

УДК 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

³Игимбаева Д., ^{1,2}Дабынов Б., ^{1,2}Алиев Е.Т., ⁴Стахов О.В., ^{1,2}Нажипкызы М.,
³Машан Т., ^{1,2}Мансуров З.А.

¹Институт Проблем Горения, Казахстан, Алматы, 050012, ул. Богенбай батыра, 172

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби

³Евразийский Национальный университет им. Гумилева

⁴Институт ядерной физики

Аннотация

В настоящей работе представлены результаты по получению волокон полимера акрилонитрилбутадиенстирола (ABS) с добавлением железа в качестве модифицирующей добавки методом импульсного электроспиннинга. Достоинство метода импульсного электроспиннинга по сравнению с классическим электроформованием заключается в получении волокон с контролируемой длиной. Для исследования морфологии полученных волокон, образцы исследовались на оптическом и сканирующем электронном микроскопах, для доказательства наличия железа в волокнах использовали элементный анализ, и метод магнитной радиоспектрометрии для доказательства наличия ферромагнитного резонанса. Разработана методика, определены оптимальные условия получения волокон, а также показано влияние технологических параметров, концентраций растворов полимера и модифицирующих добавок на структуру и морфологию волокон.

Ключевые слова: импульсный электроспиннинг, волокно, полимер, железо.

Введение

Глобальный рынок производства, патентов и исследований в области нановолокон растет с каждым годом благодаря широкому диапазону применения в секторе электронной, фильтрационной, механической, энергетической и медицинской, автомобильной и звукоизоляционной, потребительской и оборонной продукции [1]. В зависимости от технологии производства, необходимых функциональных свойств и области применения, получают полимерные, керамические, стеклянные, металлические, композитные, синтетические и биоразлагаемые волокна [2]. Исследователи совершенствуют известные методы формования волокон, начиная от вытягивания, выдувания, метода фильер, до лазерного, атомно-слоевого, импульсного электроспиннинга, с использованием гибридной мембраны, двойного волокна и тд.[3,4,5,6]

Классический метод электроспиннинга является одной из методик, которая позволяет формировать непрерывные полимерные волокна с диаметром до нескольких нанометров. Это

довольно сложный процесс, который зависит от множества молекулярных процессов в растворе и технологических параметров. Метод обеспечивает доступ к совершенно новым материалам, которые могут иметь сложную химическую структуру [7]. Волокна с комплексом архитектуры, такие как ядро-оболочечные, полые волокна, могут быть получены с помощью специальных методов электроспиннинга. Кроме того, можно производить структуры, начиная от одного волокна с заранее заданным расположением волокон. Электроспиннинг применяется не только в университетских лабораториях, но и более широко применяется в промышленности. Область применения в таких областях как оптоэлектроника, сенсорная технология, катализ, фильтрация, и медицина, очень широк [8].

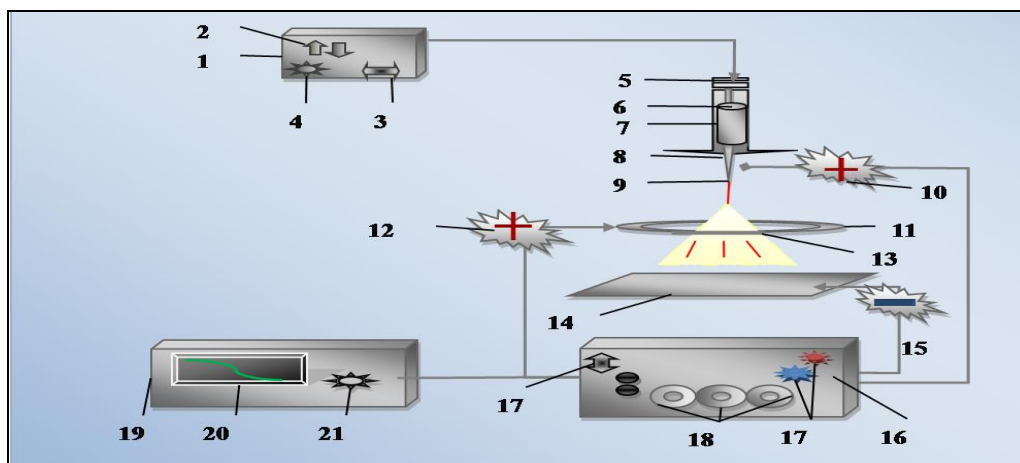
На сегодняшний день, более 50 синтетических или природных полимеров и полимерных смесей были успешно сформованы с помощью процесса электроспиннинга, по большей части в научно-исследовательских лабораториях [9].

