

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ДИЗАЙНА И ТЕХНОЛОГИИ»

На правах рукописи

СИДОРИНА АЛЕКСАНДРА ИГОРЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ НАНОВОЛОКОН**

Специальность 05.17.06

Технология и переработка полимеров и композитов

диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

научный руководитель
доктор химических наук
профессор Дружинина Т. В.

МОСКВА – 2014 год

Содержание

Введение	4
1 Литературный обзор	7
1.1 Получение и свойства наноструктурированных волокнистых систем.....	7
1.1.1 Особенности процесса электроформования нановолокон...	7
1.1.2 Свойства и применение нановолокнистых материалов	28
1.2 Термохимические превращения полиакрилонитрильных волокон.....	38
2 Методическая часть	45
2.1 Объекты исследования.....	45
2.2 Методы проведения эксперимента.....	46
2.3 Методы исследования.....	56
3 Экспериментальная часть	66
3.1 Состав и свойства формовочных растворов полиакрилонитрила для процесса бескапиллярного электроформования нановолокон.....	66
3.2 Особенности получения нановолокнистого материала из полиакрилонитрила методом бескапиллярного электроформования...	78
3.3 Закономерности термохимических превращений нановолокнистого полиакрилонитрильного материала, полученного методом электроформования.....	88
3.4 Исследование процесса получения углеродных волокон на основе нановолокнистого полиакрилонитрильного материала.....	99
3.5 Свойства нановолокнистых материалов из полиакрилонитрила.....	113
Выводы	127
Литература	129
Приложение	145

Список сокращений

АБС	– акрилонитрилбутадиенстирол
АСМ	– атомно-силовая микроскопия
БДХ	– метод Баррета–Джойнера–Халенды
БЭТ	– модель Брунауэра–Эммета–Теллера
ДМАА	– диметилацетамид
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДМФА	– диметилформамид
ДНК	– дезоксирибонуклеиновая кислота
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
КИ	– кислородный индекс
КО	– коксовый остаток
КПД	– коэффициент полезного действия
ММ	– молекулярная масса
ПАН	– полиакрилонитрил
ПВДФ	– поливинилиденфторид
ПВС	– поливиниловый спирт
ПВХ	– поливинилхлорид
ПЭО	– полиэтиленоксид
ТГА	– термогравиметрический анализ
УВ	– углеродное волокно
УВМ	– углеродный волокнистый материал
УВС	– углеволокнистый сорбент
УНТ	– углеродные нанотрубки
УУВК	– углерод-углеродный волокнистый композит
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
ЭФ	– электроформование

Введение

В настоящее время среди прекурсоров углеродных волокон доминирующее положение занимают полиакрилонитрильные (ПАН) волокна благодаря высокой способности к карбонизации, малодефектной структуре и уровню упруго-прочностных свойств, в комплексе облегчающих их переработку в углеродное волокно (УВ). Одним из перспективных направлений дальнейшего улучшения свойств и расширения ассортимента углеродных волокон является совершенствование структуры ПАН волокон и снижение их тонины, что стимулировало развитие исследований в области технологии получения ПАН прекурсоров УВ, среди которых особое место занимают полиакрилонитрильные нановолокнистые материалы.

В связи с этим весьма актуальна разработка технологии электроформования нановолокнистых полиакрилонитрильных материалов, условия которого обеспечивают существенное изменение процесса структурообразования полимера, благодаря высокой степени растяжения формируемой струи полимера в электрическом поле. Использование нового аппаратного оснащения процесса, основанного на бескапиллярном способе формирования первичных струй раствора, позволяет расширить спектр полиакрилонитрильных волокнистых прекурсоров углеродных волокон для получения высокоэффективных фильтрующих материалов для жидких сред и газов, носителей катализаторов, наполнителей для электропроводящих композиционных материалов и др.

Данная диссертационная работа выполнялась в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки России (шифр проекта 3.1305.2011) по теме «Разработка принципов получения наноструктурированных функционально-активных полимерных материалов».

Целью работы являлась разработка технологических основ бескапиллярного электроформования полиакрилонитрильного нановолокнистого материала и установление закономерностей его структурных и химических превращений в условиях высокотемпературной обработки.

Для достижения поставленной цели:

– изучено влияние типа растворителя, концентрации полимера и ионов серебра на структурно-реологические свойства и электропроводность растворов полиакрилонитрила и способность их к волокнообразованию в условиях переработки в нановолокнистый материал методом бескапиллярного электроформования;

– оптимизированы условия бескапиллярной технологии электроформования волокнистого полиакрилонитрильного материала из растворов в различных апротонных растворителях;

– исследованы закономерности термохимических превращений нановолокнистого материала из полиакрилонитрила при высокотемпературной обработке;

– исследована возможность получения углерод-углеродных композитов на основе нановолокнистого полиакрилонитрильного прекурсора и рассмотрены области применения получаемых материалов.

Научная новизна работы.

– Установлена взаимосвязь состава растворов полиакрилонитрила (концентрации полимера, растворителя, содержания наноразмерного наполнителя) с их реологическими свойствами и способностью растворов к волокнообразованию в электростатическом поле бескапиллярной технологии формования.

– Обосновано использование диметилацетамида в качестве растворителя полиакрилонитрила при получении нановолокнистого прекурсора углеродных волокон, обеспечивающее повышение эффективности процесса карбонизации.

– Установлено влияние геометрических размеров волокон на термокинетику и энтальпию процесса циклизации полиакрилонитрила: смещение в область более низких температур температуры начала тепловыделения и уменьшение величины экзоэффекта для нановолокнистого материала, полу-

ченного методом электроформования, по сравнению с полиакрилонитрильным волокном микронного размера.

– Показано эффективное действие наночастиц серебра на процессы химических и структурных превращений полиакрилонитрила при термолизе в инертной среде, что обеспечивает в условиях карбонизации повышение выхода углеродного волокнистого материала на 20–40 %.

Практическая значимость результатов.

Разработаны технологические основы бескапиллярного электроформования нановолокнистого материала из растворов полиакрилонитрила в диметилацетамиде и растворов, содержащих ионы серебра.

Определены условия высокотемпературной обработки нановолокнистого полиакрилонитрильного материала, обеспечивающие получение углеволкнистых материалов с высокой электропроводностью.

Разработан процесс получения углеродных волокнистых материалов, содержащих наночастицы серебра, предназначенных для использования в качестве фильтров для обеззараживания воды.

Показана возможность получения на основе нановолокнистого полиакрилонитрильного прекурсора углерод-углеродных электропроводящих пористых композитов для создания газодиффузионных электродов топливных элементов.

Результаты диссертационной работы использованы в образовательной программе магистратуры по направлению 24.01.00 – Химическая технология в курсе «Инновационные технологии в производстве химических волокон».

1 Литературный обзор

1.1 Получение и свойства наноструктурированных волокнистых систем

1.1.1 Особенности процесса электроформования нановолокон

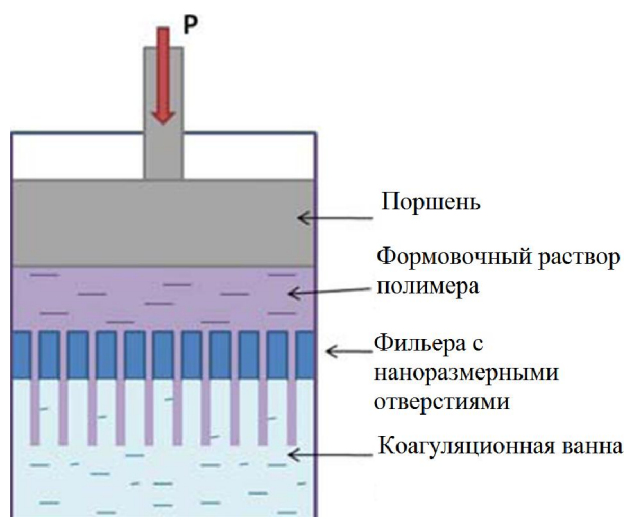
Большой интерес к ультратонким и наноразмерным материалам, в том числе волокнам, обусловлен возможностью существенного изменения целого ряда свойств (механических, упруго-прочностных и др.) и специфического влияния на химические и физико-химические процессы в полимерных системах при уменьшении диаметра волокон до достижения наноуровня [1]. Так на сегодняшний день уменьшение диаметра волокон в область порядка единиц нанометров приводит к увеличению прочности, которая достигает рекордной величины среди всех известных материалов для одностенных углеродных нанотрубок. Теоретические прочности на разрыв и изгиб составляют ~ 100 ГПа, модуль Юнга углеродной нанотрубки достигает значения в ~ 1 ТПа (1000 Г/Па), а эта же величина для стенки нанотрубки – фактически модуль одного графенового слоя – достигает значений порядка 4,1–4,5 ТПа [2]. В связи с этим исследования в области получения нановолокон, в том числе полимерных, представляющих собой перспективный ассортимент нанообъектов, чрезвычайно актуальны. С одной стороны ультратонкие волокна представляют самостоятельный интерес для различных применений в виду улучшенных свойств по сравнению с их аналогами микронного диаметра, с другой стороны отдельные нановолокнистые материалы являются прекурсорами для получения неорганических наноматериалов путём их соответствующей термохимической обработки.

Существуют различные способы получения полимерных нановолокон, среди которых наибольшее распространение для длинных полимерных нановолокон получили вытягивание, темплатный синтез и электроформование. Такие способы как выращивание из паровой фазы [3], лазерная абляция [4], химическое осаждение из паровой фазы [5] и применение дугового разряда очень дорогие, малопродуктивные и требуют сложного специального оборудования.

Метод вытягивания состоит в том, что тонкая игла слегка погружается при помощи микроманипулятора в каплю полимерного раствора (расплава) вблизи контактной границы (рисунок 1 *а*). Затем игла извлекается из капли со скоростью $\sim 10^{-4}$ м/с, вытягивая за собой нановолокно. Таким способом могут быть получены нановолокна из полимеров, выдерживающих большие деформации. Длина получаемых волокон определяется скоростью отверждения волокна за счёт испарения растворителя (при формировании из раствора полимера) или стеклования расплава (при формировании из расплава полимера).



а



б

Рисунок 1 – Схематичное изображение получения нановолокон: *а* – методом вытягивания; *б* – темплатным методом

Под темплатным получением полимерных нановолокон понимают формирование волокна с использованием подложки с ориентированными нанопорами, определяющими направление экструзии полимерного раствора (рисунок 1 б). Раствор полимера продавливается через нанопористую мембрану за счёт создаваемого гидростатического давления, и образующиеся наноструи поступают в осаждающий раствор. Диаметр нановолокон определяется диаметром нанопор. В качестве нанопористой мембраны используются пористые оксиды, например, анодированный оксид алюминия, или металлические фильеры с нанопорами, полученными лазерным сверлением. К темплатному методу относят репликацию ДНК, рост нановолокон на нанотрубке, а также на кристаллографической ступеньке монокристалла [6, 7].

Электроформование – это процесс, который приводит к формированию нановолокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава [8].

