

УДК: 621.315.592

**ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА****Г. Т. Смагулова¹, Б. Т. Лесбаев¹, А. Е. Баккара¹, Е. Т. Алиев¹,
Н. Б. Рахымбаева², Н. Г. Приходько¹, З. А. Мансуров¹**¹Институт проблем горения, 050012 г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172²Казахский Национальный университет им. аль – Фараби, г. Алматы, пр. аль – Фараби, 71
e-mail: smagulova.gauhar@inbox.ru**Аннотация**

В данной статье представлены результаты по получению и исследованию волокон полиметилметакрилата (ПММА), модифицированных добавками в виде различных солей металлов (CoCl_2 , SnCl_2 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$), полученные методом электроспиннинга. Волокна исследованы методом сканирующей электронной микроскопии для установления структурных параметров и морфологии, также приведен элементный анализ волокон с различными модифицирующими добавками. Было установлено, что диаметр полученных волокон лежит в пределах от 600 нм до 9 мкм. Показана возможность совмещения процессов электроспиннинга и электрораспыления, для получения ядро-оболочечных структур. Подобные структуры были получены для системы ПММА – CoCl_2 , в которых оболочка – ПММА, ядро – частицы соли CoCl_2 . Размеры полученных ядро – оболочечных структур лежали в диапазоне от 25 нм до 3,5 мкм. При использовании в качестве модифицирующей добавки соли нитрата лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), обнаружено, что лантан, входящий в состав соли восстановился до металла, что подтверждается элементным анализом полученных волокон. Возможно, данный факт объясняется взаимодействием молекул $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и полимера под действием электрического поля, приводящее к восстановлению лантана до металла. Полученные результаты создают предпосылки для возможности получения полимерных волокон модифицированных наночастицами металлического лантана, а также получения на их основе углеродных металл – содержащих волокон при дальнейшей обработке. Опыты с использованием солей металлов наглядно иллюстрирует перспективность применения метода электроспиннинга для капсулирования наночастиц различных соединений (соли, оксиды и др.) внутри полимерного волокна. Кроме того, рассмотрено влияние условий проведения экспериментов на структуру и морфологию получаемых волокон. Рассматривается влияние реологических свойств жидкости, процессов образования агрегатов макромолекул в растворе полимера и вязкости на процесс формирования структуры волокна, различного рода поверхностных деформаций и внутренних включений.

Ключевые слова: электроспиннинг, полиметакрилат, волокна, наноструктура

Номенклатура

ПММА – полиметилметакрилат

ДХЭ – дихлорэтан

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

Введение

Электроспиннинг – универсальный метод получения непрерывных волокон с диаметром от нескольких нанометров до микрометров из растворов или расплавов полимеров [1]. Эта техника применима практически к каждому из растворимых или плавких полимеров. Полимеры могут быть химически модифицированы различными добавками, начиная от простых частиц сажи, комплексных соединений, до ферментов, вирусов и бактерий. На первый взгляд электроспиннинг кажется простым, но это довольно сложный процесс, кото-

рый зависит от множества молекулярных процессов и технических параметров [2]. Данный метод обеспечивает доступ к совершенно новым материалам, которые могут иметь сложную химическую структуру. В настоящее время электроспиннинг находится в центре не только интенсивных академических исследований, но и применяется во многих технологических областях.

Ультратонкие волокна нашли свое применение во многих областях и используются для производства различного рода резино – технических изделий, в качестве фильтровальных и электроизоляционных материалов, для изготовления спецодежды, а также для производства волокон медицинского назначения [3,4,5]. Значительно расширяется применение волокон, обладающих специфическими свойствами: высокая удельная поверхность, бактерицидные свойства, способность к ионообмену

и др. В настоящее время исследования в области получения волокон развиваются преимущественно в направлении получения модифицированных и структурированных волокон, синтеза новых полимеров для получения волокон. [6,7,8]

Экспериментальная часть

Модифицированные волокна полиметилметакрилата получали на классической установке для электроспиннинга (рис.1).