Благодаря высоким эксплуатационным свойствам был выбран полимер акрилонитрилбутадиенстирол и растворитель ацетон для внедрения в него солей железа.

Железосодержащие нановолокна с магнитными свойствами представляют широкий интерес для исследователей, так как меняются их размерные характеристики, объясняемые квантово-механическими законами и, соответственно, растут перспективы применения в качестве строительных блоков, в нанокomпьютерах будущего, магнитно-резонансной томографии, а также наноразмерных сенсорах, нанофотонике и т.д. [10,11]. Проведенные нами исследования являются новыми, так как до этого времени были получены длинные волокна с помощью стандартного метода электроспиннинга, а использованный метод импульсного электроспиннинга позволил получить короткие волокна с улучшенными свойствами. Также были выбраны разные концентрации полимера с добавлением двух растворов железа, чтобы добиться контролируемой длины у волокон.

Методика проведения эксперимента

В данной работе поставлена задача получения волокон на основе полимера ABS с добавлением железа в качестве модифицированной добавки. Эта задача тесно связана с исследованием условий образования волокон, которые содержат частицы железа при электроформовании полимера методом импульсного электроспиннинга. Получение волокон состоит из следующих этапов: приготовление растворов (растворение полимера в растворителе при различных концентрациях; приготовление растворов железа различной концентрации); подготовка установки, настройка параметров прибора (сбор образцов волокон на установке); исследование морфологии, структуры полученных волокон на оптическом, сканирующем микроскопе и элементном анализе. Эксперименты по получению волокон проводились на установке импульсного электроспиннинга. На рисунке 1 представлено схематическое изображение экспериментальной установки, которая была использована для синтеза.



- 1 - Шаговый двигатель, 2 – регуляторы направления, 3 - запуск, 4 - регулятор скорости; 5 - толкатель, 6 - шприц, 7 - раствор полимера, 8 – игла, 9 - конус Тейлора, 10 – положительный источник напряжения, 11- кольцо, 12 - дополнительный источник напряжения, 13 - волокно; 14 - коллектор, 15 - отрицательный источник напряжения, 16 - импульсный источник питания, 17- скважность, 18 – грубая, точная частота, 17 – запуск источника питания, 19- осциллограф, 20- экран с графическими показателями, 21- время деления развертки.

Рис 1 – Схема экспериментальной установки для импульсного электроспиннинга

Приготовление раствора полимера:

В коническую колбу емкостью 100 мл помещают заранее измеренную навеску измельченного полимера и разбавляют в растворе ацетона. Интенсивно взбалтывают смесь до полного растворения полимера.

Приготовление раствора соли железа:

Взвешенную на аналитических весах навеску кристаллогидрата железа поместить в коническую колбу емкостью 50 мл и довести до метки прибавлением дистиллированной воды. Далее в коническую колбу емкостью 50 мл приливают раствор полимера и приливают раствор соли железа. Полученную смесь взбалтывают, а затем измеряется вязкость рас-

твора с помощью вискозиметра. После чего, подготовленный раствор набирается в шприц диаметром 0,6 мм, который вертикально устанавливается в прибор, снизу к шприцу подсоединяется игла. Положительный контакт источника напряжения подключается к игле шприца, отрицательный - к подложке, третий положительный электрод подсоединяется к кольцу. Далее включают шаговый двигатель, который сверху с помощью толкателя продавливает насос шприца и находящийся в шприце раствор полимера. Раствор полимера продавливается через иглу шприца со скоростью 0,014 мл/мин в результате чего на накопнике иглы образуются капли раствора полимера. Подключают импульсный источник питания и под действием импульсного напряжения между иглой, кольцом и подложкой, продавливаемые капли полимера становятся