Для растворов полимеров процесс электроформования волокон представляет собой бесфильрное формование по сухому способу, при котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых в результате охлаждения или испарения растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется за счёт электрических сил [9]. Характерными особенностями процесса электроформования являются чрезвычайно быстрое формирование структуры волокна, которое происходит на миллисекундном уровне, удлинение материала за время порядка тысячной доли секунды и сокращение площади поперечного сечения в 10^5 – 10^6 раз, которые, как показали исследования, затрагивают ориентацию структурных элементов в волокне [10]. Преимуществом процесса электроформования является аппаратная простота и возможность переработки в волокна практически любого растворимого полимера.

Традиционно процесс электроформования осуществляется по капиллярному способу (рисунок 2), и именно для этого способа в литературе встречается описание наибольшего числа закономерностей. К раствору по-

лимера, подаваемого при помощи дозатора через капилляр, подводят регулируемое постоянное, обычно отрицательное, высокое электрическое напряжение, которое индуцирует в растворе полимера одноимённые электрические заряды. Формирование первичной струи представляет собой электрогидродинамику слабопроводящей неньютоновской жидкости. Под действием электрических сил снаружи и в результате кулоновского электростатического отталкивания зарядов на поверхности создаётся неустойчивость, в результате которой капля раствора полимера из сферической формы переходит в форму конуса (так называемый конус Тэйлора) и образует непрерывную струю, скорость которой возрастает по ходу движения в направлении внешнего электрического поля. На данном этапе стационарный режим формирования струи без разрыва жидкости обеспечивает стабильность всего процесса электроформования. Ось непрерывной жидкой струи совпадает с направлением электрического поля. В литературе описаны различные неустойчивости и деформации, действию которых подвергается полимерная струя в процессе электростатического вытягивания [10].

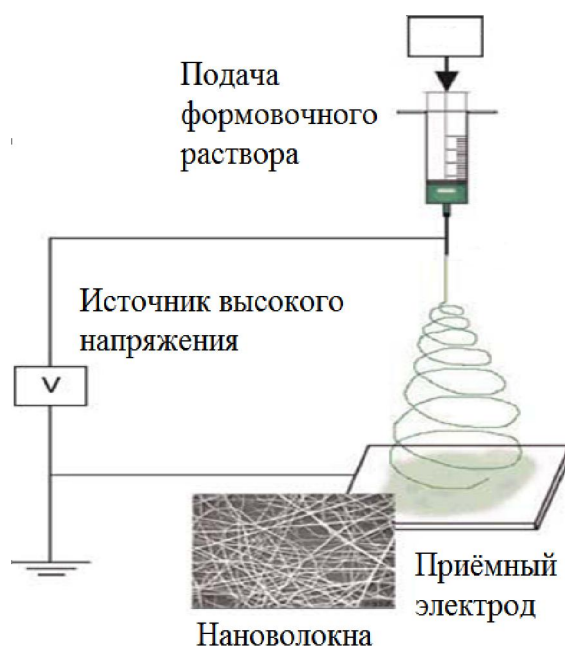


Рисунок 2 – Принципиальная схема установки для получения нановолокон капиллярным способом электроформования

Струйное течение формовочного раствора сопровождается омическая инжекция одноимённого электрического заряда с электрода в струю раствора, что приводит к её поперечной неустойчивости. При относительно низком поверхностном заряде осесимметричная (капиллярная) неустойчивость может привести к ряду последовательных расщеплений полимерной струи на более тонкие в зависимости от значений вязкости, поверхностного натяжения и электропроводности полимерного раствора (рисунок 3). Полученные струи отверждаются за счёт испарения растворителя или в результате охлаждения, и под действием электростатических сил перемещаются к приёмному электроду, имеющему противоположное значение электрического потенциала [11].

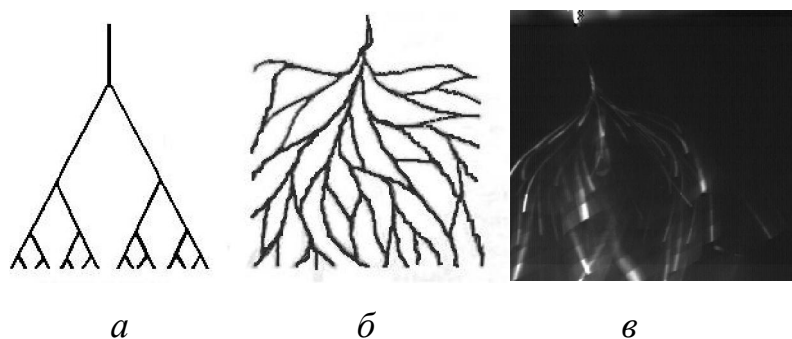


Рисунок 3 – Общий характер последовательных расщеплений
a – идеальное; *б* – реальное; *в* – фотография расщепляющейся струи

Причиной поперечного расщепления струи вдоль своей оси является концентрирование одноимённых электрических зарядов вдоль наиболее удалённых друг от друга участков поверхности предварительно уплощённой струи. Необходимым условием для этого является более высокое электрическое давление на поверхности струи над капиллярным:

$$E/8\pi > \alpha/r,$$

где E – напряжённость электрического поля, α – коэффициент поверхностного натяжения, r – радиус капилляра.

Расщепление может продолжаться до тех пор, пока нарастающее капиллярное давление на поверхности дочерних струй не уравнивает электрическое [9].

При высокой плотности поверхностного заряда полимерная струя подвергается действию изгибной (динамической) неустойчивости. При исследовании с помощью высокоскоростной камеры было отмечено, что жидкая заряженная струя раствора разворачивается поперёк направления поля и немного тормозится силой сопротивления среды. Струя раствора совершает боковые изгибания и захлёстывания, образуя увеличивающиеся в диаметре петли, что в результате отталкивания одноимённых зарядов приводит к утонению струи (рисунок 4). Было показано, что визуально наблюдаемая конусоподобная структура формирующихся нитей возникает вследствие отражения света от поверхности интенсивно изгибающейся струи. Несколько исследовательских групп пытались объяснить изгибную неустойчивость математическими моделями [12].

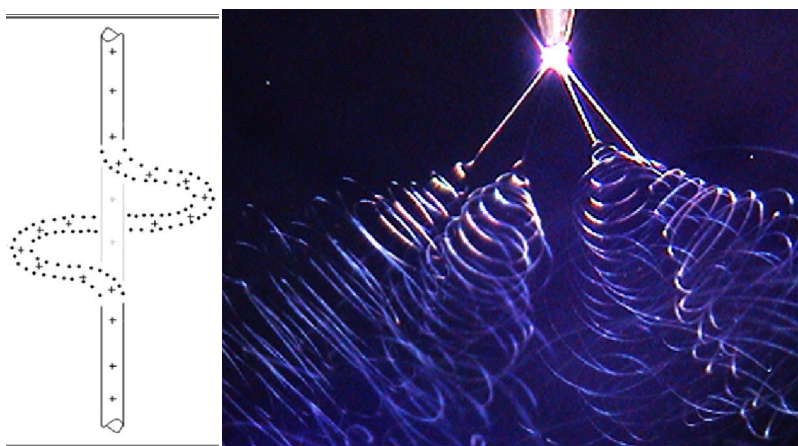


Рисунок 4 – Схематичное изображение изгибной неустойчивости полимерной струи и снимок четырёх струй, подвергнутых изгибной неустойчивости

Эффективная линейная скорость волокнообразования при электроформовании выражается как суммарная длина всех волокон, накапливаемых на осадительном электроде в единицу времени. В отсутствие расщеплений пер-

вичной струи она равна достигнутой ею максимальной скорости на первой стадии процесса.

Доводом в пользу расщепления жидкой нити служит то, что для некоторых систем полимер–растворитель эффективная (кажущаяся) скорость волокнообразования может достигать сверхзвуковой, и наиболее приемлемым объяснением данного факта является допущение осевого расщепления волокна. При этом скорость дочерних струй остаётся равной скорости первичной. Расчёт скорости формования можно осуществить, используя баланс мощностей. Кинетическая энергия первичной струи пропорциональна подводимой электрической энергии, и её мощность можно рассчитать по формуле:

$$E_{\text{кин}} = \frac{\rho v^2 Q}{2},$$

где ρ – плотность раствора, г/см³; Q – объёмный расход, см³/мин; v – эффективная (кажущаяся) скорость волокнообразования, м/с.

Электрическую энергию, подводимую к первичной струе, определяют по формуле:

$$E_{\text{эл}} = IU,$$

где I – электрический ток, мкА; U – подводимое напряжение без учёта влияния пространственного заряда, кВ.

При подстановке в приведённые формулы числовых значений возникает парадокс избытка энергии: по абсолютным значениям кинетическая энергия струи превышает подводимую электрическую энергию, что невозможно, т. к. КПД процесса не может превышать 100 %. Однако при допущении n парных последовательных расщеплений действительная скорость как первичной, так и дочерних струй снижается в $2n$ раз, где $n = \frac{\ln(E_{\text{кин}}/KE_{\text{эл}})}{\ln 2}$, что устраняет данный парадокс.

На пути от капилляра к осадительному электроду происходят фазовые превращения – испарение растворителя из струй раствора и их отверждение. Образующиеся волокна укладываются в виде нетканого волокнистого холста на осадительном электроде. Эти два процесса являются газодинамическими.

Электрическая цепь замыкается искровым газовым разрядом между электродом и накапливающимся на нём волокнистым слоем.

В последние годы большой интерес вызывает бескапиллярная технология электроформования на установке «Nanospider™», фирмы ElMarco (Чешская Республика) [13], особенность которой состоит в том, что для введения полимера в формовочное поле используется вращающийся электрод, частично погруженный в раствор полимера, что позволяет генерировать множество струек, перемещающихся снизу вверх к ленточному транспортёру (рисунок 5). В процессе вращения цилиндр обволакивается тонким слоем раствора, с поверхности которого под действием приложенного напряжения вырываются тонкие жидкие полимерные струи. Дальнейшее растяжение струи и испарение растворителя приводит к образованию волокнистого слоя на приёмном электроде. Основным преимуществом данного способа является отсутствие капилляров, а следовательно и их засорения, приводящего к осложнению процесса, и снижение риска образования на волокнистом материале капель раствора.

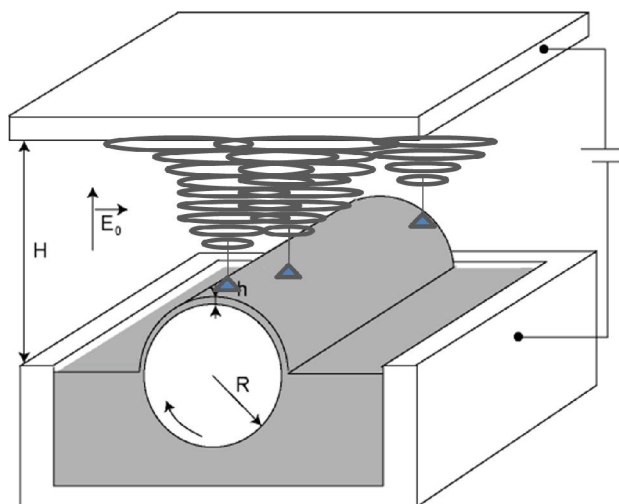


Рисунок 5 – Схематичное изображение установки электроформования нановолокон по технологии «Nanospider™»

Несмотря на сложность понимания и исследования физических и физико-химических процессов электроформования, этот метод отличается аппа-

ратурной простотой, высокой энергетической эффективностью производства нановолокон, широкой универсальностью к перерабатываемым материалам и гибкостью в управлении параметрами процесса, что делает электроформование привлекательным для промышленного производства нановолокнистых материалов [14].

