

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛАКРИЛОНИТРИЛА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

А.Т. Оспанали^{1,2*}, Г. Партизан^{1,2}, Б.Е. Жумадилов^{1,2},
А.К. Кенжегулов², Г.С. Суюндыкова^{1,2}, Б.С. Медьянова^{1,2}

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

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

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования структур углеродных волокон (УВ) на основе полимера полиакрилонитрила (ПАН), полученных методом электроспиннинга. В ходе проведенных экспериментов было изучено влияние концентрации полимера ПАН с изменением от 6 до 10% с шагом 2% на структурообразование углеродных волокон. Экспериментально было определено влияние различных параметров эксперимента на диаметр волокон. Анализ гистограмм показал, что распределение нановолокон по диаметрам является гауссовым со значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 25$ нм. Также экспериментальным путем были определены оптимальные температуры процессов стабилизации и карбонизации. Было определено оптимальное значение концентрации ПАН для синтеза углеродных волокон с минимальным диаметром. В данной статье приведены результаты исследований методами растровой электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурного анализа нановолокон на основе полиакрилонитрила синтезированных методом электроспиннинга. Из исследований методом сканирующей электронной микроскопии видно, что с уменьшением концентрации ПАН диаметр нановолокон уменьшается. Было определено, что оптимальным значением концентрации для синтеза нановолокон с минимальным диаметром является 6%.

Ключевые слова: электроспиннинг, волокна, углерод, полиакрилонитрил, полимер.

1. Введение

По мнению ученых, изучающих полимеры [1], универсальная и широко применяемая стратегия получения полимеров со структурами наноразмерного масштаба могут привести к разработке и производству недорогих материалов с ценными свойствами. Сочетание полимеров предлагает необычайно широкий спектр новых материалов с улучшенными механическими, химическими или оптическими характеристиками [2].

ПАН представляет собой синтетический полимер с линейной формулой $(C_3H_3N)_n$. Это универсальный полимер, используемый для производства широкого спектра продуктов, в том числе волокон для текстиля, ультрафиль-

трационных мембран, полых волокон для обратного осмоса, и в качестве предшественника в производстве высококачественных углеродных волокон. Волокна, полученные из полимера ПАН, имеют мало дефектов и высокую ориентацию с механическими свойствами, сравнимыми с ароматическими полиамидными волокнами. Кроме того, эти волокна имеют отличные антищелочные свойства и светостойкость [3].

Электроспиннинг может применяться к широкому спектру полимеров, таких как полиолефин, полиамиды, полиэфир, арамид, акрил, а также к биополимерам, таким как белки, ДНК, полипептиды, или другим материалам, таким как фотонные полимеры [4].

*Ответственный автор
E-mail: os_aziza@mail.ru (А. Оспанали)

Технология производства наноструктур, используемая для производства волокон на основе полимера, известная как электроспиннинг, знаменита в последнее десятилетие из-за простоты и уникальности создания структур. Этот метод – один из самых перспективных и развивающихся технологий, который может использоваться в сфере хранения энергии, фильтрации, текстильного производства, и показывает чрезвычайно огромный потенциал для применения в области медицины и биотехнологии. Функциональность и применимость этих наноструктур были дополнительно улучшены за счет включения вторичных фаз во время процесса электроспиннинга или в постобработке, приводящей к композитным наноструктурам. Эти вторичные фазы могут включать оксиды металлов, углеродные нанотрубки, драгоценные металлы, наночастицы золота. Электроспиннинг – технология производства волокна, при которой используется электрическая сила для вытягивания заряженных нитей из растворов полимеров или полимеров, плавящихся до волокна диаметром порядка нескольких сотен нанометров. Этот метод предлагается как наиболее подходящий для производства нановолокон, обладающим множеством преимуществ. Эти преимуществами являются экономическая эффективность, гибкость, механическая стабильность и простота в обращении [5].