струей волокна, которая в области кольца разрывается и образует короткие волокна. Длину волокон можно изменять с помощью регулирования подаваемого напряжения, скважности, частоты импульсов, которые находятся на высоковольтном импульсном источнике питания. Осциллограф во время процесса графически показывает частоту, скорость подаваемых импульсов в виде зеленой линии на экране. Регулируя время деления развертки можно ускорить подаваемые импульсы. Волокна с контролируемой длиной осаждаются на заземленный квадратный алюминиевый коллектор. Образцы полученных волокон собираются на стеклянной или керамической подложке для исследования.

Параметры растворов, шагового двигателя, импульсного источника напряжения, осциллографа записаны в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры эксперимента

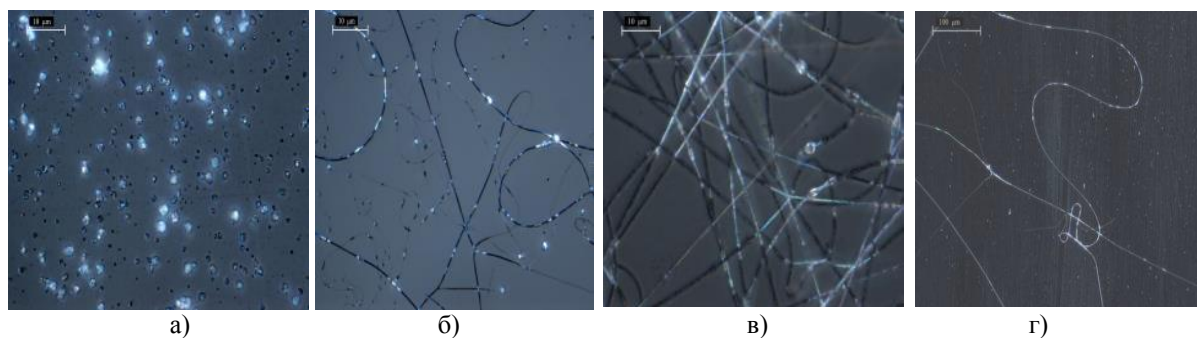
Параметры раствора АБС/ацетон					
Концентрация (%)	0.5	1	2	3	5
Параметры модифицирующей добавки					
Концентрация раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (моль/л)	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
Концентрация раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (моль/л)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Параметры шагового двигателя					
Скорость шагового двигателя (мл/мин)	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014
Игла	+	+	+	+	+
Коллектор	-	-	-	-	-
Межэлектродное расстояние (см)	17	17	17	17	17
Параметры источника напряжения					
Напряжение (кВ)	52	52	52	52	52
Частота импульсов (кГц)	5	5	5	5	5
Параметры осциллографа					
Время деления развертки (мкс)	20	20	20	20	20
Время деления второго канала (мкс)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Результаты и обсуждения

Для убеждения в наличии волокон и для описания мест разрыва полученные образцы исследовались на оптическом микроскопе. На рисунке 2 представлены снимки волокон без модифицирующих добавок, описывающие места разрыва, начиная от 3 до нескольких десятков микрон.

При малой концентрации раствора ABS в ацетоне наблюдается распыление, при слишком большой концентрации (5%) обрыв волокна частичный, и диаметр большой, поэтому при внедрении модифицирующих волокон учитывали эти факторы.

Во время проведения опытов по получению волокон, было рассмотрено влияние расстояния между кончиком иглы и коллектором на морфологию волокон. Увеличение и уменьшение расстояния имеет прямое влияние на время полета, напряженность электрического поля, что отражается на длине волокна, времени испарения растворителя. Чтобы найти оптимальное расстояние между кончиком иглы и коллектором провели серию опытов на уровне 10, 15, 17 и 20 см. По полученным на оптическом и сканирующем электронном микроскопе фотографиям, были измерены параметры волокон.



