффективного и экономически выгодного метода очистки воды является актуальной задачей для исследователей.

Процесс очистки воды без мембраны включает в себя многоступенчатую коагуляцию и флокуляцию, осаждение, фильтрацию, обработку озоном, адсорбцию и дезинфекцию [32]. Этот метод отнимает большое количество времени, а также существует проблема рециркулируемости. Некоторые из процессов часто выделяют вторичные загрязнители в окружающую среду.

Например, один из наиболее распространенных дезинфицирующих средств, хлор, реагирует с природными органическими веществами, присутствующие в воде, и образует канцерогенные побочные продукты.

Полимерная мембрана наиболее благоприятна для применения в области очистки воды из-за высокой механической, термической, химической и коррозионной стойкости. Полимерную мембрану можно получить различными методами, такими как инверсия фаз, межфазная полимеризация, растяжение, трассировка и методом электроспиннинга [33]. Среди них мембраны, состоящие из нановолокон, полученные методом электроспиннинга, являются самыми универсальными, простыми и эффективными. Для таких мембран при обработке воды обычно используют поливинилиденфторид, полисульфон, полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, ацетат целлюлозы и полиуретан.

Высокая удельная площадь поверхности, пористость и легко настраиваемые поверхностные функциональные возможности делают полимерную нановолокнистую мембрану перспективным материалом для адсорбции органических примесей и ионов токсичных металлов из водного раствора.

2. Экспериментальная часть

2.1 Подготовка растворов полиметилметакрилата (ПММА) и карбонизованной рисовой шелухи для получения нановолокон методом электроспиннинга

Как уже говорилось ранее, благодаря высокому отношению площади поверхности к объему и высокой когезии поверхности, нановолокна нашли широкое применение в качестве фильтрующего материала. В данной работе, для получения

нановолокон был приготовлен 1 и 3 масс.% раствор, соотношении рисовой шелухи и ПММА: 1:1. Вес карбонизированной рисовой шелухи и полиметилметакрилата составлял 0.1 и 0.3 г каждого компонента соответственно. В коническую колбу, объемом 50 мл, был прилит дихлорэтан, объемом 10 мл. Далее, в колбу с дихлорэтаном были добавлены стружки полиметилметакрилата, весом в 0.1 г. Время механического перемешивания полученного раствора составило 5 мин. Время перемешивания на ультразвуковой ванне составляло 10 мин. Далее к полученному прозрачному вязкому раствору была добавлена карбонизированная рисовая шелуха, весом 0.1 г. В течение 5 мин производилось механическое перемешивание и в течение 20 мин обрабатывалось ультразвуковой ванной.

2.2 Экспериментальная установка для электроспиннинга

Для получения ультратонких углерод-полимерных волокон была использована классическая установка электроспиннинга, которая изображена на Рис. 1.

Установка состоит из источника постоянного напряжения 1, высоковольтного блока 2, системы регулировки подачи полимерного раствора 3, шприца 4, на иглу которого подавали отрицательный заряд, и осадительной подложки 5 (алюминиевая фольга), на которую подавали положительный заряд. Напряжение выходного тока находится в пределах 10–15 кВ. Расход полимерного раствора составлял 120 мкл/с, при данном расходе весь выходной раствор вытягивался в волокна, и происходило устойчивое образование и осаждение полимерных волокон на подложку.

Раствор, приготовленный по методике, описанной ранее, был набран в шприц объемом 2 мл. Данный шприц был горизонтально установлен в систему принудительной подачи раствора для электроспиннинга. Отрицательный электрод источника напряжения подключался к игле, подсоединенный к шприцу, положительный электрод – к коллектору. При включении источника напряжения, из капли раствора, образовавшегося на кончике иглы, формируется волокно, которое под воздействием электромагнитного поля вытягивается с одновременным вращением и осаждается на подложке. В качестве подложки была использована алюминиевая фольга.