Рис. 1 – Схематическое изображение установки для электроспиннинга

В качестве волокнообразующего материала использовали 7 % (мас.) раствор полиметилметакрилата (ПММА) в дихлорэтано, с различными легирующими добавками в виде растворов солей металлов (таблица 1). Данную смесь помещали в шприц, на металлическую иглу которого подавали отрицательный заряд, а на подложку, соответственно, положительный. Напряжение подавали с помощью источника постоянного напряжения. Напряжение составляло – 9 – 16 кВ. Межэлектродное расстояние – 15 – 30 см. Расход полимерного раствора составлял 60 мкл/с, отвечающий оптимальной скорости выхода раствора, при котором весь выходной раствор вытягивается в волокна.

Результаты и обсуждение

Как показывают результаты экспериментов, добавление различных модифицирующих добавок к полимерному прекурсор, в значительной степени влияет на форму, диаметр и структуру получаемых волокон. Для наглядной иллюстрации влияния модифицирующих добавок, на рисунке 2 представлены фотографии СЭМ кремниевой подложки с нанесенными волокнами ПММА без добавок. Диаметр полученных волокон лежит в пределах 1,5 – 9 мкм, кроме того, полученные волокна имеют не округлую, а ленточную структуру.

Таблица 1 – Растворы солей металлов

Соль	Растворитель	Концентрация соли (моль/л)	V(р-р соли) /V(р-р полимера) (мл)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4,20	0,2/2
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,12	0,2/2
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,58	0,2/2

Последующие эксперименты были направлены на получение модифицированных волокон ПММА. Добавление к исходному раствору ПММА/ДХЭ насыщенного раствора $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ привело к получению волокон со сложной структурой (рис. 3). Диаметр полученных волокон лежит в пределах от 600 нм до 4 мкм. Как видно их фотографий волокна имеют внутренние полости, имеющие строгую периодичность по всей длине волокна, заполненные солью CoCl_2 . Спектр химического состава для волокон ПММА/ CoCl_2 представлен на рисунке 4.

При проведении экспериментов по получению волокон ПММА/ CoCl_2 наблюдалось совмещение процессов электроспиннинга и

электрораспыления, достижимого при подборе определенной концентрации полимера и соотношения V(р-р соли)/V(р-р полимера). Помимо волокон в таком процессе возможно получение капелек полимера и ядро – оболочечных структур, ядром которых могут являться модифицирующие добавки (рис. 5). Такими добавками в нашем случае являлась соль CoCl_2 . Размеры полученных ядро – оболочечных структур лежали в диапазоне от 25 нм до 3,5 мкм. Раствором для данного процесса также являлась смесь раствора ПММА/ДХЭ и насыщенного раствора $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Эксперименты с добавлением к исходному полимерному раствору насыщенного раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ привели к

получению волокон с весьма неоднородной структурой по всей длине волокна (рисунок 8). Диаметр данных волокон лежит в пределах от 620 нм до 4,5 мкм. Кроме того волокна также

имеют периодические внутренние полости, заполненные солью $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Спектр химического состава для волокон ПММА/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ представлен на рисунке 9.