При переработке различных полимеров способом электроформования был выявлен ряд особенностей, отличающих данный метод от традиционного формования из растворов полимеров по сухому способу.

Поскольку получение волокон основано на удалении растворителя из волокна, для переработки растворов методом электроформования используются в основном органические растворители, а также другие легколетучие растворители (например, муравьиная кислота, уксусная кислота и др.) [6, 9]. В связи с этим важной особенностью процесса электроформования является выбор *растворителя*, давление паров которого должно обеспечить достаточно быстрое испарение растворителя и тем самым отверждение волокон и максимальное вытягивание волокон до нанометрового размера, пока полимерная система находится в вязкотекучем состоянии. Из литературных данных известно, что при нормальных условиях предпочтительным является диапазон температур кипения растворителя от 50 до 120°C и относительной упругости насыщенного пара от 0,02 до 0,2 [9]. Однако применение специальных технологических приёмов (например, обдув капилляра парами растворителя) позволяет существенно расширить указанные диапазоны.

Для переработки некоторых полимеров или смесей полимеров методом электроформования используют и смеси растворителей. Вообще выбор растворителя или смеси растворителей для электроформования представляет большую сложность, так как в зависимости от характера растворителя мало-предсказуемым образом могут изменяться параметры формовочного раствора: вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность, диэлектрическая проницаемость. Поэтому наиболее часто при электроформовании применяется однокомпонентный растворитель. При формовании волокон из рас-

творов поливинилового спирта основным используемым растворителем является вода, при переработке поликапроамида – муравьиная кислота и т. д. (таблица 1). В случае электроформования из растворов хитозана волокнообразование преобладает над процессом каплеобразованием только при концентрации растворителя – уксусной кислоты – более 70 % [15].

Таблица 1 – Основные растворители, применяемые в электроформовании

Типы растворителей	Электропроводность, См/м	Коэффициент поверхностного натяжения, Н/м	Полимеры	Ссылки
1	2	3	4	5
Ацетон	$5,8 \cdot 10^{-8}$	0,023	Перхлорвиниловая смола, пироксилин, поливинилацетат, ПВДФ, поликапролактон, полисульфон	
Вода	10^{-4}	0,072	Декстран, ПВС, полиакриловая кислота, ПЭО	[16–19]
Диметилацетамид		0,052	ПВДФ, полисульфон, политрифторстирол	[20]
Диметилсульфоксид		0,043	Декстран, ПВДФ, политрифторстирол	[21]
Диметилформамид	$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,036	АБС, декстран, перхлорвиниловая смола, ПАН, полиалкилметакрилат, полиарилид, ПВДФ, поливинилпирролидон, ПВС, ПВХ, поликапролактон, поликарбонат, полиметилметакрилат, полистирол, политрифторстирол, полиуретан, ПЭО	[22, 23]
Дихлорметан		0,028	Поливинилпирролидон, поликапролактон, полилактид, полиэтилентерефталат	[24]
Дихлорэтан	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,024	Перхлорвиниловая смола, полиарилат, поливинилбутираль, полиметилметакрилат, полистирол, политрифторстирол, ПЭО	
Метанол	$1.5 \cdot 10^{-9}$	0,023	Поливинилацетат, поликапролактон	
Метилэтилкетон			ПВДФ, полистирол	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Муравьиная кислота		0,038	Поликапроамид, шёлк	[25]
Тетрагидрофуран		0,024	АБС, ПВДФ, ПВХ, поликапролактон, поликарбонат, полистирол, полиуретан, этилцианоэтилцеллюлоза	[26]
Толуол	$1,4 \cdot 10^{-14}$	0,029	Полиалкилметакрилат, полистирол	
Уксусная кислота			Хитозан	[15, 27]
Хлороформ	$<1 \cdot 10^{-10}$	0,027	Полиарилат, поликапролактон, полилактид, полистирол, полифосфазен	[28]
Этанол	$1,35 \cdot 10^{-9}$	0,022	Перхлорвиниловая смола, поливинилбутираль, поливинилпирролидон, политрифторстирол, ПЭО	[29]
Этилацетат	$3 \cdot 10^{-9}$	0,024	Ацетобутират, перхлорвиниловая смола, полилактид, полистирол	[28, 30]
Этилендиамин		0,042	Целлюлоза	

Принципиально важным параметром при электроформовании является величина *электрического напряжения*, которое должно соответствовать характеристикам формовочного раствора полимера, чтобы обеспечить формирование струи и стабильность формования. Обычно рабочее напряжение находится в пределах 10–60 кВ и существенно влияет на диаметр получаемых ультратонких волокон:

$$D = k_3 U^{-y},$$

где U – напряжение, кВ; $y=0,1-2,5$ [6].

Для большинства формовочных растворов полимеров при постоянных свойствах растворов и значениях межэлектродного расстояния характерно увеличение диаметра волокна с уменьшением электрического напряжения. Слишком же высокое напряжение может привести к появлению утолщений и неравномерностей в волокнах, а также к более интенсивному испарению растворителя, что в свою очередь может привести к образованию полимерной

плёнки на поверхности раствора и спровоцировать неустойчивость жидкой струи. Для различных полимеров степень влияния величины приложенного электрического напряжения различна. В частности для растворов хитозана с ММ 200000 в 70 %-ой уксусной кислоте с добавкой этилового спирта отмечается, что при увеличении напряжения от 20 до 40 кВ (в случае капиллярного способа электроформования) наблюдается уменьшение среднего диаметра волокон и сужение интервала вариации диаметра при переработке формовочных растворов различных концентраций [31].

Расстояние между капилляром и осадительным электродом должно быть таким, чтобы обеспечить удаление растворителя из формируемой нити и предотвратить электрический пробой [6]. При прочих одинаковых параметрах в большинстве случаев с увеличением расстояния между электродами наблюдается уменьшение среднего диаметра формируемых волокон, но влияние этого параметра менее значимо, чем свойств системы полимер–растворитель.

Важными параметрами, определяющими процесс электроформования, являются вязкость формовочного раствора, которая зависит от молекулярной массы полимера, коэффициент поверхностного натяжения, электропроводность и диэлектрическая проницаемость раствора полимера, гидростатическое давление в капилляре (для капиллярного метода) [9, 32].

С увеличением концентрации формовочного раствора повышается его *вязкость* и производительность процесса. Вязкость раствора полимера должна быть достаточно высокой, чтобы раствор был способен к волокнообразованию, но при этом не препятствовать движению полимера, инициированному электрическим полем. Вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает её устойчивость. Кроме того, вязкость определяет энергетические потери на преодоление сил внутреннего трения и растяжения полимерной жидкости. Необходимо отметить, что при снижении вязкости ниже определённого значения процесс электроформования волокон переходит в процесс электрогидродинамического распыления жидкости [9].

Влияние вязкости раствора на диаметр получаемого волокна выражается зависимостью [6]

$$D = k_1 \eta^x,$$

где η – вязкость, Па·с; $x=0,5-0,7$.

Аналогичные результаты влияния вязкости на диаметр волокон были получены в работе [33], где для всех исследованных растворов полидифениленфталата в различных растворителях с ростом вязкости диаметр волокон возрастал. С помощью программы «Table Curve 3D v 4.0» были построены поверхности, описывающие влияние вязкости раствора полидифениленфталата в смеси циклогексанон–ДМФА и его объёмного расхода на диаметр волокон при постоянных электропроводности и приложенном напряжении.

Молекулярная масса определяет вязкость раствора, способность полимера к растворению, структуру и свойства получаемого волокна, а следовательно прочность получаемых волокнистых материалов. Увеличение ММ приводит к уменьшению числа видимых дефектов и возрастанию упругопрочностных свойств получаемых волокнистых материалов. Ограничение по величине молекулярной массы для полимеров обусловлено вязкостью формовочных растворов. В основном используют полимеры с оптимальной для них молекулярной массой. Для полиакрилонитрила показана возможность переработки в волокно методом электроформования полимера с молекулярной массой на порядок выше, чем для стандартного волокнообразующего ПАН. Получение нановолокон из поливинилового спирта методом электроформования по капиллярному способу осуществляется при использовании полимера с ММ на уровне 5000–50000, при этом вязкость формовочных растворов составляет 0,4–9,4 Па·с [16, 18]. Для получения нановолокон из полилактида применяются растворы полимера с молекулярной массой от 35000 до 230000 в этилацетате и хлороформе с вязкостью от 0,1 до 1,8 Па·с [28].

В тоже время, для некоторых полимеров, например хитозана, в настоящее время широко перерабатываемого методом электроформования, используют различные величины ММ, подбирая оптимальные параметры для

каждого случая [15]. Высказывается предположение, что данные о влиянии молекулярной массы на стабильность процесса электроформования следует рассматривать в совокупности с другими характеристиками полимера (в т. ч. со степенью деацетилирования хитозана). Например, для хитозана с ММ 200000 и степенью деацетилирования 0,82 с повышением концентрации полимера в растворе от 3 до 7 % наблюдается закономерный рост вязкости с 0,25 до 1,8 Па·с [31]. В случае же хитозана с ММ 60000 и степенью деацетилирования 0,95 при 6–10 % вязкость составляет 0,3–1,2 Па·с, тогда как для хитозана с ММ 190000 и степенью деацетилирования 0,86 уже при концентрации 7–8 % вязкость превосходит 10 Па·с [27].

Оптимальные значения вязкости и *поверхностного натяжения* (менее 0,05 Н/м) формовочного раствора обеспечивают образование струи и при этом предотвращают свободное истечение раствора. Чем ниже коэффициент натяжения формовочного раствора, тем устойчивее жидкая струя. В ряде исследований отмечается, что поверхностное натяжение раствора полимера остаётся постоянным независимо от концентрации полимера в растворе [34]. Величина коэффициента поверхностного натяжения определяет и полезные затраты подводимой к процессу электрической энергии.

От *электропроводности* формовочного раствора в большой степени зависит стабильность процесса электроформования. Обычно удельная объёмная электропроводность имеет довольно широкий диапазон от 10^{-6} до 10^{-2} См/м, где верхний предел ограничен порогом возникновения газового разряда со струи, нарушающего её устойчивость. Влияние электропроводности на диаметр волокна описывается формулой

$$D = k_2 \lambda^{-z},$$

где λ – электропроводность, См/м; $z=0,5-0,7$ [6].

Так в работе [33] при исследовании влияния электропроводности формовочного раствора полидифениленфталида в смеси циклогексанона и диметилформамида на диаметр нановолокон показано, что диаметр волокон уменьшается с увеличением электропроводности раствора. Так, если для рас-

творов с проводимостью $1,3 \cdot 10^{-3}$ См/м средний диаметр волокна составляет 700 нм, то при проводимости $4,0 \cdot 10^{-2}$ См/м он составляет 500 нм.