2.3 Исследование адсорбционной активности углерод-полимерного волокна по метиленовому голубому

Раствор метиленового голубого был приготовлен путем добавления 0.3 г метиленового голубо-

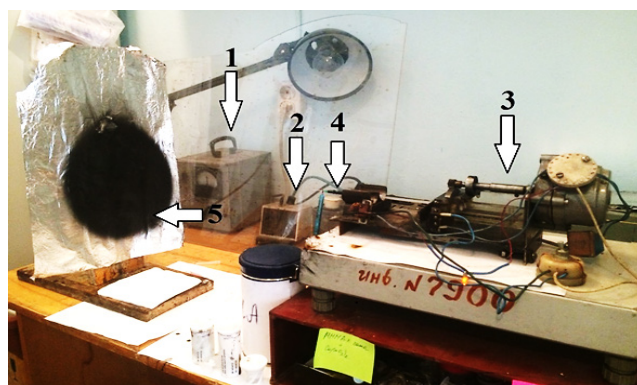


Рис. 1. Фотография установки для электроспиннинга: 1 – источник напряжения; 2 – высоковольтный блок; 3 – дозатор; 4 – шприц с полимерным раствором; 5 – осадительная подложка для волокон.

го в колбу, объемом 200 мл и доведения до метки водой. Концентрация полученного раствора составляла 1500 мг/дм³.

Для построения градуировочного графика были приготовлены растворы сравнения. Для этого в 10 мерных колб, вместимостью 100 см³ каждая, был введен 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 мл раствора метиленового голубого, после чего объемы были доведены водой до метки. Полученные растворы содержали в 1 дм³ соответственно: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 мг/дм³ метиленового голубого.

Оптическую плотность D приготовленных растворов сравнения измеряли на фотоколориметре КФК-2 при синем светофильтре с длиной волны $\lambda = 400$ нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. Так как оптическая плотность растворов с концентрациями от 90 мг/дм³ до 240 мг/дм³ превышало 0.8 оптических единиц, то было проведено разбавление данных растворов в 10 раз. Для этого в колбу на 100 см³ был помещен 10 см³ данного раствора, который был разбавлен водой до метки. Оптическая плотность раствора после разбавления была в пределах 0.1–0.8 оптических единиц. В качестве контрольного раствора была применена дистиллированная вода. По полученным данным был построен градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации растворов сравнения.

2.4 Анализ адсорбционной активности углерод-полимерного волокна

Для исследования адсорбционной активности полученного образца, углерод-полимерные волокна, массой 0.1 г предварительно высушенного при температуре 40 °С 30 мин, были взвешены с погрешностью не более 0.001 г.

Навеска волокон была помещена в мерную колбу вместимостью 50 см³, с добавлением 25 см³ раствора метиленового голубого. Полученный раствор подвергался взбалтыванию в течение 20 мин. После взбалтывания пробиркам дали постоять 5 мин, затем пипеткой было отобрано 5 см³ осветленного раствора.

По данному образцу была определена оптическая плотность раствора. Оптическая плотность осветленного раствора превышало 0.8 оптических единиц, поэтому 5 см³ этого же раствора был перенесен в мерную колбу вместимостью 100 см³.

Раствор в колбе был разбавлен дистиллированной водой до метки. Оптическая плотность раствора после разбавления была в пределах допустимого значения, то есть в пределах 0.1–0.8 оптических единиц.

2.5 Исследование структуры композиционных углерод-полимерных волокон, полученных методом электроспиннинга

Для синтеза композиционных углерод-полимерных волокон был использован метод электроспиннинга. Данный метод является универсальным и продуктивным в плане получения композиционных материалов. В электроспиннинге для синтеза волокон применяется полимерный раствор, в который можно добавлять различные компоненты для получения нужного композитного материала. Для установления структуры и мор-

фологии полученных волокон их исследовали на оптическом микроскопе.

3. Результаты и обсуждение

На Рис 2 приведены снимки композитных волокон, полученных методом электроспиннинга на основе 1%-го и 3%-го ПММА и КРШ при соотношении 1:1.