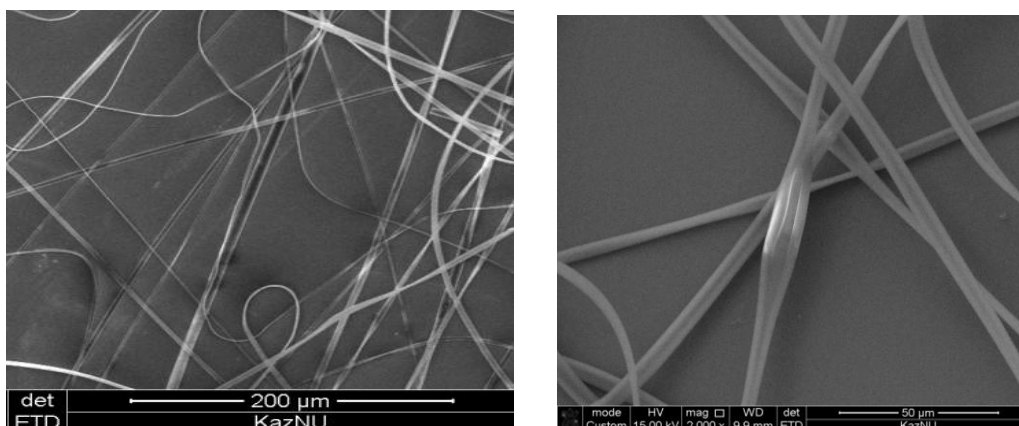


Рис. 2 – Фотографии СЭМ волокон ПММА без добавок

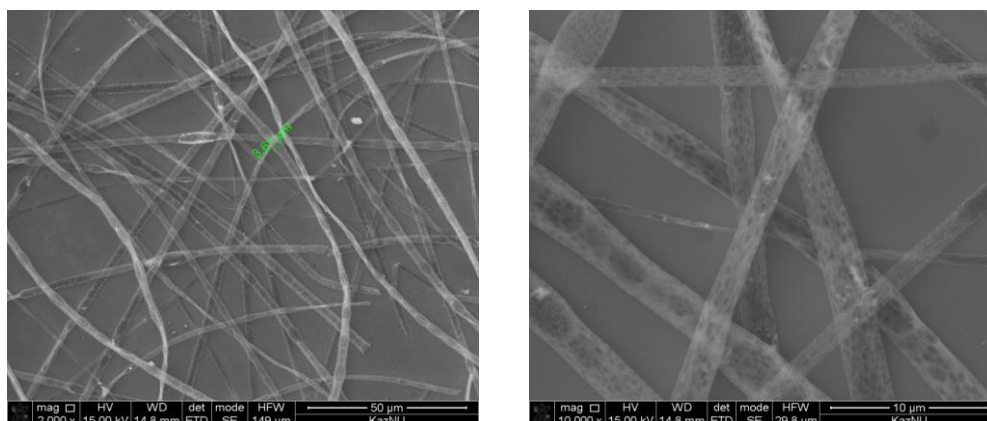


Рис. 3 – Фотографии СЭМ волокон ПММА модифицированных солью CoCl_2

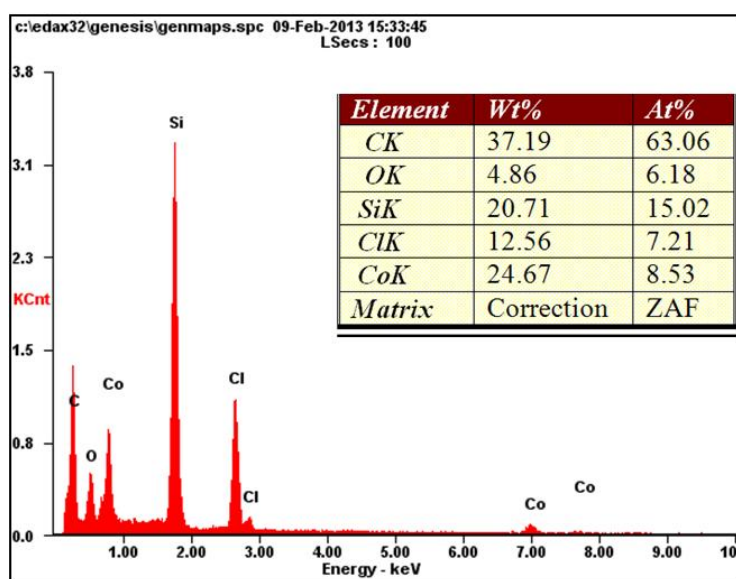


Рис. 4 – Спектр химического состава для волокон ПММА/ CoCl_2

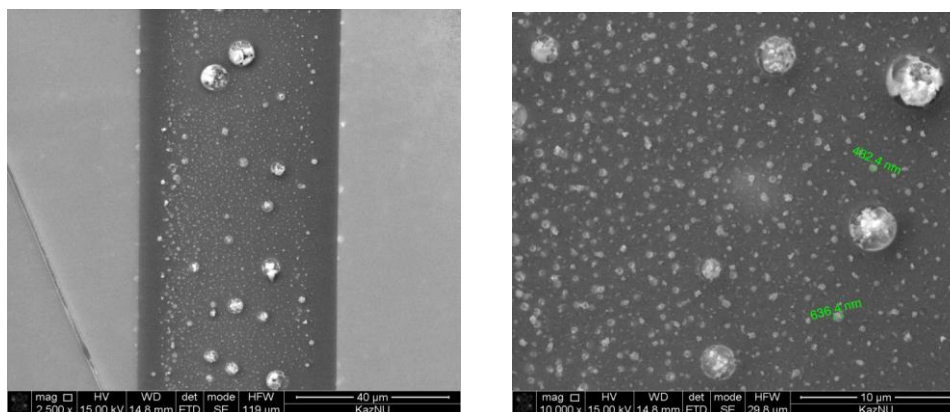


Рис. 5 – Фотографии СЭМ ядро-оболочечных структур (ПММА/CoCl₂) при совмещенном процессе электроспиннинга и электрораспыления

Волокна, полученные при добавлении к исходному раствору ПММА/ДХЭ насыщенного раствора SnCl₂·2H₂O/C₂H₅OH, имели небольшой разброс по диаметру от 670 нм до

2,67 мкм (рисунок 6). Спектр химического состава для волокон ПММА/SnCl₂ представлен на рисунке 7.