Относительная диэлектрическая проницаемость формовочного раствора обычно мало отличается от таковой для растворителя. Лучшими являются промежуточные значения – от 5 до 30, а в пределе – не более 100. Чем меньше эта величина, тем меньше ослабление электрического поля внутри формируемой жидкой струи и тем быстрее в ней происходит перенос электрических зарядов, но при этом из-за уменьшения полярности молекул растворителя падает степень диссоциации в нём ионогенных веществ и его электропроводность.

Как отмечают многие исследователи, на протекание процесса электроформования оказывают значительное влияние и условия окружающей среды: влажность, температура, скорость воздуха в формовочной камере и атмосферное давление [10].

Для обеспечения необходимых технологических свойств формовочных растворов широко применяются различные *целевые добавки*, влияющие на протекание процесса электроформования и обеспечивающие необходимые технологические свойства растворов полимеров, например, вязкость, электропроводность и др. [21, 35]. Влияние их на вязкость системы неоднозначное: одни существенно снижают, другие – резко повышают вязкость формовочных растворов. Согласно [9], в растворах относительно жесткоцепных полимеров – диацетата целлюлозы, полистирола, перхлорвиниловой смолы, полиметилметакрилата, ПАН и политрифторстирола – используемые для регулирования электропроводности ионогенные добавки (хлорид лития, роданид аммония, хлорное железо и др.) в разной степени уменьшали их вязкость. Тоже относится и к растворам более гибкоцепных полимеров. В работе [36] показано, что добавление хлорида цинка в 7 %-ый раствор ПАН в ДМФА в количестве 5–15 % приводит к незначительному росту вязкости от 0,26 Па·с до 0,34 Па·с.

В [27] введение 10–50 % этанола в 3 %-ый формовочный раствор хитозана с ММ 60000 в уксусной кислоте приводит к снижению электропроводности растворов с 0,55 до 0,15 См/м и поверхностного натяжения с 50 до 35 мН/м. Однако данные растворы не удалось переработать методом электроформования в нановолокнистый материал.

Возможность регулирования реологических свойств формовочных растворов поливинилового спирта при введении дополнительных компонентов рассматривается в работе [37]. В данной публикации отмечается, что введение поливинилпирролидона в количестве 0,42 % не только уменьшает эффективную вязкость формовочного раствора в 13 раз с 0,13 Па·с до 0,01 Па·с, но и способствует протеканию процесса электроформования – напряжение начала формования снижается с 70 до 40 кВ. А введение хлоргексидина биглюконата в количестве 0,05–0,1 % в раствор ПВС с добавкой поливинилпирролидона приводит к структурированию раствора и повышению его эффективной вязкости до 0,04 Па·с. Также показано, что добавки в раствор ПВС небольших количеств поливинилпирролидона и хлоргексидина биглюконата практически не сказываются на электропроводности раствора, которая равна порядка 0,14 См/м. В работе [38] на основании экспериментально найденных значений вязкости формовочных растворов в ДМСО фторопласта и хлорированного поливинилхлорида и их смесей в различном соотношении и расчётных характеристик их вязкостей показано взаимное влияние компонентов раствора. Отмечается, что решающее влияние на вязкостные характеристики разбавленных растворов оказывает добавка более высоковязкого фторсодержащего компонента.

В литературе описывается введение добавок в виде наночастиц металлов [4] или их соединений [35, 36, 39] в нановолокна, из которых в результате дальнейшей высокотемпературной обработки могут быть получены керамические нановолокна [40] или углеродные, если карбонизации и графитизации подвергался органический полимер [16, 41].

Метод электроформования позволяет перерабатывать в нановолокна и растворы неволокнуобразующих полимеров, в частности Eudragit E биомедицинского назначения, представляющий собой сополимер метил(бутил)метакрилата и диметиламиноэтилметакрилата. Для Eudragit E уровень вязкости, обеспечивающий стабильный процесс электроформования, достигается в интервале концентраций 15–30 % [42]. В работе [43] исследована возможность переработки формовочных растворов Eudragit E с ММ 150000 в бинарном растворителе этанол–хлороформ методами капиллярного и бесфильтрного электроформования. Показано, что вязкость раствора слабо зависит от концентрации полимера вплоть до 20 %, а электропроводность спиртовых растворов практически не изменяется при введении полимера и приобретает экстремальный характер при увеличении доли хлороформа. Кроме того, с повышением концентрации формовочного раствора Eudragit с 17 до 30 % происходит монотонное увеличение среднего диаметра волокон с 600 до 2000 нм. Наряду с этим показана возможность формования ультратонких волокон из водных растворов уксусной кислоты и смешанных водных растворов уксусной кислоты и этанола. Введение этанола позволило снизить электропроводность раствора Eudragit E до оптимального значения 0,3 См/м и диаметр волокон в 2–4 раза по сравнению с использованием в качестве растворителя Eudragit E хлороформа и в 1,5 раза – водного раствора уксусной кислоты [44].

Особенности получения ультратонких полиакрилонитрильных волокон. Большое количество литературы посвящено получению методом капиллярного электроформования бездефектных цилиндрических ПАН волокон для различных областей применения. Это связано с тем, что незначительные изменения в параметрах формовочного раствора и процесса электроформования приводят к существенным изменениям в морфологии получаемых волокон и волокнистых материалов. В основном исследователями рассматривается влияние на процесс электроформования концентрации по-

лимера, его вязкости и электропроводности, величины приложенного электрического напряжения, расстояния между электродами, скорости подачи раствора.

Для переработки в нановолокна методом электроформования применяют как гомополимер ПАН, так и сополимеры акрилонитрила с метилметакрилатом, акриловой кислотой и др. Для получения формовочных растворов ПАН используют в основном сильнополярные апротонные растворители с высокой температурой кипения, чаще всего диметилформамид [45].

Путём электроформования, как следует из литературных данных, перерабатывается ПАН с молекулярной массой выше, чем в классических способах формования. Так, если по коагуляционному способу перерабатывается полиакрилонитрил с ММ на уровне 40000–60000, то для приготовления формовочных растворов ПАН в электроформовании можно применять полимер с ММ даже свыше 150000 [35, 46], переработка которого по классическому способу представляет большие сложности. В виду возрастания прочностных свойств волокон при увеличении ММ полимера для получения прекурсоров углеродных волокон рекомендуется применять ПАН с ММ на уровне 100000–160000. В [47] рассмотрено влияние молекулярной массы ПАН на диаметр и механические свойства полученных нановолокнистых материалов. Показано, что при увеличении молекулярной массы ПАН от 280000 до 700000 средний диаметр нановолокна возрастает от 200 до 1100 нм.

Межэлектродное расстояние, электропроводность формовочных растворов, а также приложенное напряжение ПАН не оказывают заметного влияния на диаметр и морфологию получаемых нановолокон. Как показано в ряде работ, наибольшее влияние на волокнообразующую способность формовочных растворов ПАН и протекание процесса электроформования оказывает вязкость растворов (рисунок 6 и 7).

Волокна с дефектами в виде шариков получают при переработке низковязких растворов ПАН в условиях низкого напряжения. Как показано в [48] образование дефектов на нановолокнах наблюдалось и в случае перера-

ботки более концентрированного формовочного раствора при том же уровне приложенного напряжения.



Рисунок 6 – Зависимость среднего диаметра ПАИ нановолокон и вязкости формовочного раствора от его концентрации

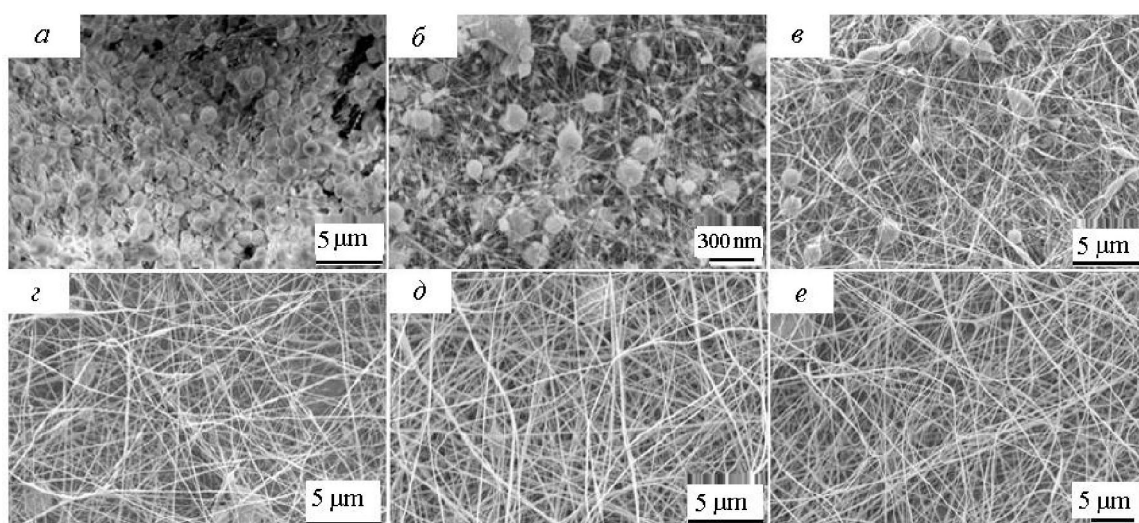


Рисунок 7 – Микрофотографии ПАИ нановолокон, полученных электроформованием из раствора в диметилформамиде с концентрацией: а – 2, б – 3, в – 4, г – 5, д – 6 и е – 7 % [11]

Степень влияния на диаметр ПАН нановолокон концентрации формовочного раствора и величины приложенного напряжения в [48] характеризовали среднеквадратичным отклонением величины диаметра, полученные значения которого показали, что средний диаметр волокна *квадратично возрастает* с ростом вязкости. В тоже время в [49] показано, что диаметр ПАН нановолокон *линейно зависит* от концентрации формовочного раствора, а вязкость раствора аллометрически связана с его концентрацией

$$\eta \propto C^6.$$

Встречаются данные, что показатель степени в уравнении зависимости концентрации раствора и диаметра волокна составляет 0,3, 0,5 и 3. Различия в отношениях между диаметром волокна и концентрацией раствора могут быть связаны с расщеплением волокна или воздействием изгибной неустойчивости. В работе [48] влияние этих процессов не было выявлено.

В литературе встречается противоречивая информация касемо влияния величины напряжения, подаваемого к формовочному раствору ПАН. Интересные данные приводятся в работе [47], где зависимость величины среднего диаметра волокна от приложенного напряжения имеет экстремальный характер для растворов ПАН с молекулярной массой 370000 и 400000. Высказано предположение о связи аномального поведения этих растворов с тем, что на начальном этапе вследствие высокоэластической деформации и ориентационного эффекта затрудняется деление жидкой струи, приводя к увеличению диаметра волокон. Но в дальнейшем в результате разрушения макромолекулярной сетки и уменьшения продольной вязкости процесс расщепления жидкой струи стабилизируется, подтверждением чему служит уменьшение диапазона варьирования диаметра нановолокон. В ряде случаев неопределённость влияния приложенного напряжения на диаметр ПАН волокна объясняется различиями в условиях проведения экспериментов [50].