Снимки ультратонких волокон 1 масс.%-го раствора ПММА: КРШ показали, что для данного образца волокна имеют поперечную ширину от 1.25 до 3.75 мкм, в котором диаметр частиц карбонизированной рисовой шелухи варьируется от 2.5 до 6.25 мкм. Для 3 масс.%-го раствора ПММА: КРШ диаметр волокон лежит в пределах от 3.9 до 8 мкм, а размер частиц в пределах от 6.1 до 14 мкм. Как видно из снимка, частицы карбонизированной рисовой шелухи внедрены в волокна и имеют равномерное распределение по всей поверхности.

Полученные волокна были исследованы на СЭМ, результаты приведены на рис. 3. Как видно из СЭМ-снимков диаметр волокон для 1 масс.%-го раствора ПММА + КРШ, полученных методом электроспиннинга, лежат в пределах от 0.3 до 1.07 мкм, размер частиц варьируется от 2 до 9.2 мкм.

Для 3 масс.%-го раствора согласно полученным СЭМ-снимкам диаметр волокон лежат в пределах от 3 до 6.51 мкм, размер частиц варьируется в пределах от 6 мкм до 14 мкм.

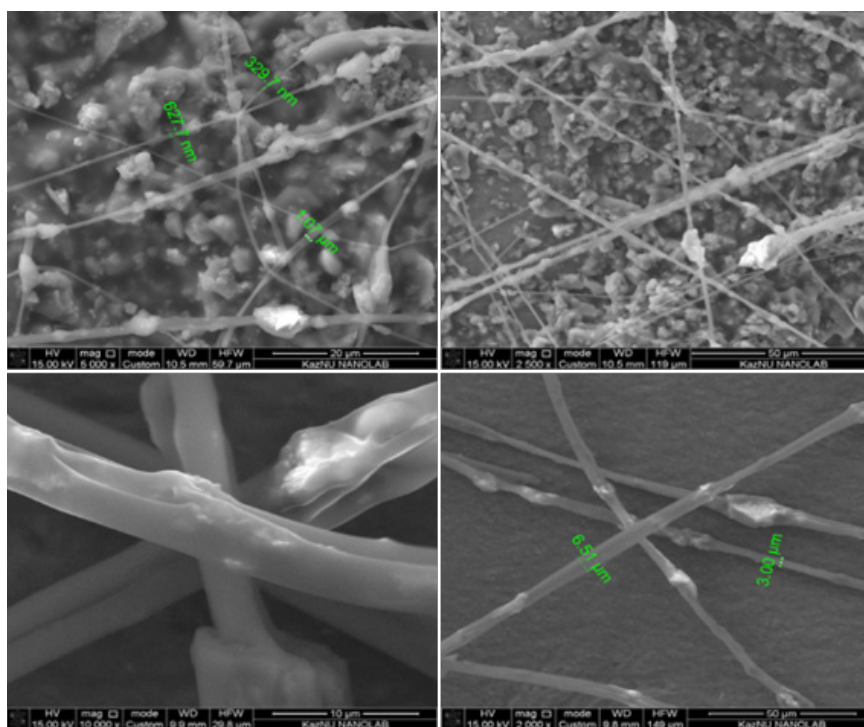


Рис. 2. СЭМ снимки углерод-полимерных волокон: 1 – для 1 масс.%-го раствора, 2 – для 3 масс.%-го раствора ПММА + КРШ при соотношении 1:1 полученных методом электроспиннинга.

Адсорбционная активность углерод-полимерных волокон, полученных методом электроспиннинга

Для построения градуировочного графика оптическую плотность приготовленных растворов сравнения измеряли на фотоэлектроколориметре при синем светофильтре с длиной волны $\lambda = 400$ нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. Полученные данные оптической плотности растворов сравнения были занесены в таблицу 1.

Оптическая плотность волокон, полученных из 1% раствора после разбавления была равна 0.24 для волокон, полученных из 3% раствора значение оптической плотности соответствовало 0.21.

На Рис. 4 представлен график зависимости оптической плотности стандартных растворов метиленового голубого и среднее значение оптической плотности для раствора метиленового голубого после адсорбции. По полученным значениям оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, была определена остаточная концентрация метиленового голубого в осветленном растворе. Для углерод-полимерного волокна, полученного из 1 масс.% раствора, остаточная концентрация составила 62 мг/дм³, для волокна, полученного из 3% раствора остаточная концентрация составила 89 мг/дм³.