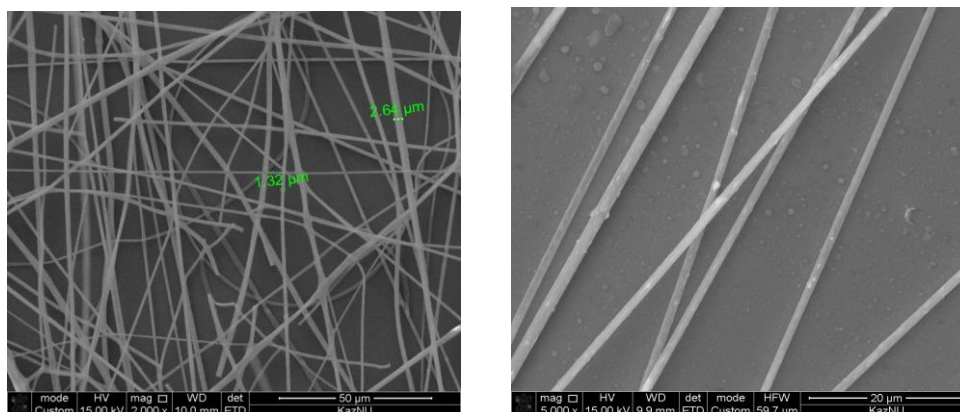


Рис. 6 – Фотографии СЭМ волокон ПММА модифицированных солью SnCl₂

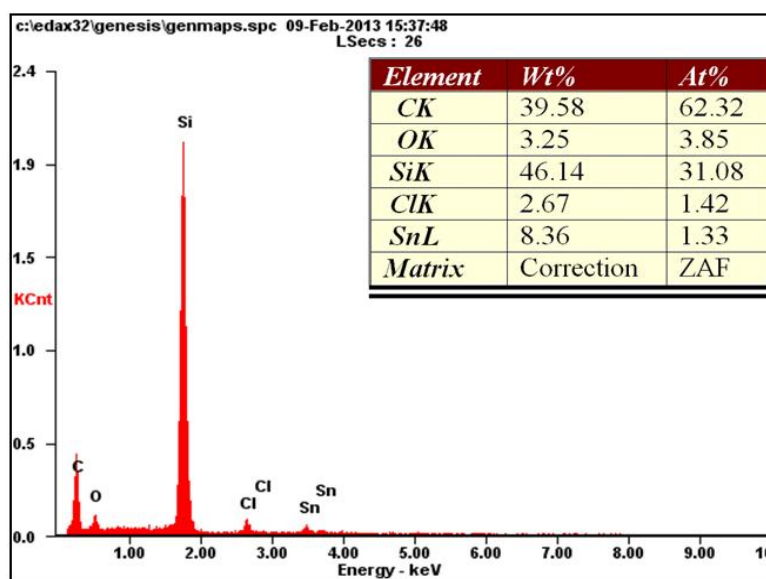
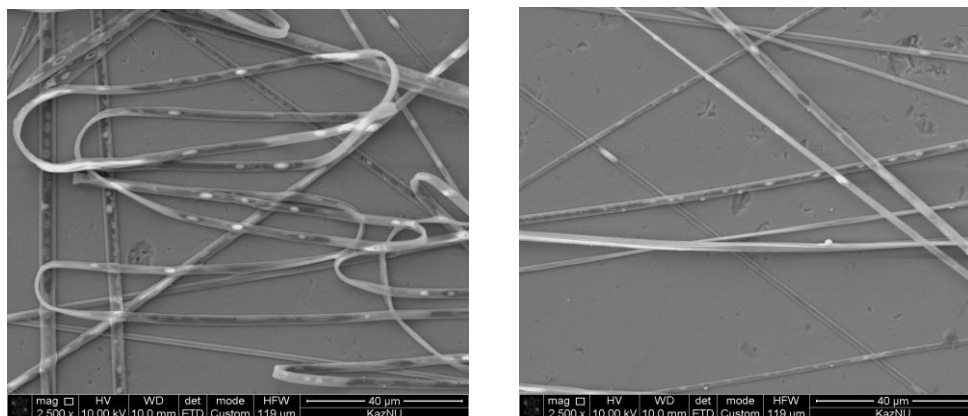
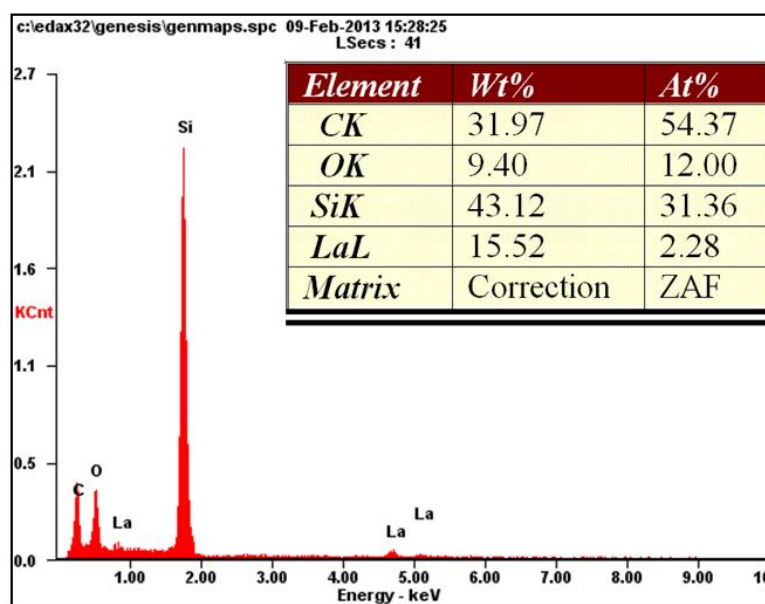