Маты из волокна, полученного методом электроспиннинга могут быть изготовлены с использованием различных синтетических и биологических полимеров. Они перспективны для доставки терапевтической молекулы из-за их высокой грузоподъемности, легко настраиваемы для контролируемой доставки. Высокое напряжение, используемое для электропрядения, не влияет на биологическую активность лекарств и биомолекул. Например, сохраняется активность биологических молекул, таких как ферменты. Размер и расположение волокон играют важную роль в доставке лекарств и пролиферации клеток. Нагруженные различными лекарствами и биомолекулами волокна, полученные методом электроспиннинга широко изучались в качестве имплантата. Было доказано, что местная доставка терапевтических молекул с помощью имплантата способствует регенерации ткани [6].

Малый диаметр, высокая удельная поверхность волокон, получаемых методом электроспиннинга, обуславливают эффективность их применения в первую очередь, в фильтрацион-

ных и сорбционных процессах, а также в биомедицине в качестве матриц для клеточной инженерии. Электроспиннинг позволяет воссоздавать необходимую пространственную архитектуру и организацию тканей, оптимальных для обеспечения биосовместимости. В связи с расширением областей применения нановолокнистых материалов возникает необходимость расширения круга используемых полимеров, в том числе биосовместимых и биodeградируемых. Благодаря низкой гигроскопичности полимера полиакрилонитрила его можно использовать в качестве матрицы для клеток. Электроспиннинг является одним из наиболее известных методов разработки пористых каркасов для различного применения в тканевой инженерии. Электропряденные волокнистые каркасы с характеристиками, аналогичными внеклеточному матриксу, могут обеспечить подходящую среду для роста и пролиферации различных клеток и тканей [3].

Полиакрилонитрил является очень полезным наполнителем из-за наноразмерной структуры, легкого веса, превосходных электромеханических свойств и используется в качестве наполнителя в различных полимерных растворах для создания гибридных матриц. Такие углеродсодержащие волокнистые каркасы в настоящее время стали очень популярными известными материалами для их применения в доставке лекарств и других биомедицинских сферах [3].

2. Экспериментальная часть

Схема установки и процедура проведения синтеза УНВ детально описаны в [7].

Для приготовления электроформовочного раствора были использованы растворитель диметилформамид (ДМФ) и порошок полимера ПАН. Для этого компоненты смешивали в течение 30 мин на магнитной мешалке при температуре 80 °С.

Была проведена серия экспериментов для получения первичных полимерных волокон, в которых оставались постоянными: расстояние от иглы до коллектора (20 см) и подаваемое напряжение (16 кВ), длительность эксперимента 5 часов; соотношение концентраций ПАН и ДМФ изменялось от 6 до 10% с шагом 2%. Эксперименты проводились при комнатной температуре. В качестве коллектора использовалась алюминиевая фольга.

На втором этапе эксперимента синтезированные полимерные волокна проходили про-

цесс стабилизации в горизонтальной трехзонной трубчатой печи при температуре 250 °С в течение 1 ч. Далее образцы карбонизировали при температуре 700 °С в атмосфере аргона (500 мбар).

3. Результаты и обсуждения

Экспериментальным путем было определено влияние различных параметров эксперимента на диаметры нановолокон. Анализ гистограмм показал, что распределение нановолокон по диаметрам является гауссовым со значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 25$ нм. Также было показано, что после процесса карбонизации диаметр волокон уменьшается. Средний размер нановолокон после процесса карбонизации составлял 240 нм [7]. Экспериментальным путем были определены оптимальные температуры процессов стабилизации и карбонизации.

Полученные образцы были исследованы методами комбинационного рассеяния света

(КРС), растровой электронной микроскопии (СЭМ), и рентгеноструктурного анализа. Полученные образцы были изучены методами СЭМ в с помощью микроскопа *Quanta 3D 200i* и КРС при использовании спектрометра модели *NT-MDT NTegra Spectra* (с длиной волны лазерного излучения $\lambda = 473$ нм) в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа. Рентгеноструктурный анализ образцов проводился с помощью дифрактометра *Rigaku MiniFlex 600 XRD*.

На рис. 1 представлены СЭМ изображения после карбонизации при температуре 700 °С, а на рис. 2 представлены гистограммы распределения диаметров нановолокон при различных значениях концентраций ПАН, основанных на результатах СЭМ.