С целью получения высокоориентированных ПАН нановолокон применяются различные технические приёмы, такие как вращающийся дисковый или барабанный приёмный электрод, параллельный электрод и др.

В [46] рассматривается метод приложения дополнительных центробежных сил к электростатическому полю с целью оптимизации положения средней линии жидкой струи и конуса Тэйлора, основанный на расчёте реактивного радиуса струи. Модули упругости полученных волокон были рассчитаны с помощью атомно-силовой микроскопии и наноиндентора и составили 6,29 и 4,55 ГПа соответственно. Максимальный фактор ориентации молекул ПАН в нановолокнах, полученных по указанному методу, составил 0,21, а доля кристаллической фазы для одноосно-ориентированных нановолокон 34 %, что определило высокие механические свойства полученных ориентированных ПАН нановолокон.

В [51] для капиллярного способа электроформования из растворов ПАН в ДМФА с вязкостью 2,4 Па·с были рассчитаны степени вытяжки жидкой полимерной струи в конусе Тэйлора и в волокне. Для этого были определены скорость струи, продольный градиент и ускорение по формулам:

$$v(x) = \frac{Q}{\pi R(x)^2};$$

$$grad(v) = \frac{\partial v}{\partial x};$$

$$a = v \times \frac{\partial v}{\partial x},$$

где Q – объёмный расход, $R(x)$ – радиус жидкой нити по продольной координате, $v(x)$ – скорость текущего значения жидкой струи, $grad(v)$ – градиент скорости струи, a – ускорение струи.

Время релаксации макромолекул было рассчитано по формуле Беки

$$\lambda = \frac{12(\eta_0 - \eta_s)M}{\pi^2 cRT},$$

где c – концентрация полимера, M – молекулярная масса полимера, T – температура раствора, η_0 – вязкость раствора, η_s – вязкость растворителя (значением вязкости растворителя для растворов ПАН с высокой ММ при расчёте λ можно пренебречь).

Время релаксации макромолекул для ПАН с ММ 370000–700000 составило 0,005–0,019 с.

Установлено, что наибольшая вытяжка жидкой струи в процессе электроформования происходит в зоне конуса Тейлора, кратность которой со-

ставляет более 220. Степень «довытягивания» волокна не превышает 130, а общая степень вытяжки предельно высока – до 29000.

В работе [52] методом электроформования были получены ПАН нановолокна, содержащие многостенные углеродные нанотрубки. Введение углеродных нанотрубок в количестве 1 % способствовало увеличению прочности при уменьшении разрывного удлинения ПАН нановолокон с УНТ по сравнению с волокнами без добавки. Увеличение же содержания УНТ до 2 % привело к резкому снижению упруго-прочностных показателей материала. Также было показано, что многостенные углеродные нанотрубки приводят к повышению термических свойств ПАН наноматериала и способствуют снижению степени деструкции полимерной матрицы под воздействием ультрафиолетового излучения [53].

1.1.2 Свойства и применение нановолокнистых материалов

Основным показателем, характеризующим свойства нановолокнистых материалов, является величина диаметра. Диапазон диаметров волокон, полученных электроформованием, составляет от нескольких десятков до сотен и нескольких тысяч нанометров. Самые тонкие нановолокна имеют диаметр меньше 10 нм. Это волокна из полилактида [54] и полиамида [55]. Теоретический предел диаметра нановолокна определяется размерами молекулы полимера и составляет около 1,2 нм при условии, что в поперечном сечении волокно содержит порядка семи молекулярных цепей [55]. Диаметры образующихся волокон обычно уменьшаются с понижением концентрации раствора согласно степенной зависимости. В тоже время уменьшение концентрации ниже порогового значения приводит к изменению морфологии волокна – появлению на волокне дефектов в виде шариков (рисунок 8). Основными факторами, влияющими на формирование шариков во время электроформования, как показано в литературе [56, 57], являются вязкость раствора, поверхностное натяжение и плотность результирующего заряда, перенесённого на электроформованную струю. Все эти свойства, как прави-

ло, определяются используемым растворителем. Более высокое поверхностное натяжение приводит к большему числу шарообразных структур, в отличие от вязкости и плотности результирующего заряда, для которых более высокие значения способствуют получению волокна с меньшим количеством дефектов. Проводимость раствора отражает плотность заряда струи и таким образом степень деформации, следовательно увеличение электропроводности способствует уменьшению толщины волокна. Поверхностное натяжение также влияет на распределение волокон по диаметру. Толщина волокон может быть уменьшена добавлением поверхностно-активного вещества к раствору. Добавление поверхностно-активного вещества или соли к раствору является одним из способов повышения плотности результирующего заряда и таким образом сокращения образования шариков.

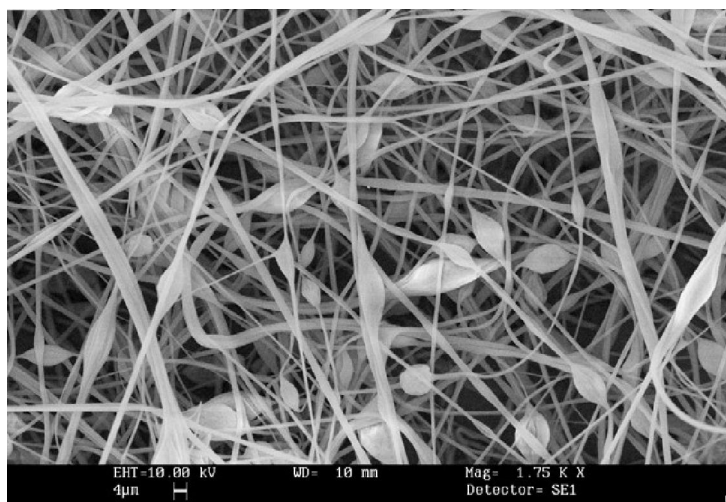


Рисунок 8 – Волокна из полистирола с дефектами в виде шариков

По сравнению со свойствами раствора напряжение и скорость подачи оказывают меньшее влияние на морфологию волокна. Слишком высокое напряжение может привести к утолщению волокон и появлению неоднородностей. Шарообразование происходит, когда напряжение или слишком низкое или слишком высокое. Морфологические изменения в нановолокнах могут также произойти в результате изменения расстояния между электро-

дами. Обычно увеличение расстояния уменьшает образование дефектов, независимо от концентрации полимера в растворе.

Структура нановолокон, полученных электроформованием, в основном определяется свойствами полимера и параметрами процесса. Показано, что *степень кристалличности* большинства электросформованных нановолокон ниже, чем у плёнок и порошков полимеров. С повышением молекулярной массы полимера степень упорядоченности ориентированных макромолекул повышается, что приводит к увеличению степени кристалличности нановолокон.

Исследование механических свойств индивидуальных волокон затруднено из-за сложности приготовления образца. На них оказывают влияние параметры процесса электроформования и свойства формовочного раствора. Упруго-прочностные свойства волокнистого материала определяются кроме механических характеристик индивидуальных нановолокон и их взаимным расположением. В [28] приведены данные о механических свойствах материала из полилактидных нановолокон. Механическая прочность на разрыв для материала из аморфного полимера с ММ 35000 составляет 2,8 МПа, а разрывное удлинение 70 %. Интересно отметить, что кристаллическая форма полилактида приводит к получению волокнистого материала методом электроформования с более низкой прочностью – всего 0,15 МПа при разрывном удлинении 12 %.

Как правило, волокнистый материал, состоящий из более тонких волокон, будет иметь более высокие значения упруго-прочностных показателей. Более высокие механические свойства нановолокон по сравнению с другими материалами из аналогичного полимера объясняются более высокой степенью ориентации макромолекул [58, 59]. Как видно из рисунка 9, волокно микронного размера имеет выраженные дифракционные пики с углами $2\theta=17^\circ$ и 29° , что обусловлено отражением рентгеновских лучей от кристаллических плоскостей полимера. В случае электросформованного нановолокна дифракционный пик в области $2\theta=29^\circ$ исчезает [60]. В [52] мето-

дом рентгеноструктурного анализа определено, что в электросформованных нановолокнах из высокомолекулярного ПАН существует структурная упорядоченность расположения макромолекул, в то время как в случае растворов низкомолекулярного полимера ориентации макромолекул не происходит.

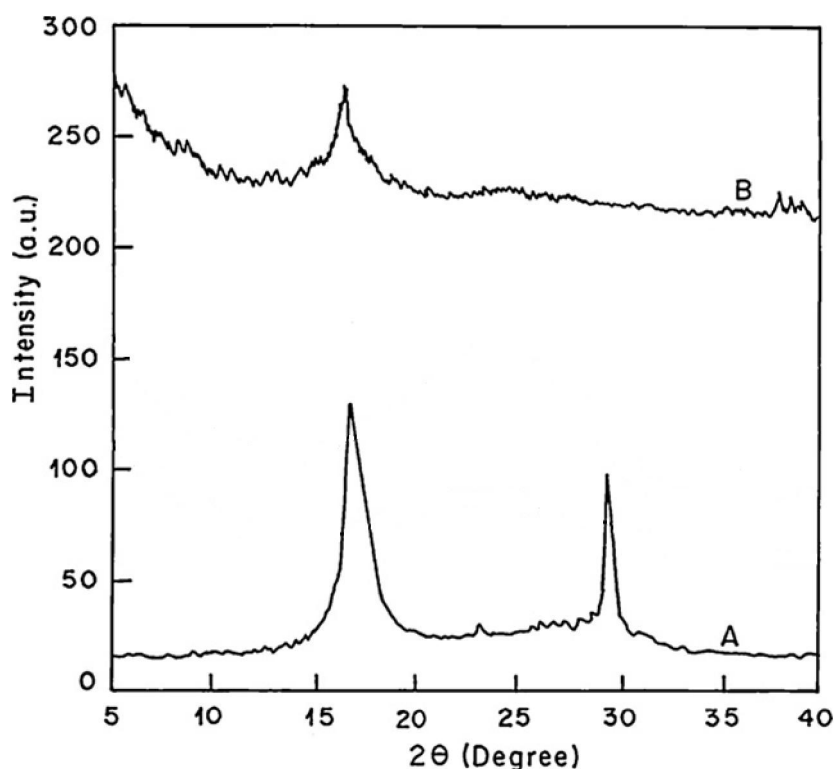


Рисунок 9 – Спектры дифракционного рассеивания рентгеновских лучей полиакрилонитрильных волокон микронного размера (А) и наноразмерного (В)

Вообще способ электроформования предопределяет формирование волокна с низкой пористостью благодаря высокой степени ориентации волокна и его плотности. Точный механизм формирования и ориентации пор на поверхности волокон сложен и, как предполагают, определяется процессом фазового разделения и порообразованием в результате испарения сконденсировавшихся на поверхности волокон капель растворителя, что в большей степени определяется уровнем влажности воздуха в камере формования. При уровне влажности выше определённого порога начинают появляться поры, и их число и размер увеличиваются с повышением влажности.

В целом ряде случаев специально увеличивают пористость волокон, что может быть достигнуто за счёт селективного удаления одного из компонентов полимерной смеси после формования. Так поры, сформированные на поверхности волокна, могут участвовать в улавливания наночастиц, в удержании ферментов и увеличивают удельную поверхность волокнистого материала, используемого в качестве фильтров, адсорбентов и т. п. [61–63].