Рис. 7 – Спектр химического состава для волокон ПММА/SnCl₂

Рис. 8 – Фотографии СЭМ волокон ПММА модифицированных солью $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ Рис. 9 – Спектр химического состава для волокон ПММА/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

Наличие поверхностных и внутренних деформаций в полимерном волокне объясняется наличием множества факторов прямо, либо же косвенно влияющих на процесс формирования волокна. Согласно трехмерной электрогидродинамической модели электроспиннинга, [9,10] испарение растворителя ведет к значительной неоднородности реологических свойств жидкости вдоль радиуса струи (эта неоднородность возникает практически сразу после начала течения струи), что оказывает существенное влияние на процесс формирования волокна уже на раннем этапе, и как следствие приводит к образованию волокон с различной структурой. Кроме того, вследствие того что растворы полимеров представляют собой систему, состоящую из надмолекулярных образований (агрегаты) и макромолекул или отрезков макромолекул, не входящих в состав агрегатов, для полимерных систем ве-

личины вязкости и коэффициента вязкости не постоянны. Величины вязкости и коэффициента вязкости полимерных растворов определяются размерами, продолжительностью «жизни» и прочностью макромолекул в агрегате, а также гибкостью цепных макромолекул. Изменение конформации макромолекул и размеров агрегатов под влиянием напряжений обуславливает двойственную природу растворов полимеров. Агрегаты непрерывно распадаются и вновь возникают, образуя сетчатую структуру раствора полимера. В результате разрушения агрегатов происходит уменьшение вязкости, а выпрямление макромолекул и обеднение конформационного набора вызывают увеличение вязкости системы. В зависимости от величины приложенного напряжения преимущественно может протекать тот или иной процесс, и, как следствие этого вязкость растворов полимеров может изменяться по – разному, что

на прямую влияет на структуру получаемых волокон. На процесс формирования волокон также в большой степени влияют движение и ориентация макрочастиц, эластичная деформация, время релаксации, распределение и рассеяние энергии. [11]