Из результатов видно, что с уменьшением концентрации ПАН диаметр нановолокон уменьшается. Таким образом было определено, что оптимальным значением концентрации для синтеза нановолокон с минимальным диаметром является 6%.

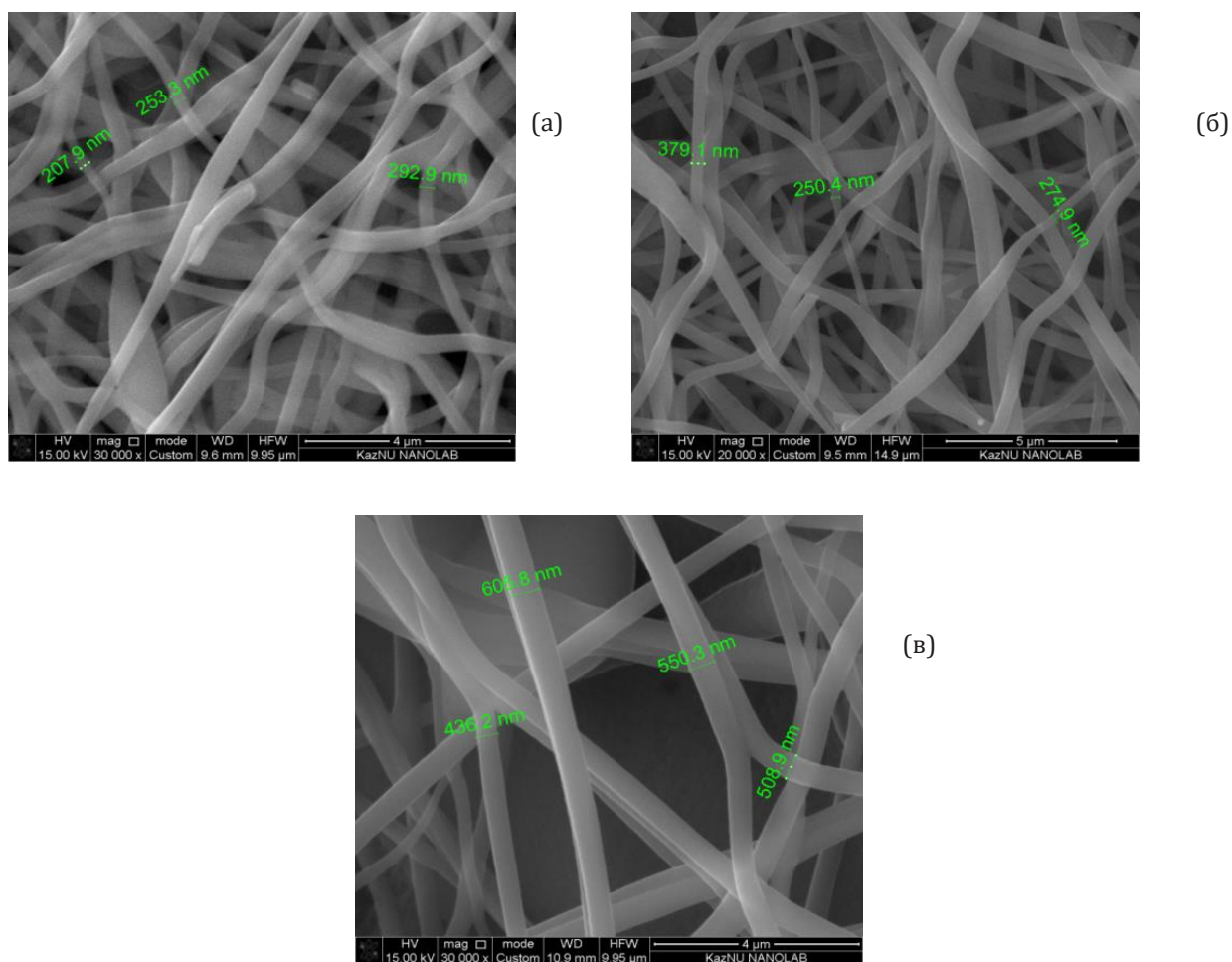


Рис. 1. СЭМ изображения после карбонизации при различных значениях концентраций ПАН: а – 6%; б – 8%; в – 10%.