Нановолокнистые нетканые материалы характеризуются широким спектром уникальных свойств, которые в основном определяются свойствами собственно нановолокон. Это такие свойства как очень высокая площадь поверхности волокон на единицу массы, высокая пористость волокнистого материала, регулируемые размер пор и поверхностные свойства, а также такие свойства волокнистого материала как тонкость слоя, высокая проницаемость, небольшая масса, способность удерживать электростатические заряды и экономичность издержек производства, по сравнению с другими материалами [64].

Обычно волокнистые наноматериалы, полученные электрорформованием, представляют собой нетканое полотно, состоящее из относительно прямых, беспорядочно направленных волокон. Наряду с этим встречаются также и перекрученные пучки нановолокон. Расстояние между отдельными волокнами, как правило, составляет от 10 нм до 25 мкм.

Ряд исследований показал, что подобрать расстояние между волокнами, воздухопроницаемость и пропускающую способность можно накладывая слой электросформованного материала на подложку [10]. В большинстве случаев нановолокнистые материалы используются на субстрате, который обеспечивает механические свойства, в то время как нановолокнистый слой является непосредственно фильтром. В этом случае толщина слоя нановолокон составляет обычно 0,5–2 мм. Для получения более толстого фильтрующего слоя применяют наложение друг на друга нескольких тонких слоёв наноматериала [65]. В качестве волокнообразующих полимеров при получении фильтрующих материалов наибольшее распространение по-

лучили перхлорвинил, полистирол, фторопласт, полисульфон, полиамид и др. [6, 65].

Объектом обязательного технологического контроля являются пористость и поверхностная плотность волокнистого слоя. В зависимости от диаметра нановолокон и содержания в них остаточного растворителя пористость материала составляет 0,9–0,98, а поверхностная плотность большинства материалов равна 20–60 г/м² [6].

Метод электроформования позволяет получать волокна, имеющие поверхностный электрический заряд, близкий к предельному по условиям искрового пробоя. Накопление и поляризация заряда происходит в результате искровых газовых разрядов с формирующегося материала на осадительный электрод. Очевидно, способности к возбуждению и сохранению заряда связаны с материалом полимера, используемым для электроформования. Время сохранения заряда у ряда материалов, особенно у обладающих низкой электропроводностью, составляет несколько лет. Наличие заряда обеспечивает нановолокнистым материалам и их аналогам уникальные фильтрующие и конструкционные свойства [65].

Управление параметрами электроформования позволяет получать наноматериалы с различными характеристиками. В электроформовании морфология волокна для системы полимер–растворитель зависит от параметров процесса: свойств раствора (вязкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость и поверхностное натяжение), условий процесса (скорости подачи, приложенного напряжения и т. д.) и окружающих условий.

Нановолокнистые материалы, полученные методом электроформования, нашли широкое применение в таких важных технологических областях как биомедицина, фармакология, сенсоры, катализ, фильтрация воздуха и воды, композиты, керамика, электроника и фотоника (стекловолоконная оптика).

Первое и наиболее широкое использование волокнистых материалов – это сверхтонкая *фильтрация*. Впервые высокоэффективные фильтрующие

материалы и такие изделия, как лёгкие респираторы, фильтры сверхтонкой очистки от радиоактивных и химически токсичных аэрозолей, работающие в агрессивных средах, средства контроля аэрозолей (аналитические фильтры и ленты) и др. были разработаны под руководством И. В. Петрянова-Соколова и получили название фильтров Петрянова [65].

Фильтрующие свойства нановолокнистых материалов определяют их способность удерживать аэрозольные или гидрозольные частицы из проходящего через материал потока жидкости или газа и включают в себя эффективность улавливания частиц и гидродинамическое сопротивление материала потоку. Способность волокнистого слоя к улавливанию аэрозольных или гидрозольных частиц характеризуется его проницаемостью K [66]

$$K = N/N_0 = c/c_0,$$

где N_0 (c_0), N (c) – число частиц (их концентрация) в фильтруемой среде до и после фильтра соответственно.

Частицы загрязнений улавливаются нановолокнистыми фильтрами с помощью таких основных механизмов как физическое задерживание, инерционное сдавливание, диффузия, гравитационное осаждение и электростатическое притяжение. Вид доминирующего механизма зависит от размера частиц и наличия электрического заряда на них. Так, нановолокнистые фильтры эффективны при улавливании частиц атмосферного аэрозоля (диаметр частиц от 100 нм до 2,5 мкм), вирусов (10–200 нм), бактерий (от сотен нм до десятков мкм) и пыльцы (от десятков до сотен мкм) [67, 68].

В области *медицины* большинство исследований подтверждает, что электросформованные нановолокнистые структуры подобны межклеточной матрице естественных тканей, обладают широким диапазоном распределения пор по диаметрам, высокой степенью пористости и механическими свойствами, и поэтому могут использоваться как основа для крепления и роста клеток (рисунок 10) [69]. Например, исследована возможность применения нановолокон из сополимера полилактида и капролактона, а также из полиэтилентерефталата как основы для кровеносных сосудов и сердечно-

сосудистых тканей. В [70] исследовано влияние диаметра волокна, ориентации и других параметров на пролиферацию клеток. Из полилактида с эластином были получены материалы, подобные тканям человеческой фибробластовой связки, и подходящие для изготовления кровеносных сосудов и нервов в виду их высоких механических свойств [71].

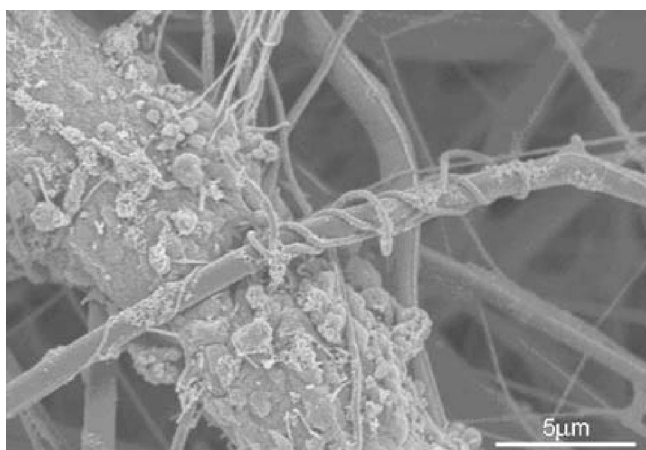


Рисунок 10 – Микроскопическое изображение человеческого фибробласта, расположенного вокруг электросформованного нановолокна

Нановолокнистые материалы могут использоваться в производстве раневых повязок, так как обладают высокой площадью удельной поверхности, что в сочетании с антибактериальными свойствами и способностью доставлять лекарственные вещества (в т. ч. антибиотики) даёт хорошие результаты в лечении ран. Нановолокнистые повязки (в частности из фибриногена) останавливают кровотечение (активизируют гомеостаз), имеют хорошую поглотительную способность, проницаемость для кислорода и паров воды, прилегаемость, а также позволяют проводить лечение без травмирования тканей [72]. Нановолокнистое раневое покрытие также способно ингибировать проникновение микроорганизмов извне. Опубликованные гистологические исследования показали, что при использовании нановолокнистого покрытия, полученного электроформованием, уровень эпителизации (развития эпителия на повреждённой поверхности) увеличивается, а образование рубцов на коже сокращается.

Исследована возможность получения *каталитических систем* в виде углеродных нановолокон, содержащих наночастицы палладия, путём электроформования нановолокон из растворов полимера с добавками и последующей их карбонизацией [73].

Электросформованные наноструктуры перспективны для использования в качестве разнообразных *распознающих устройств*, поскольку они могут предоставить высокую чувствительность и время реагирования. Эти датчики могут найти применение в медицинской диагностике, экологическом и производственном анализе и др. [74–76]. В качестве сенсоров применяются токопроводящие электроактивные полимеры из-за их способности обратимо окисляться или понижать приложенное электрическое напряжение. К наиболее распространённым проводящим электроактивным полимерам относятся полипиррол, полианилин и политиофен, которые характеризуются электронной проводимостью до 10^4 См. Датчики резистивного типа получают из беспримесных или активированных добавками полианилиновых нановолокон, которые показывают лучшие результаты, чем обычный полианилин при действии паров кислот или оснований [77]. Поливинилпирролидоновые нановолокна, содержащие фермент уреазу, используются в качестве биодатчика мочевины, а нановолокна, покрытые оксидами металлов (TiO_2 , MoO_3) – для обнаружения ядовитых газов. На основе нановолокна разработаны молекулярные маркеры, обладающие избирательной способностью определения молекул [75, 78].

Электросформованные нановолокна с электрической и электрооптической активностью (например, из полианилина) имеют высокий потенциал для применения в *электронных наноразмерных и оптоэлектронных устройствах*, таких как нанопровода, фото-клетки и т. д. [79].

В литературе встречается информация о разработке сеток из углеродных нановолокон из окисленного и активированного паром полиакрилонитрила для использования в качестве электрода в *суперконденсаторах* [80], и

поливинилиденфторидных нановолокон для использования в качестве сепаратора или электролита в батареях [81].

Нановолокнистые материалы нашли применение и в области производства *защитной одежды*. Например, наноматериалы из сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты и из многослойных силикатных нанокомпозитов обладают хорошей термической устойчивостью, снижают воспламеняемость и способны к самопогашению [82].

В области получения *композиционных материалов* применение в качестве наполнителя нановолокон вместо обычных волокон значительно увеличивает прочность композитов за счёт большой величины отношения поверхности к объёму, т. е. из-за более сильного взаимодействия между волокнами и матрицей [83]. Механические упруго-прочностные показатели композиционного материала по сравнению с исходным полимером увеличиваются на 20–40 %. Кроме того, такие композиты сохраняют оптическую прозрачность, что связано с маленьким диаметром нановолокон.

Таким образом, проведённый анализ научно-технической литературы в области получения, свойств и применения нового ассортимента волокон – нановолокнистых материалов, полученных методом электроформования, свидетельствует о перспективности их развития. Однако, несмотря на проведение обширных исследований в области электроформования волокон, некоторые аспекты теории и технологии электроформования требуют дополнительных исследований особенно с появлением нового технического оснащения этого процесса и расширения спектра полимерных систем для получения нановолокон.

1.2 Общие закономерности термохимических превращений полиакрилонитрильных волокон

Исследование термохимических превращений ПАН нановолокнистого материала, предусмотренное в диссертационной работе, предопределяет необходимость анализа литературы по этому вопросу.

В настоящее время результаты фундаментальных исследований химических, физико-химических и физических процессов в области получения и структурообразования углеродных волокон обобщены в классических монографиях А. А. Конкина и В. Я. Варшавского [84–87], и им посвящена обширная литература в виде научных статей. В связи с этим в данном разделе сделан акцент на рассмотрение только некоторых особенностей процессов получения углеродных волокон на основе ПАН прекурсоров.

Огромное число публикаций (приводим только ряд [88–100] за последний год) свидетельствует о сохранении перспективности углеволокнистых материалов.