Адсорбционная активность испытуемого ма-

териала по метиленовому голубому вычислена по формуле:

$$X = \frac{(C_1 - C_2K) \cdot 0,025}{m},$$

где C_1 – концентрация исходного раствора красителя, мг/дм³; C_2 – концентрация раствора после адсорбции углерод-полимерным материалом, мг/дм³; K – коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа, после контактирования с углерод-полимерным материалом, $K = 10$; m – масса навески углерод-полимерного материала, г; 0,025 – объем раствора метиленового голубого, взятого для осветления, дм³.

Исследование адсорбционной активности углерод-полимерных волокон, полученных методом электроспиннинга по метиленовому голубому показали, что полученный материал обладает эффективностью поглощения равной 223.7 мг/г для 1% раствора и 281.5 мг/г для 3% раствора, что в сравнении с известными аналогами показывает преимущество полученного продукта.

Так, согласно, литературным данным активированный уголь, полученный из древесного угля-сырца методом парогазовой активации с последующим размолотом обладает адсорбционной активности равно 225 мг/дм³, углеродные волокна из Карбопона β -актив обладает активностью равной 200 мг/дм³ [34].

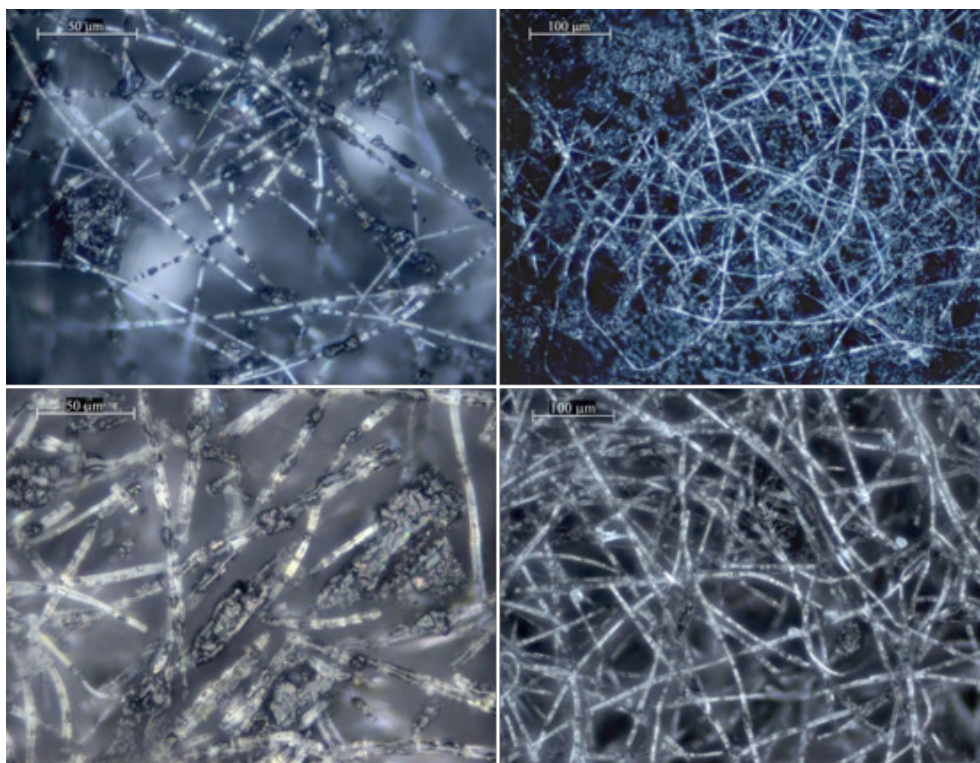


Рис. 4. Снимки оптической микроскопии углерод-полимерных волокон полученных методом электроспиннинга: (а), (б) – 1%-го раствора ПММА + КРШ при соотношении 1:1; (в), (г) 3%-го раствора ПММА + КРШ при соотношении 1:1.