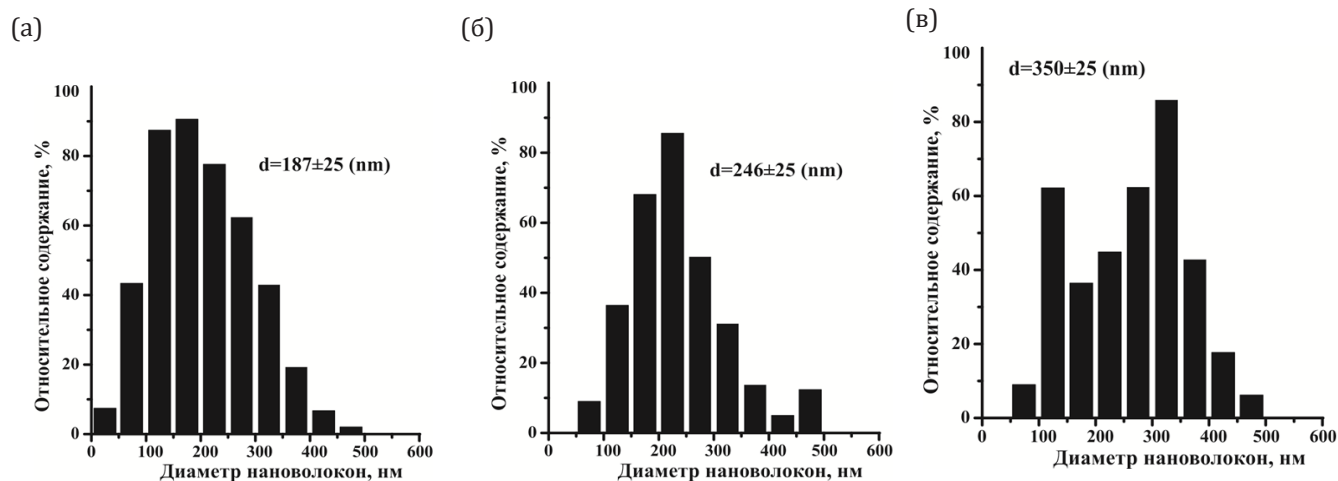


Рис. 2. Гистограмма распределения диаметров нановолокон при различных значениях концентраций ПАН: а – 6%; б – 8%; в – 10%.