Результаты проведенных экспериментов показывают, что для получения модифицированных волокон необходим правильный подбор растворителей, как для полимера, так и для модифицирующего соединения соответственно, так, чтобы они смешивались между собой в определенном соотношении. Модифицирующие добавки могут иметь различную природу и по – разному внедряться в структуру получаемого волокна. Так, в случае с солями CoCl_2 , SnCl_2 внедрение происходило без изменения химического состава исходной соли, а в случае с $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ наблюдался процесс восстановления соли до металла, что возможно связано с химическим взаимодействием соли и полимера. При дальнейшей обработке полученных модифицированных волокон возможно получение углеродных нановолокон, декорированных наночастицами металлов, входящих в состав солей. Эти волокна могут найти применение в различных областях науки и техники в качестве эффективных электродов, сенсоров, фильтров и др. [13]

Выводы

Таким образом, можно сказать, что процесс электроспиннинга дает широкие возможности для получения модифицированных волокон и волокон со сложной структурой. Кроме того, возможно совмещение процессов электроспиннинга и электрораспыления имеющее свое практическое применение при изготовлении катализаторов и наночастиц с заданными свойствами. Опыты с использованием в качестве модифицирующей добавки соли $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ дают основание для получения волокон, модифицированных наночастицами металлов, имеющее большое практическое применение для получения электропроводных волокон и углеродных металл – содержащих волокон. Опыты с применением модифицирующих добавок наглядно иллюстрируют перспективность метод электроспиннинга для капсулирования наночастиц различных соединений (металлы, оксиды металлов, соли, и др.) внутри полимерного волокна. В настоящее время на основе электроспин – волокон также разрабатываются жидкокристаллические, фо-

тогальванические устройства, катализаторы, уплотнительные материалы и др.

Литература

1. Fang J., Zhang Li, Sutton D., Wang X., Lin T. Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres // Journal of Nanomaterials. – 2012. – P. 9.
2. Zdraveva E., Pejnovic N., Mijovic B. Electrospinning of polyurethane nonwoven fibrous mats // TEDI. - 2011. - Vol .1. - P. 55 – 60.
3. Charernsriwilaiwat N., Opanasopit P., Rojanarata T., Ngawhirunpat T. Lysozyme-loaded, electrospun chitosan-based nanofiber mats for wound healing // International Journal of Pharmaceutics. – 2012. - Vol. 427. - P. 379– 384.
4. Harini G. Sundararaghavan, Jason A. Burdick. Gradients with Depth in Electrospun Fibrous Scaffolds for Directed Cell Behavior//Biomacromolec.–2011.-Vol.12.-P.2344–2350.
5. Milleret V., Simona B., Neuenschwander P., Hall H. Tuning electrospinning parameters for production of 3D-fiberfleeces with increased porosity for soft tissue engineering applications // European Cells and Materials. - 2011. - Vol. 21. - P. 286 – 303.
6. Матвеев А. Т., Афанасов И. М. Получение нановолокон методом электроформования // Уч. пос. – М.: МГУ, 2010. – 83 с.
7. Товмаш А.В., Садовский А.С. Электроспиннинг – это что – то новенькое? // Химия и жизнь. – М., 2008 –вып. 11– С. 22 – 25.
8. Naboka O., Kuzmenko V., Sanz – Velasco A., Lundgren P., Enoksson P., Gatenholm P. Carbon Nanofibers with Controlled Properties Synthesized from Electrospun Cellulose // Program and Abstracts «Carbon 2012» P. 45, 2012.
9. Сальковский Ю. Е., Моделирование испаряющейся стационарной струи полимерного раствора при электроформовании волокон // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева Механика предельного состояния. – Саратов, 2008 – вып. 2 – С. 145 – 154.
10. Сальковский Ю. Е., Моделирование процесса испарения полимерного волокна // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2011. Т. 11. Сер. Математика. Механика. Информатика, вып. 2 – Саратов., 2011. – С. 109 – 112.
11. Конкин А.А., Зверев М. П., Полиолефиновые волокна. – М.: Химия, 1966. – 279 с.
12. Kim C., Kim Y. A., Kim J.H., Kataoka M., Endo M. Self-assembled palladium nanoparticles on carbon nanofibers // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. - № 14. 145602.