а) 1%, б) 2%, в) 3%, г) 5% без модифицирующих добавок

Рис 2 – Фотографии волокон акрилонитрилбутадиенстирола в ацетоне при различных концентрациях

Для всех параметров импульса напряжения, прикладываемого к установке электроспиннинга, когда расстояние между кончиком иглы и коллектора равен 10 см, ускорение струи такое сильное, что прямые струи попадают в коллектор, и, следовательно, волокна не получаются.

Наблюдается эффект распыления. Кроме того, в то же время возрастает напряженность электрического поля, что также увеличивает ускорение струи в коллекторе. Возрастание расстояния до 15 см приводит к снижению эффекта электростатического поля к заряженной струе. Оно имеет достаточную длину, чтобы струя стала удлинённой и растворитель испарился прежде, чем он попадает на коллектор. При этом расстоянии на коллектор собираются волокна.

С увеличением расстояния увеличиваются, скорость полета струи и длина волокон. Увеличение расстояния приводит к преимуществу результатов, что позволяет заряженной струе успеть оборваться. При расстоянии 20 см, силы электростатического поля не достаточно сильны, чтобы преодолеть поверхностное натяжение; таким образом, чтобы начать струю. Нами было установлено, что оптимальное расстояние зазора для этого исследования 17 см.

Наиболее достоверную информацию о структуре полученного волокна может дать сканирующая электронная микроскопия.

Методом сканирующей электронной микроскопии были получены снимки образцов волокон с модифицирующей добавкой.

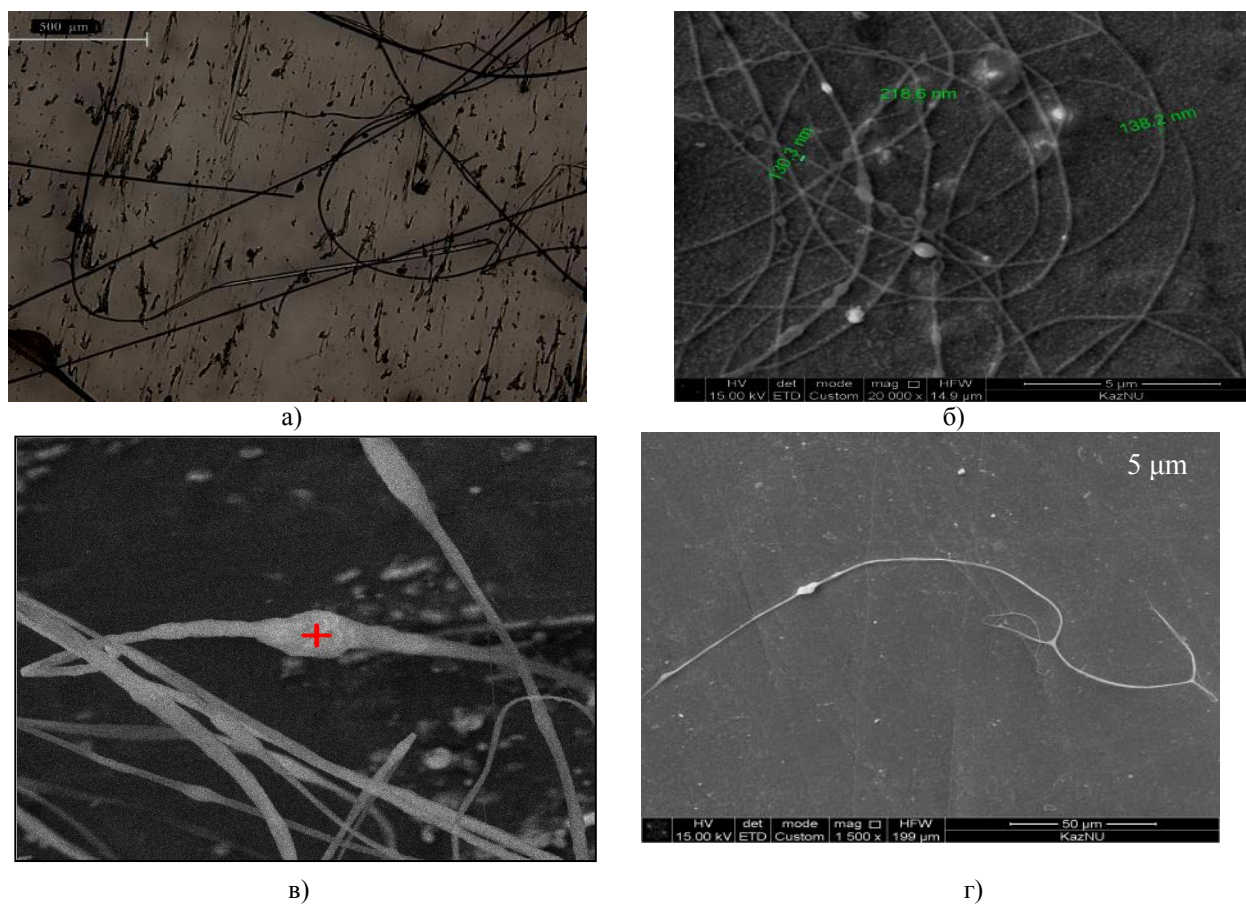
Как видно из рисунка 3 а), по результатам оптического микроскопа удалось доказать образование волокон акрилонитрилбутадиенстирола с модифицирующей добав-