Таблица 1

Зависимость размеров частиц от разного соотношения горючего к окислителю

№	Оптическая плотность	Концентрация, в мл/дм ³
1	0.090	15
2	0.115	30
3	0.225	45
4	0.25	60
5	0.29	90
6	0.3	120
7	0.35	150
8	0.33	180
9	0.38	210
10	0.41	240

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено влияние условий проведения процесса электроспиннинга на структуру и морфологию волокон. Волокна, состоящие из полиметилметакрилата с модифицирующим наполнителем в виде карбонизированной рисовой шелухи, были получены методом электроспиннинга. Было исследовано влияние концентрации ПММА на характеристики волокон. Анализ СЭМ-изображений показал, что для 1 масс.% раствора ПММА диаметр волокон лежит в интервале от 330 нм до 1 мкм, для 3 масс.% раствора ПММА от 3 до 6 мкм. Для полученных композиционных материалов были исследованы адсорбционные характеристики по метиленовому голубому, полученные композиты обладают эффективностью поглощения равной 223.7 мг/г для 1 масс.% раствора и 281.5 мг/г для 3 масс.% раствора, что в сравнении с известными аналогами показывает преимущество полученного продукта. Нановолокна способны образовывать высокопористую сетку, а благодаря их относительно большому отношению поверхности к объему наново-

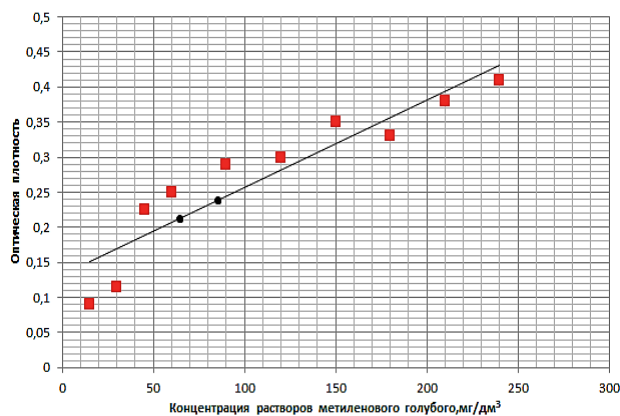


Рис. 4. График зависимости оптической плотности стандартных растворов метиленового голубого и среднее значение оптической плотности для раствора метиленового голубого после адсорбции.

локна находят применение в области хранения энергии, здравоохранения, биотехнологии, экологической инженерии, обороны и безопасности.