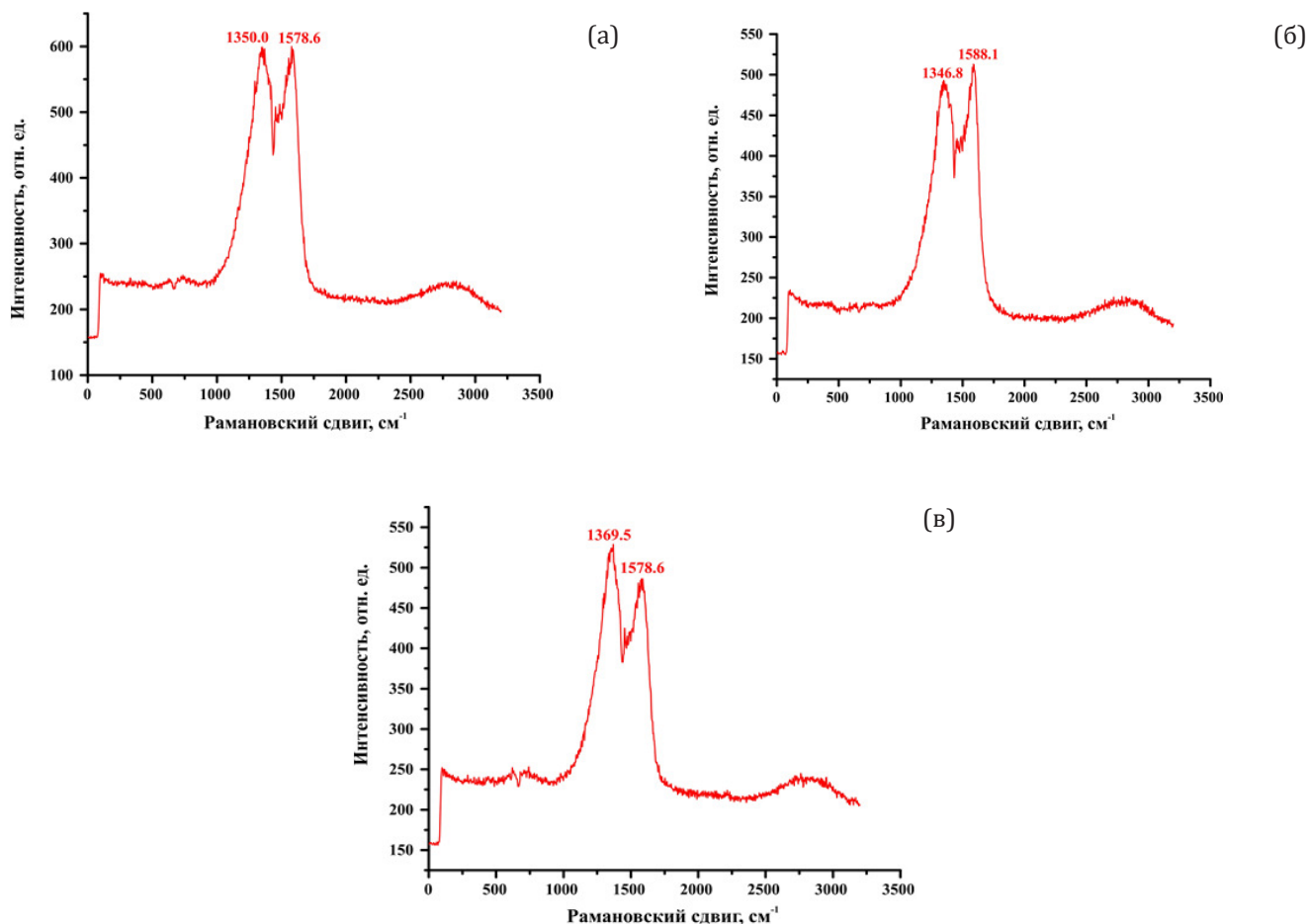


Рис. 3. Спектры КРС образцов синтезированных при различных значениях концентраций ПАН после карбонизации при температуре 700 °С: а – 6%; б – 8%; в – 10%.

На рис. 3 представлены спектры КРС нановолокон, синтезированных при различных значениях концентраций ПАН, после карбонизации при температуре 700 °С.

Все основные спектры образцов преимущественно выявили две группы первого порядка D и G. Данные группы разместились в области 1346,8-1369,5 см^{-1} и 1578,6-1588,1 см^{-1} , соот-

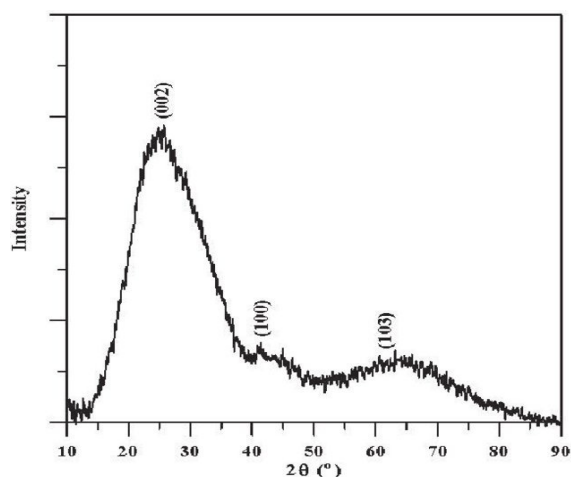


Рис. 4. Рентгенограмма нановолокон при значениях концентраций ПАН – 6%.