кой железа с повторностью в несколько десятков микрон.

Снимки образцов на сканирующем электронном микроскопе показаны на рисунке 3б), в), г) при различных концентрациях и увеличении волокон. При снижении концентрации исходных растворов и варьировании параметров импульсного электроспиннинга удается получить волокна длиной от 0,2 до 0,3 мм, с диаметром от 80 до 1000 нм с содержанием железа до 20% (в пересчете без кремниевой подложки) как в капсулах внутри волокна, так и в его структуре, по данным точечного элементного анализа, сделанных в точке капсулы и отдельно в области волокна (рисунок 4). В таблице 2 рассмотрено влияние концентрации растворов солей железа на морфологию волокон.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что необходимо выбрать оптимальную концентрацию раствора железа, так как волокна при высокой вязкости растворов не разрываются и появляются отчетливые капсулы с железом, при низкой концентрации модифицирующей добавки в исходном растворе процентное содержание железа снижается, капсул не наблюдается и они содержатся в структуре волокна, что доказано точечным элементным анализом. Во время проведения экспериментов установлено, что с увеличением скорости шагового двигателя увеличивается длина и диаметр волокон. Влияние частоты импульса, определяющего длину волокна: выше 1 Гц обрыв не осуществляется, получаются обычные длинные и непрерывные волокна.

На спектрометре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было рассмотрено наличие магнитных свойств у полученных железосодержащих волокон.



а) на оптическом микроскопе 500 микрон,
б) СЭМ фотография 5 микрон,
в) 5 микрон, г) 50 микрон

Рис.3 – Фотографии волокон акрилонитрилбутадиенстирола в ацетоне при различных концентрациях с содержанием железа

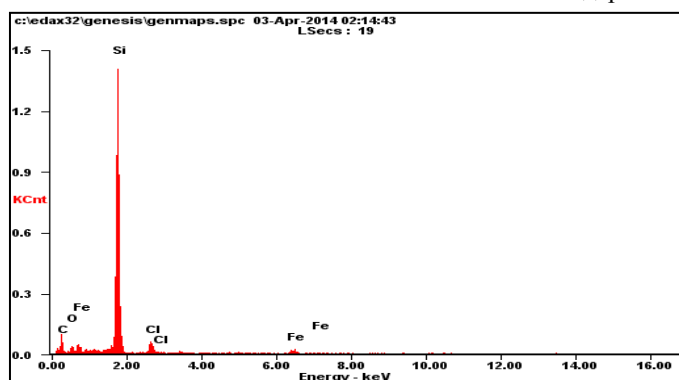
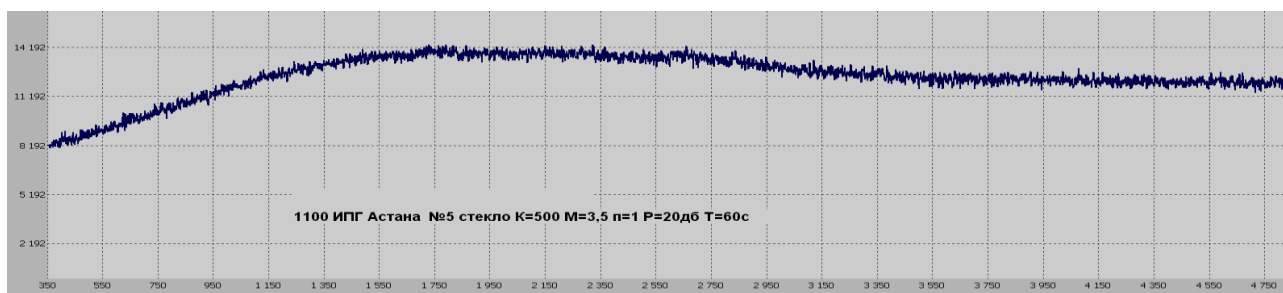