Литература

- [1]. William A. Goddard III, Donald Brenner, Sergey Edward Lyshevski. Handbook Nanoscience, Engineering and Technology: Handbook. 978 (2007).
- [2]. Chan C. K., Patel R.N., O'Connell J.N. Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes // ACS Nano. 4(1), 1443–1450 (2010).
- [3]. Lee B.H., Jang S.Y., Jo M.J. Charge transport characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells based on electrospun TiO₂ nanorod photoelectrodes // The Journal of Physical Chemistry C. 113(1), 21453–21457 (2009).
- [4]. Курбанова З.Н., Терюкалова Н.В., Ким С., Смагулова Г.Т., Приходько Н.Г., Мансуров З.А. Получение композиционных волокон на основе ПММА и рисовой шелухи методом электроспиннинга // Горение и плазмохимия. 120–121 (2016).
- [5]. Bhardwaj N., Kundu S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique // Biotechnology Advances. 28 (3), 325–347 (2010).
- [6]. Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., and Beck Tan N.C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles // Polymer. 42(4) 261–272 (2001).
- [7]. Laudenslager M.J., Sigmund W.M. Electrospinning: Encyclopedia of Nanotechnology. 2 (1) 769–775 (2012).
- [8]. Megelski J.S. Stephens D., Bruce Chasen J.F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers // Macromolecules. 35 (22), 8456–8466 (2002).
- [9]. Yarin A.L., Koombhongse S., and Reneker D.H. Bending instability in electrospinning of nanofibers // Journal of Applied Physics. 89 (1) 3018–3026 (2001).
- [10]. Rho K. S., Jeong G. Electrospinning of collagen nanofibers: effects on the behavior of normal human keratinocytes and early-stage wound healing // Biomaterials. 27 (8) 1452–1461 (2006).
- [11]. Yarin A., Koombhongse S., and Reneker D. Bending instability in electrospinning of nanofibers // Journal of Applied Physics. 89 (1) 3018–3026 (2001).
- [12]. Haider A., Gupta K.C., Kang I.K. Morphological effects of HA on the cell compatibility of electrospun HA/PLGA composite nanofiber scaffolds // BioMed Res. 25 (4) 1–11 (2014).
- [13]. Lannutti J., Reneker D., Ma T., Tomasko D., Farson D. – 2007. – Electrospinning for tissue engineering scaffolds // Mater. Sci. Eng. 27 (3) 504–509.
- [14]. Pelipenko J., Kristl J., Jankovic B., Baumgartner S., Kocbek P. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers // Int. J. Pharm. 456 (1), 125–134 (2013).
- [15]. Wenguo. Electrospun Nanofibrous Materials for Tissue Engineering and Drug Delivery // Science and Technology of Advanced Materials. 11 (1) 1–11 (2010).
- [16]. Zhu X., Yu G., Zho S., Weng, J., Li X., Cui W. Investigation of Drug Release and Matrix Degradation of Electrospun Poly(dl-lactide) Fibers with Paracetamol Inoculation // Biomacromolecules. 7 (5) 1623–1629 (2006).
- [17]. Yang Y., Zhu X., Cui W., Li X., Jin Y. Electrospun Composite Mats of Poly[(D,L-lactide)-co-glycolide] and

- Collagen with High Porosity as Potential Scaffolds for Skin Tissue Engineering // *Macromolecular Materials and Engineering*. 294 (9) 611-619 (2012).
- [18]. Dayal, P., Liu, J., Kumar S., Kyu, T. (Experimental and Theoretical Investigations of Porous Structure Formation in Electrospun Fibers // *Macromolecules*. 40 (1) 7689-7694 (2002).
- [19]. Goodenough J.B.; Park K.S. The Li-ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (4) 1167-1176 (2013).
- [20]. Endo A. Fabrication of Electrospinning-Derived Carbon Nanofiber Webs for the Anode Material of Lithium-ion Secondary Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 16 (18) 2393-2397 (2006).
- [21]. Suthat A., Chase G. *Chemical Engineer*. 8-26 (2001).
- [22]. Graham K., Ouyang M., Raether T., Grafe T., McDonald B., Knauf P. Fifteenth Annual Technical Conference and Expo of the American Filtration and Separations Society, Galveston. 123-127 (2002)
- [23]. Groitzsch D., Fahrbach E. US patent 4,618,524, (1986).
- [24]. Angadjivand SA, Schwartz MG, Eitzman PD, Jones ME. US patent, 6375886. (2002).
- [25]. Thomas, P. Penicot, P. Contal, D. Leclerc, J. Vendel, *Chem. Eng. Sci.* 3548-3549 (2001).
- [26]. Qin S.Y., Wang J. *Appl. Polym. Sci.* 102, 1285 (2006).
- [27]. Sharma V.K., Yngard R.A., Lin A. *Adv. Colloid Interface Sci.* 144-145 (2009)
- [28]. Homaegohar S.S.; Elbahri M. Novel compaction resistant and ductile nanocomposite nanofibrous microfiltration membranes // *J. Colloid Interface Sci.* 6-15 (2012).
- [29]. Pyankov O.V, Usachev E.V, Pyankova I. E. *Aerosol Sci. Technol.* 1294-1295 (2012)
- [30]. Selvam A.K, Nallathambi G., *Fibers Polym.* 16, 1326-1327 (2015).
- [31]. Stoimenov K., Klinger R.L., Marchin G.L., *Langmuir* 18, 6679-6680 (2002).
- [32]. Uslu G., Demirci A., Regan J.M. Disinfection of synthetic and real municipal waste water effluent by flow-through pulsed UV-light treatment system // *J. Water Process Eng.* 89-97 (2016).
- [33]. Jiang J., Zhu, L., Zhu L., Zhang H., Zhu B., Xu Y. "Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly (n-vinyl pyrrolidone)", *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5, 12895-12904.
- [34]. Олонцев В.Ф., Минькова А.А. Исследование адсорбционной активности углеродных материалов // *Master's journal*. 87-97 (2013).