Процесс получения УВМ из ПАН волокон включает текстильную подготовку материала, окисление, высокотемпературную обработку (карбонизация и графитация), а в случае получения сорбционно-активных УВМ – стадию активации углеродного волокна.

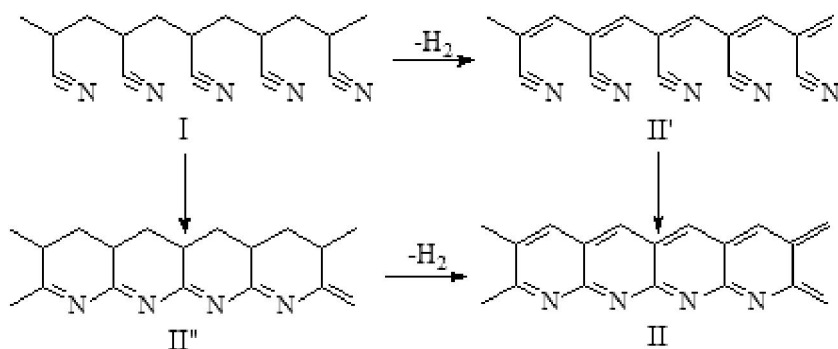
Окисление – важнейшая стадия технологического процесса получения УВ. Предварительное окисление облегчает дегидрирование полимера и, что особенно важно, создаёт условия для образования предструктуры, обеспечивающей создание оптимальной структуры углерода и приобретение УВ ценных механических свойств.

Одно из существенных преимуществ ПАН волокон как исходного сырья по сравнению с другими волокнами состоит в том, что образование на стадии окисления лестничного полимера обуславливает повышение температуры стеклования и термостойкости промежуточных продуктов, сохранение ориентации и структуры волокна. Промежуточные соединения играют роль матрицы и способствуют формированию структуры углеродного волокна. По

указанным причинам повышается выход углерода, достигается получение УВ более совершенной структуры с повышенными механическими свойствами и упрощается технологический процесс [101].

В соответствии с наиболее распространённой схемой превращения ПАН в углеродные структуры, на начальной стадии, в результате надмолекулярных реакций дегидрирования и циклизации формируются структуры нафтиридинового ряда, которые затем конденсируются с выделением HCN и азота в плоские углеродные молекулы, близкие по своему строению базисным плоскостям в структуре графита.

Как показано на нижеприведённой схеме, процесс идёт либо через образование полиеннитрильных звеньев (II'), либо путём циклизации по нитрильным группам с образованием гидронафтиридиновых структур (II''). На основании результатов, полученных различными авторами, сделан вывод о том, что процесс образования полиеновых участков начинается при более мягких условиях термообработки, чем циклизация, но затем оба процесса протекают параллельно.



Проведение термолиза ПАН волокна в среде, содержащей кислород, заметно увеличивает выход твёрдого остатка при высоких температурах. Такой результат объясняется некоторым подавлением деструктивных процессов, прежде всего вследствие ускорения внутри- и межмолекулярных реакций дегидрирования, что подтверждается образованием заметных количеств воды уже на начальных стадиях процесса.

Образование полисопряжённых структур при окислении ПАН волокон характеризуется возникновением участков таких структур сравнительно не-

большой длины, которые разделены непрореагировавшими звеньями и включают 4–5 (по другим даны – до 15) звеньев цепи.

В случае термолиза ПАН волокна нарастание плотности наблюдается практически с самого начала процесса и свидетельствует о преобладании реакций конденсации над реакциями деструкции. Согласно данным, приведённым в [102], плотность кондиционно окисленного ПАН волокна составляет 1386 кг/м^3 при плотности обычного волокна 1186 кг/м^3 .

Большое влияние на процессы термохимических превращений полиакрилонитрила, а в конечном итоге на упруго-прочностные свойства и конверсию в углеродное волокно, оказывает химический состав волокнообразующего сополимера акрилонитрила. К активным сомономерам в ПАН относятся итаконовая кислота, наличие которой приводит к ускорению процесса окисления полиакрилонитрила, сопровождающегося полимеризацией нитрильных групп и структурированием полимера. Присутствие в цепи звеньев метилакрилата замедляет химические процессы, повышающие жёсткость полимерной цепи и, видимо, поэтому облегчает процессы его деструкции.

Участие кислорода превращает реакцию термолиза ПАН из гомофазной в гетерофазную и приводит к необходимости учёта соотношения скоростей двух процессов – диффузии кислорода внутрь волокна и его химического взаимодействия с полимером. Соответственно, скорость реакции может лимитироваться диффузией (диффузионный механизм) или собственно кинетикой химического взаимодействия (кинетический механизм). При недостаточной скорости диффузии кислорода и относительно краткой продолжительности процесса внутри волокна образуется недоокисленное ядро, что сопровождается снижением качества углеродного волокна.

Процессы структурообразования при окислении ПАН волокон в большой степени определяются его фибриллярным строением. Наличие фибрилл приобретает особое значение из-за твердофазной природы реакций, протекающих при переходе от структуры ПАН волокна к также фибриллярной структуре углеродного волокна. В этом случае, как и при разложении любых

твёрдых тел, следует учитывать топохимический характер процесса [86, 103].

Последующая термообработка в неокисляющей среде приводит к дальнейшему углублению процессов внутри- и межмолекулярной конденсации в направлении развития полициклических графитоподобных плоскостей.

В процессе высокотемпературной обработки осуществляется переход от органического к углеродному волокну, сопровождающийся сложными химическими и структурными преобразованиями полимера, ароматизацией углерода и формированием структуры УВ. Одновременно происходит изменение физико-химических и механических свойств материала.

Отщепление воды в результате дегидратации происходит при температурах 250–600°C с максимумом около 400°C. Источником СО является реакция декарбоксилирования, протекающая примерно в том же интервале температур. Максимум образования СО сдвинут в область более высоких температур; CH_4 и H_2 выделяются в относительно небольших количествах.

Окисление волокна подавляет выход аммиака. HCN образуется в широком диапазоне температур (300–900°C) с двумя максимума (при 350 и 750°C), причём второй максимум гораздо больше первого. Первый максимум соответствует выделению HCN из незациклизованных участков цепи с образованием двойных связей; второй – является следствием межмолекулярного взаимодействия глубоких продуктов распада и сопровождается возникновением графитоподобных структур. Большой вклад в химические процессы вносят радикальные реакции.

На стадии *карбонизации* наряду с химическими процессами важную роль начинают играть структурные преобразования углерода. Происходит ароматизация углерода, образование систем сопряжённых связей, повышение доли sp^2 -гибридных форм углерода, образование и рост графитовых плоскостей.

Процесс *графитации* проводят при температурах порядка 2000°C. На этой стадии преобладают процессы структурных преобразований карбонизованного углеродного волокна – разрыв межплоскостных связей и параллели-

зация графитоподобных областей. На эти процессы оказывают влияние не только условия проведения графитации, но и предструктура углеродного волокна, полученного на предыдущих стадиях термообработки [100]. Пространственная ориентация графитоподобных плоскостей и образование кристаллической углеродной формы сопровождается уменьшением межплоскостного расстояния. Степень графитации (g) материала оценивается по степени приближения структуры его наиболее упорядоченных участков к структуре монокристалла и выражается зависимостью

$$g=(d_{\max} - d_{002})/(d_{\max} - d_{\min}),$$

где $d_{\max}=0,3425$ нм – межслоевое расстояние, определяемое по рефлексу 002 на рентгеновской дифрактограмме углерода с неграфитовой структурой; $d_{\min}=0,3356$ нм – межслоевое расстояние в монокристалле графита; d_{002} – межслоевое расстояние в исследуемом материале.

Изменение содержания в волокне углерода, в зависимости от температуры происходит немонотонно, что подтверждает наличие ряда конкурирующих параллельных протекающих реакций. Наиболее быстро протекают реакции дегидрирования, а наиболее медленно – деазотирования, на что указывает снижение количества выделяемого азота до температур обработки свыше 2300°C .

Особенно большое влияние на процессы термопревращений оказывает скорость нагрева волокон при высокотемпературной обработке. Так, при низких скоростях нагрева замедляется превращение исходной структуры и, наоборот, ускоряется развитие структуры с системой полисопряжённых связей, что объясняется уменьшением подвижности реагирующих звеньев и автокаталитическим влиянием полисопряжённых структур.

Процессы термохимических превращений ПАН при термообработке характеризуются следующими особенностями: процесс может не сопровождаться деструкцией основной цепи, но уже, начиная с первого этапа – процесса окисления, в полимере образуются полисопряжённые структуры. Формирование последних характерно и термодинамически выгодно для процес-

сов термолиза большинства полимеров из-за возрастания энергии образующихся связей (сумма энергии несопряжённых С–С и С=С связей равна 770–785 кДж/моль, а та же величина в системе полисопряжения составляет 820–880 кДж/моль).

В соответствии с представлениями, рассмотренными в монографии [86], возникновение систем полисопряжения и характерных для них подвижных π -электронов качественно изменяет механизм реакции, переводя их из идущих по случайному механизму в автокаталитические, которые протекают более плавно и характеризуются меньшими значениями экзoeffекта. Образование полисопряжённых структур и делокализованных π -электронов было доказано результатом исследования окисленных ПАН волокон методом ЭПР.

При получении такого ассортимента УВ как углеволоконистые сорбенты после стадии карбонизации проводят так называемый процесс активации УВ с целью повышения удельной поверхности волокна, обеспечивающей увеличение сорбционной ёмкости УВС [104–106]. Для повышения пористости УВ за счёт удаления аморфного углерода в процессе активации используют различные способы обработки углеродного материала водяным паром, углекислым газом. Предложено к инертному газу добавлять кислород ($5 \cdot 10^{-6}$ – $25 \cdot 10^{-5}$ %), окисляющий аморфный углерод. Однако при этом необходимо соблюдать точную дозировку кислорода, так как при его избытке происходит окисление волокна и ухудшение его свойств.

В последние годы большой интерес для получения различных типов углеродных волокон вызывает новый вид прекурсоров – нановолокна на основе ПАН, в том числе модифицированные различными углерод- и металл-содержащими добавками, которые в конечном итоге обеспечивают получение УВ с особыми свойствами [107–113].

В работе [114] при исследовании процесса карбонизации при температурах 700 и 1000°C термоокисленных полиакрилонитрильных волокон (275°C, 120 минут) установлено, что химические процессы, происходящие при высокотемпературной обработке в полиакрилонитрильных нановолок-

нах, аналогичны химическим изменениям в ПАН волокнах микрометрового размера. Показано, что молекулярная масса полимера в области 370000–700000 практически не влияет на термопревращения нановолокнистого материала, а прочность пучка ориентированных карбонизованных ПАН нановолокон увеличивается с ростом ММ полимера. В зависимости от режима карбонизации (скорость подъёма температуры, конечная температура обработки) усадка материала по площади изменялась от 14 до 40 %, увеличение плотности упаковки составило 8–12 %, массовые потери – 24–71 %. При этом отмечается уменьшение среднего диаметра волокна на 4–32 %. Дополнительное проведение процесса активации полученных карбонизованных нановолокнистых материалов водяным паром обеспечивает повышение удельной поверхности от 300 до 1600 м²/г.