Рис.4 – Элементный анализ волокон ABS/ацетон с добавкой $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

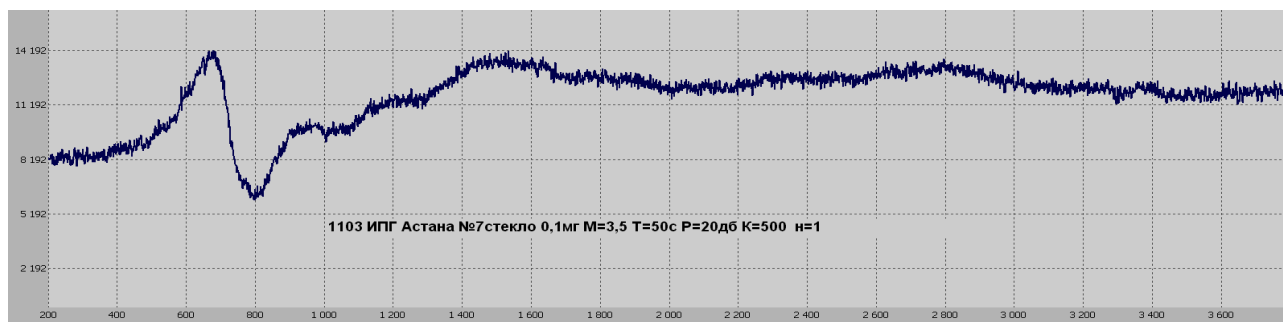
Element	Wt%	At%
C	24.36	43.59
O	3.78	5.08
Si	59.41	45.47
Cl	4.85	2.94
Fe	7.61	2.93
Matrix	Corre ction	ZAF

Таблица 2 – Влияние концентрации раствора соли железа на морфологию волокон

Концентрация раствора АБС/ацетон (масс.)	Соль	Концентрация раствора соли (моль/л)	V(полимера)/ V(соли) (мл)
0,02%	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.038	2/0,2
0,02%	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,23	2/0,2
0,03%	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.038	2/0,2
0,03%	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.23	2/0,2



а)



б)

а) 0,01 г, б) 0,1 г

Рис.5 – Спектры ЭПР модифицированных железосодержащих волокон:

Анализ спектров полученных волокон показывает ферромагнитный резонанс в образцах при 0,01 г и 0,1 грамм, что доказывает наличие магнитных свойств.

Заключение

Таким образом, показана возможность получения модифицированных волокон акрилонитрилбутадиенстирола методом импульсного электроспиннинга с диаметром волокон от 80 до 1000 нм, а также формование непрерывных волокон с помощью увеличения концентрации. При варьировании технологических параметров можно контролировать длину волокон от 0,2-0,3 мм. Определены условия, влияние параметров процесса, а также успешно реализовано внедрение железа в качестве модифицированной добавки в структуру волокна, что подтверждается методами исследования. Спектрометрические данные характеризуют наличие ферромагнитного резонанса в волокнах.

Опыты с применением модифицирующих добавок железа наглядно иллюстрируют перспективность метода импульсного электроспиннинга для инкапсулирования, получения жидкокристаллических, фотогальванических

устройств, катализаторов, уплотнительные материалов, как добавка в композитные материалы, сверхпроводники, в изготовлении нанороботов, наномашин.