ответственно. Третий образец имеет интенсивность D пика немного выше, чем у пика G, что показывает присутствие неупорядоченности структур. Это пик неупорядоченности или пик дефектов, который нередко используется для оценки качества нанотрубок при сравнении его интенсивности относительно пика G [4]. Также имеется гармоника второго порядка 2D в диапазоне 2719,8-2753,7 см^{-1} , являющемся обертоном D группы [4]. D группа – это индикатор наличия дальнего порядка в структуре, который возникает из-за двухфононного вторичного рассеяния, следовательно, приводящего к возникновению неупругих фононов [6]. Это показывает рост степени кристалличности углеродных нанотрубок [8].

На рис. 4 представлена рентгенограмма синтезированных нановолокон.

На рентгенограмме образца присутствует наибольшей степени характерное отражение от плоскости (002), (100) и (103) для графита ($2\theta \approx 26,38^\circ$, $2\theta \approx 41,9^\circ$, $2\theta \approx 59,45^\circ$, PDF # 41-1487). Это соответствует результатам спектроскопии КРС, приведенным выше.

4. Заключение

Было определено оптимальное значение концентрации ПАН для синтеза нановолокон с минимальным диаметром.

Дальнейшие исследования будут направлены на определение оптимальных сочетаний технологических параметров синтеза с целью получения углеродных нановолокон с более малым диаметром.

Для более детального анализа структуры полученных структур необходимо провести дополнительные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов.

Литература

- [1]. Burger C., Hsiao B.S., Chu B. Nanofibrous materials and their application // Annual Review of Materials Research. – 2006. – №36. – P.336-368.
- [2]. Teo W.E., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies // Nanotechnology. – 2006. – №89. – P.395-407.
- [3]. Das A., Adhikari J., Saha P. Electrospun polymeric nanocarbon nanomats for tissue engineering // Nanocarbon and Its Composites. – 2019. – P.91-122.
- [4]. Hodkiewicz J. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy // Thermo Fisher Scientific. – 2010. – Application Note. 51901.
- [5]. Рыклин Д.Б., Ясинская Н.Н., Демидова М.А., Азарченко В.М., Скобова Н.В. Исследование влияния свойств растворов поливинилового спирта на структуру электроформованных материалов // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2020. – №2(39). – P.130-139.
- [6]. Lehman J.H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K.E., Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P.2581-2602.
- [7]. Ospanali A.T., Kenzhegulov A.K., Zhumadilov B.E., Suyundykova G.S., Medyanova B.S., Partizan G., Aliev B.A. Obtaining of carbon nanofibers based on polyacrylonitrile by the method of electrospinning // Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. – Vol.17, №1(33). – P.35-38.
- [8]. Zobir S.A., Bakar S.A., Abdullah S., Zainal Z., Sarijo S.H., Rusop M. Raman Spectroscopic Study of Carbon Nanotubes Prepared Using Fe/ZnO-Palm Olein-Chemical Vapour Deposition // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol.2012. – P.1-6.

References

- [1]. Burger C, Hsiao BS, Chu B (2006) Annual Review of Materials Research 36:336-368. DOI: 10.1146/annurev.matsci.36.011205.123537
- [2]. Teo WE., Ramakrishna S (2006) Nanotechnology 89:395-407. DOI:10.1088/0957-4484/17/14/R01

- [3]. Das A, Adhikari J, Saha P. (2019). Nanocarbon and Its Composites: 91-122. DOI:10.1016/b978-0-08-102509-3.00004-3
- [4]. Hodkiewicz J (2010) Thermo Fisher Scientific Application Note:51901.
- [5]. Ryklin D, Yasinskaya N, Demidova M, Azarchenko V, Skobova N (2020) Bulletin of the Vitebsk State Technological University [Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta] 2(39):130-139. DOI:10.24411/2079-7958-2020-13913
- [6]. Lehman JH, Terrones M, Mansfield E, Hurst KE, Meunier V (2011) Carbon 49:2581-2602. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.028
- [7]. Ospanali AT, Kenzhegulov AK, Zhumadilov BE, Suyundykova GS, Medyanova BS, Partizan G, Aliev BA (2020) Eurasian Physical Technical Journal 17(33):35-38. DOI: 10.31489/2020No1/35-38
- [8]. Zobir SA, Bakar SA, Abdullah S, Zainal Z, Sarijo SH, Rusop M (2012) Journal of Nanomaterials 2012:1-6. DOI:10.1155/2012/451473