**OBTAINING MODIFIED FIBERS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE
BY METHOD OF ELECTROSPINNING**

**G. T. Smagulova¹, B.T. Lesbayev¹, A. Y. Bakkara¹, Y.T. Aliyev¹, N.B. Rakhymbayeva²,
N. G. Prikhodko¹, Z. A. Mansurov¹**

¹Combustion Problems Institute, 172 Bogenbai Batyr St., 050012 Almaty, Republic of Kazakhstan

²Kazakh National University named al - Farabi, pr. Al - Farabi, 71, Almaty, Republic of Kazakhstan

Abstract

This paper presented results on the preparation and study of the fibers of polymethylmethacrylate (PMMA) modified additives in the form of various metal salts (CoCl_2 , SnCl_2 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$), obtained by method of electrospinning. The fibers were studied by scanning electron microscopy for establishing the structural parameters and morphology, also shows element analysis of fibers with various modifying additives. It was found that the diameter of the obtained fibers in the range from 600 nm to 9 microns. Demonstrated the possibility of combining the processes electrospinning and electrospray to produce core-shell structures. Similar structures have been obtained for the system PMMA - CoCl_2 in which the shell – PMMA, core - the particles salt of CoCl_2 . Size of the generated core - shell structures were in the range of 25 nm to 3.5 microns. When used as a modifying additive salt of lanthanum nitrate ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), it was found that lanthanum, included into salt, recovered to the metal, which is confirmed by elemental analysis of the obtained fibers. These results create the preconditions for the possibility of obtaining polymer fibers containing nanoparticles of metallic lanthanum and to obtain on their basis carbon - metal fibers during further processing. Experiments with the use of metal salts illustrates the prospect of the method electrospinning for encapsulating nanoparticles of various compounds (salts, oxides, etc.) within the polymer fibers. In addition, consider the influence of experimental conditions on the structure and morphology of the fibers. Regarded the influence of the rheological properties of the fluid, the formation of aggregates of macromolecules in solution of polymer and viscosity on the formation of fiber structure, different types of surface deformation and internal inclusions.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВОЛОКНА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
ЭЛЕКТРОСПИННИНГ ЭДИСІМЕН АЛУ**

**Г. Т. Смагулова¹, Б. Т. Лесбаев¹, А. Е. Баккара¹, Е. Т. Алиев¹,
Н. Б. Рахымбаева², Н. Г. Приходько¹, З. А. Мансуров¹**

¹Жану проблемалары институты

²Әл - Фараби Қазақ Ұлттық университеті

71e-mail: smagulova.gauhar@inbox.ru

Аннотация

Берілген мақалада түрлі металл тұздарымен (CoCl_2 , SnCl_2 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$) модифицирленген, полиметилметакрилат (ПММА) талшықтарын электроспиннинг әдісімен алу мен зерттеу нәтижелері көрсетілген. Талшықтардың құрылымдық көрсеткіштері мен морфологиясын анықтау үшін сканирлеуші электронды микроскопия әдісімен зерттелген, сонымен қатар түрлі қосындылармен модифицирленген талшықтардың элементтік талдауы көрсетілген. Алынған талшықтар диаметрі 600 нм мен 9 мкм аралығында екендігі анықталған. Ядротәріздес құрылымдар алу үшін электроспиннинг пен электрошашырату әдістерін біріктіру мүмкіндігі көрсетілген. Мұндай құрылымдар ПММА- CoCl_2 жүйелерінде түзілген, мұнда CoCl_2 -ядро, ал ПММА-қабықша болып табылады. Алынған ядро-қабықшалы құрылымдар өлшемі 25 нм мен 3,5 мкм аралығында. Модификатор ретінде лантан тұздарын ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) қоспа ретінде қолданғанда, тұздың құрамына кіретін лантан металлға дейін тотықсызданатындығы элементтік талдау барысында анықталды. Алынған нәтижелер қаныққан лантан нанобөлшектерімен модифицирленген полимер талшықтарын алу мүмкіндігін көрсетті. Металл тұздарын қолданып жасаған тәжірибелер, полимер талшықтарымен қапталған түрлі қосылыстардың нанобөлшектерін алуға электроспиннинг әдісін қолдану тиімді екендігі белгілі болды. Сонымен қатар алынатын талшықтар құрылымы мен морфологиясына тәжірибе жасау жағдайының әсері қарастырылған. Сұйықтықтың реологиялық қасиеттері, полимер ерітіндісінде макромолекулалар агрегаттарының түзілу үдерісі мен тұтқұрлығының талшық құрылымының түзілуі үдерісіне әсері зерттелген.