Литература

1. www.newchemistry.ru. Нановолокна. Обзор достижений. 2013.
2. www.newchemistry.ru. Микроволокно – новые перспективы индустрии нетканых материалов, 2013.
3. А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов. Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». Москва 2010.
4. «Rap-id production of ultralong amorphous ceramic nanofibers by laser spinning», Journal Applied Physics Letters., 2011, P-2-8.
5. Eero Santana, Marianna Kemell The preparation of reusable magnetic and photocatalytic composite nanofibers by electrospinning and atomic layer deposition iop publishing 2008, P. 1-10.
6. Rina Baba Design of an IGBT-Based Pulsed Power Supply for Non-continuous-mode

Electrospinning Waterloo, Ontario, Canada, 2010 P.8-20.

7. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lim, Z. Ma, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.

8. Филатов ЮН. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). // Под редакцией В.Н. Кириченко. - М.: ГНЦ РФ НИФХИ им.Л.Я. Карпова, 1997.

9. Huang, Y. Z. Zhang and M. Kotaki, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", Compos Sci Technol, vol.63, no. 15, pp.2223-2253, Nov. 2003.

10. M. Graeser [«Magnetically Anisotropic Cobalt and Iron Nanofibers via Electrospinning»](#) Journal Advanced Materials 2007

11. Y.Aliyev, B. Dabynov, Z. Mansurov. Development of pulse electrospinning setup and getting micron length of fiber. London, 2013.

OBTAINING OF ACRYLONITRILE FIBERS BY PULSED ELECTROSPINNING

**Igimbaeva D., Dabynov B., Aliyev E.T., Stahov O.V., Nazhipkyzy M.,
Mashan T., Mansurov Z.A.**

Abstract

This paper presents the results on the preparation of polymer fibers acrylonitrile (ABS) with the addition of iron as a modifying additives by pulsed electrospinning. Dignity of pulse electrospinning compared with classical electrospinning is to obtain fibers with controlled length. To study the morphology of the fibers obtained, the samples were investigated by optical and scanning electron microscopy for evidence of iron inside of fibers was used elemental analysis, and a method for magnetic radiospectrometers as a evidence of ferromagnetic resonance. Developed the technique, defined the optimal conditions for obtaining fibers and also shows the effect of technological parameters, the concentration of polymer solutions and modifying additives on the structure and morphology of fibers.

АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛДАН ИМПУЛЬСТІ ЭЛЕКТРОСПИННИНГ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ТАЛШЫҚТАР АЛУ

**³Игимбаева Д., ^{1,2}Дабынов Б., ^{1,2}Алиев Е.Т., ⁴Стахов О.В., ^{1,2}Нажипкызы М., ³Машан Т.,
^{1,2}Мансуров З.А.**

¹ Жану проблемалар институт, 050012, Қазақстан, Алматы, Бөгенбай батыр көш.,172

² аль-Фараби атындағы ҚазҰУ эксперименттік және теориялық физиканың ғылыми-зерттеу институты, 050040, Қазақстан, Алматы, аль-Фараби көш.,71

³Гумилев атындағы Евразиялық Ұлттық университеті

⁴Ядролық физика институты

Аннотация

Қазіргі аталып отырған жұмыста акрилонитрилбутадиеңстирол (ABS) полимерінен модифицирлеуші қоспа ретінде темірді қосу арқылы импульсті электроспиннинг әдісі арқылы талшықтар алудың жолдары қарастырылған. Импульсті электроспиннинг әдісінің ерекшелігі ол қарапайым электроспиннингтен салыстырғанда белгілі бір ұзындықтағы талшықтарды алу болып саналады. Алынған талшықтардың үлгісінің морфологиясын зерттеуде оптикалық және сканирлеуші микроскоптарда зерттеулер жүргізілді. Құрамында темірді анықтауда элементтік анализ, ферромагниттік резонанстың дәлелдемесі ретінде магниттік радиоспектрметрия қолданды. Сонымен қатар талшықтарды алудағы қолайлы әдістері, морфологиялық құрылымы мен модифицирлеуші қоспалардың технологиялық әдістері сипатталып көрсетілген.