Structure of carbon nanofibers based on polyacrylonitrile

A.T. Ospanali^{1,2}, G. Partizan^{1,2*}, B.E. Zhumadilov^{1,2}, A.K. Kenzhegulov², G.S. Suyundykova^{1,2}, B.S. Medyanova^{1,2}

¹al-Farabi Kazakh National University, 71, al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbay batyr str, Almaty, Kazakhstan

Abstract

In this work, shown the results of studying the structure of carbon nanofibers (CNF) based on polyacrylonitrile (PAN) polymer obtained by electrospinning. In the course of the experiments, the influence of the PAN polymer was significant with a change from 6 to 10% with a step of 2% on the structure formation of carbon fibers. The effect of various experimental parameters on the nanofiber diameters was experimentally determined. An analysis of the histogram showed that the accumulation of nanofibers over diameters is Gaussian with a standard deviation $\sigma = 25$ nm. Optimum temperature processes and carbonization were also experimentally required. The exceptional value of the share of PAN for the synthesis of carbon export reserves was determined. This article presents the results of studies by scanning electron microscopy,

combined light scattering and X-ray diffraction analysis of nanofibers based on polyacrylonitrile synthesized by electrospinning. From studies using scanning electron microscopy, it can be seen that with a decrease in the concentration of PAN, the diameter of the nanofibers decreases. Thus, it was determined that the optimal inclusion value for the synthesis of nanofibers with retention is 6%.

Keywords: electrospinning, fibers, carbon, polyacrylonitrile, polymer.

Полиакрилонитрил негізіндегі көміртекті наноталшықтардың құрылымы

Ә.Т. Оспанәлі^{1,2}, Г. Партизан^{1,2*}, Б.Е. Жумадилов^{1,2}, А.К. Кенжегулов², Г.С. Суюндыкова^{1,2}, Б.С. Медянова^{1,2}

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғ., 71, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көш., 172, Алматы, Қазақстан

Аннотация

Бұл жұмыс электроспининг арқылы алынған полиакрилонитрил (ПАН) полимеріне негізделген көміртекті наноталшықтардың (КНТ) құрылымдарын зерттеу нәтижелерін ұсынады. Тәжірибе барысында көміртекті талшықтардың құрылым түзілуіне 2% қадаммен 6-дан 10%-ға дейін өзгеретін ПАН полимерінің концентрациясының әсері зерттелді. Тәжірибенің әртүрлі кезеңдерінің параметрлерінің наноталшықтардың диаметрлеріне әсері тәжірибелік түрде анықталды. Гистограмма-ны талдау наноталшықтардың диаметрінің таралуы стандартты ауытқуы $\sigma = 25$ нм болатын Гаусс таралуы екенін көрсетті. Сондай-ақ стабилизация және карбонизация процестері үшін оңтайлы температуралар тәжірибелі түрде анықталды. Ең аз диаметрлі көміртекті талшықтарды синтездеу үшін ПАН концентрациясының оңтайлы мәні анықталды. Бұл мақалада электроспининг арқылы синтезделген полиакрилонитрил негізіндегі наноталшықтарды сканерлеуші электронды микроскопия, комбинациялық шашырау әдісі және рентгендік дифракциялық талдау арқылы жүргізілген зерттеулердің нәтижелері берілген. Сканерлеуші электронды микроскопияны зерттеулерінен ПАН концентрациясының

төмендеуімен наноталшықтардың диаметрі төмендейтінін көруге болады. Осылайша, минималды диаметрі бар наноталшықтарды синтездеу үшін оңтайлы концентрация 6% болатыны анықталды.

Кілт сөздер: электроспиннинг, талшықтар, көміртек, полиакрилонитрил, полимер.