Obtaining fibrous composite materials by electrospinning method and their application

Z.N. Kurbanova^{1,2*}, G.T. Smagulova^{1,2}, B.B. Kaidar^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

Abstract

Carbon-polymer fibers were obtained by the method of electrospinning, consisting of polymethylmethacrylate with a modified filler in the form of a carbonized rice husk. Electrospinning for simplicity of hardware, high efficiency

and scalability, right up to industrial installations, is one of the most promising methods of obtaining fibers with a diameter of several millimeters to nanometer order. The effect of PMMA concentration on fiber characteristics was investigated. Analysis of optical microscopy images showed that for 1 wt.% PMMA solution: CRS fibers have a transverse width of 1.25 to 3.75 μm , in which the diameter of the carbonized rice husks particles varies from 2.5 to 6.25 μm . For 3 wt.% PMMA: CRSF fiber diameter lies in the range from 3.9 μm to 8 μm , and the particle size lies in the range from 6.1 μm to 14 μm . Analysis of images of scanning electron microscopy images showed that for 1 wt.% PMMA solution, the fiber diameter lies in the range from 330 nm to 1 μm , for 3 wt.% solution of PMMA from 3 to 6 μm , respectively. To analyze the measurement results, 22.7 mg/g for 1 wt.% solution and 281.5 mg/g for 3 wt.% solution. Nanofibers can form a highly porous grid, as well as their protection against nuclear weapons, environmental protection, health, biotechnology, environmental engineering, defense and security.

Keywords: composite carbon - polymer fibers, polymethyl methacrylate, electrospinning, carbonized rice husks.

Талшық тәрізді композиттік материалдарды электроспиннинг әдісімен алуы және қолданылуы

З.Н. Курбанова^{1,2*}, Г.Т. Смагулова^{1,2}, Б.Б. Кайдар^{1,2}

¹Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Андатпа

Көміртекті полимерлі талшықтар карбонирленген күріш қауызы түрінде модификацияланған толтырғышпен ПММА тұратын электроспиннинг әдісімен алынды. Аппараттық құралдардың қарапайымдылығы, жоғары өнімділігі мен масштабталуы үшін өнеркәсіптік қондырғыларға электроскопия жасау - бұл бірнеше миллиметр диаметрі бар талшықтарды нанометр ретіне дейін алудың ең тиімді әдістерінің бірі. ПММА концентрациясының талшықтарға әсері зерттелінді. Оптикалық микроскоптың суреттерін талдау, 1 мас.% ПММА ерітіндісі: КК талшықтары көлденен ені 1.25 -дан 3.75 мкм-ге дейін, мұнда карбонизирленген КК % ПММА: ККТ диаметрі 3.9 мкм-ден 8 мкм-ге дейінгі диапазонда орналасқан және бөлшектердің мөлшері 6.1 мкм-ден 14 мкм-ге дейін орналасқан. СЭМ суреттерін талдау көрсеткендей, 1 мас.% ПММА ерітіндісі талшықтар диаметрі 330 нм-дан 1 мкм-ге дейін, 3 мас.% ПММА ерітіндісі тиісінше 3-тен 6 мкм-ге дейін. Өлшеу нәтижелерін талдау үшін 1 мас.% 22.7 мг/г. Ерітінді және 281.5 мг/г 3 мас.% шешім. Наноберлер жоғары кеуекті торды, сондай-ақ олардың ядролық қарудан қорғау, қорғаныс және қауіпсіздік мәселелерін шеше алады.

Түйінді сөздер: құрамдастырылған көміртек - полимерлі талшықтар, полиметилметакрилат, электроспиннинг,