В [115] предложено получение высокопористых УВ на основе ПАН, содержащего оксид железа. В результате окисления и термообработки в атмосфере азота при 1000°С такого материала в полимере формируется высокопористая структура УВ с величиной удельной поверхности 310, 420 и 550 м²/г при содержании в ПАН 1, 2 и 3 % оксида железа соответственно.

Интересные данные приведены в [116], где авторы указывают на возможность существенного (в 4 раза) повышения прочности УВ за счёт модификации ПАН нановолокон карбидом титана. При этом отмечают, что пропорционально содержанию титана увеличивается модуль упругости.

В тоже время, как показано в [117], добавление хлорида цинка в полиакрилонитрил приводит к ингибированию реакции циклизации нановолокон, полученных методом электроформования.

Проведённый анализ литературы о закономерностях получения УВ на основе ПАН волокон свидетельствует о сложности физико-химических процессов, протекающих в полимере при высокотемпературной обработке, из чего следует необходимость проведения дополнительных исследований при переходе на использование новых прекурсоров, что собственно предусмотрено в данной диссертационной работе.

2 Методическая часть

2.1 Объекты исследования

1. Жгутик полиакрилонитрильный для специальных целей – ТУ 2272-001-82666421-2009 с изм. 1.
2. Волокно полиакрилонитрильное синтетическое нитрон Н-1 – ТУ 2272-003-82666421-2009.
3. Диметилсульфоксид – ТУ 2635-114-44493179-08, х. ч. (содержание основного вещества не менее 99,5 %).
4. Диметилформамид – ГОСТ 20289-74, ч. (содержание основного вещества не менее 99,7 %).
5. Диметилацетамид – СТП ТУ КОМП 2-212-10, о. с. ч. (содержание основного вещества не менее 99,9 %).
6. Гидроксид натрия – ГОСТ 4328-77, х. ч.
7. Тиосульфат натрия – ГОСТ 27068-76, ч.
8. Йодид калия – ГОСТ 4232-74, х. ч.
9. Йод – ГОСТ 4159-79, ч.
10. Нитрат серебра – ГОСТ 1277-75, х. ч.

Таблица 2 – Характеристики апротонных растворителей

Показатели \ Растворитель	ДМСО	ДМФА	ДМАА
1	2	3	4
Формула	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Молекулярная масса	78,13	73,09	87,12
Плотность, г/см ³	1,095–1,105	0,947–0,949	0,940–0,944
Температура кипения, °С	189	152,5–154	164–167
Температура плавления, °С	18,5	-61	-20
Давление паров, кПа	0,059	0,35	0,33
Относительная плотность смеси пар/воздух (воздух=1)	2,7	2,5	1,01
Температура вспышки, °С	89	59	77
Температура самовоспламенения, °С	300–302	420	490

1	2	3	4
Концентрационный предел воспламенения, % по объёму	2,6–42,0	2,2–15,2	2,0–11,5
Вязкость, мПа·с	1,193	0,802	0,920
Коэффициент поверхностного натяжения, Н/м	0,043	0,036	0,052

2.2 Методы проведения эксперимента

Приготовление формовочных растворов

При исследовании процесса электроформования ПАН волокон использовали волокнообразующий сополимер акрилонитрила, содержащий в качестве сомономеров итаконовую кислоту и метилметакрилат. В дальнейшем волокнообразующий сополимер акрилонитрила именовали полиакрилонитрилом, исходя из принятой номенклатуры названия волокна. Для формования использовали формовочные растворы различной концентрации в апротонных растворителях – диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде.

Растворение ПАН в растворителе проводили при нагревании в трёхгорлой круглодонной колбе объёмом 250 см³, снабжённой механической мешалкой и обратным холодильником. Получение формовочного раствора проводили в две стадии. Первую стадию – суспендирование и набухание ПАН осуществляли при комнатной температуре в течение 30–40 мин. Окончание набухания определяли по полному смачиванию полимера растворителем. Вторую стадию – процесс растворения – проводили при непрерывном перемешивании при температуре 80°C в течение 2–5 часов. По окончании полного растворения полимера формовочный раствор фильтровали через металлические сетки при помощи фильтр-шприца, после чего раствор обезвоздушивали в статических условиях в течение 24 часов.

Для введение добавки нитрата серебра в раствор полимера необходимое количество соли предварительно растворяли в небольшом количестве

апротонного растворителя, после чего вносили его в формовочный раствор полимера и дополнительно перемешивали.

Определение реологических характеристик формовочных растворов на ротационном вискозиметре «Rheotest-2.1»

Вязкость формовочных растворов определяли на ротационном вискозиметре «Rheotest-2.1» (фирма MLW, Германия), схема которого приведена на рисунке 11, в ячейке цилиндр-цилиндр при заданной температуре.

Ротационный вискозиметр «Rheotest-2.1» состоит из двух основных узлов: из вискозиметра (1) и блока измерений (2). Включение прибора производят нажатием кнопки (16).

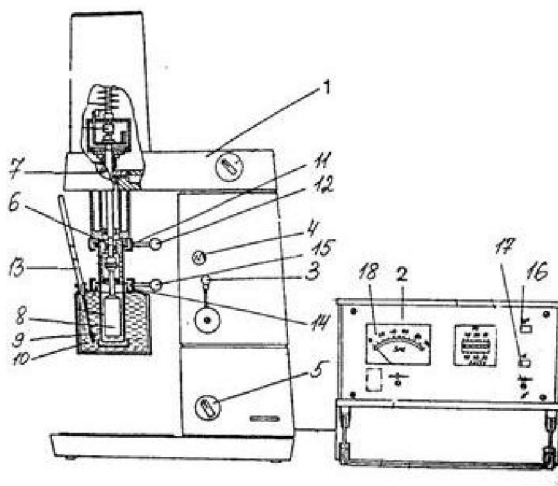


Рисунок 11 – Схема прибора «Rheotest-2.1»:

1 – вискозиметр; 2 – блок измерений; 3 – рычаг переключения коробки передач; 4 – шкала числа оборотов; 5 – переключатель числа оборотов; 6 – измерительный вал; 7 – переключатель диапазона (I – II); 8 – внутренний цилиндр; 9 – внешний цилиндр; 10 – термостатирующая баня; 11, 14 – натяжное кольцо; 12, 15 – натяжной рычаг; 13 – термометр; 16 – выключатель двигателя; 17 – выключатель измерительного механизма; 18 – индикаторный прибор

Далее закрепляют внутренний цилиндр (8) на валу прибора (6) до щелчка, а во внешний цилиндр ячейки (9) заливают исследуемый раствор, количество которого определяется выбранным цилиндром. Для цилиндра S1 навеска раствора составляет 20 г. После этого его фиксируют с помощью закрепляющего устройства (11, 12) поворотом последнего по часовой стрелке. Аналогич-

ным способом, используя кольцо (14) и рычаг (15), закрепляют термостатирующую рубашку (10) и проверяют подачу в неё воды и работу термостата.

После термостатирования ячейки в течение 15 минут приступают к замерам показаний прибора (18), переходя последовательно от положения рычага (3) 1, 2 (низкие скорости вращения внутри цилиндра) к 11, 12 (высокие скорости). При вращении внутреннего цилиндра, связанного с приводом, происходит его торможение в результате взаимодействия с полимерной системой, которое воспринимается измерительной моментной пружиной, деформирующейся так, что момент упругости пружины уравнивает момент сопротивления сдвигу. Показания прибора α снимают после 1–2 минут работы прибора при данной скорости, нажимая кнопку (17) и дождавшись установившегося отклонения стрелки. Измерение вязкости при каждом положении переключения скоростей и соответствующей скорости сдвига выполняли не менее трёх раз, включая и выключая привод. Вязкость исследуемого раствора измеряли на всех уровнях напряжений сдвига (положениях переключателя скоростей при заданной температуре). При зашкаливании стрелки в режиме I переходят в режим работы II, при этом показания α умножают на 10. Результатом для расчёта является среднее значение из двух-трёх последовательных показаний. Полученные значения α вносят в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты реологических исследований 12 % раствора полиакрилонитрила в ДМАА

№ п/п	α , дел	σ , Па·10 ⁻¹	lg σ	$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	lg $\dot{\gamma}$	η , Па·с	lg η
1	10	5,88	0,7694	1,5	0,1761	3,92	0,5933
2	18	10,584	1,0246	2,7	0,4314	3,92	0,5933
3	28	16,464	1,2165	4,5	0,6532	3,6587	0,5633
4	49	28,812	1,4596	8,1	0,9085	3,557	0,5511
5	82	48,216	1,6832	13,5	1,1303	3,5716	0,5529
6	150	88,2	1,9455	24,3	1,3856	3,6296	0,5599
7	240	141,12	2,1496	40,5	1,6075	3,4844	0,5421
8	420	246,96	2,3926	72,9	1,8627	3,3877	0,5299
9	680	399,84	2,6019	121,5	2,0846	3,2909	0,5173

Для определения значений напряжения сдвига σ используют значения скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для каждого положения переключателя скоростей (таблица 4).

Таблица 4 – Скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для цилиндра S1

Положение переключателя скоростей	$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	$\lg \dot{\gamma}$	Положение переключателя скоростей	$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	$\lg \dot{\gamma}$
1	1,5	0,1761	7	40,5	1,6075
2	2,7	0,4314	8	72,9	1,8627
3	4,5	0,6532	9	121,5	2,0846
4	8,1	0,9085	10	218,7	2,3398
5	13,5	1,1303	11	364,5	2,5617
6	24,3	1,3856	12	656	2,8169

Расчёты проводят по формулам:

$$\sigma = K \cdot \alpha,$$

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma},$$

где σ – напряжение сдвига, $\text{Па} \cdot 10^{-1}$; α – показание прибора, дел.; K – постоянная цилиндра ($K_{S1} = 0,588$), $\text{Па} \cdot 10^{-1} / \text{дел.}$; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига (таблица 4), с^{-1} ; η – вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Результаты определения реологических характеристик исследуемого раствора графически представляли в виде кривых течения в координатах $\lg \sigma = f(\lg \dot{\gamma})$, $\lg \eta = f(\lg \dot{\gamma})$, $\lg \eta = f(\lg \sigma)$. Наибольшую неньютоновскую вязкость определяли экстраполяцией к $\sigma=0$ или $\dot{\gamma}=0$.

Степень структурированности, т. е. отклонение поведения растворов ПАН от ньютоновских жидкостей, характеризовали, определяя показатель n в уравнении

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n,$$

который рассчитывали как тангенс наклона кривой течения в координатах $\lg \sigma = f(\lg \dot{\gamma})$ при $\lg \sigma = 1,7 - 1,75$ Па.

Измерение электропроводности формовочных растворов

Измерение удельной электропроводности растворов полимера проводили при помощи лабораторного кондуктометра «Эксперт-002» с датчиком погружного типа (фирма «Эконикс-Эксперт»). Для определения удельной

электропроводности датчик кондуктометра опускали в раствор полимера так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор, и дожидались установления постоянного значения электропроводности (мкСм/см) на дисплее измерительного преобразователя кондуктометра.

Получение ультратонких волокон на установке

«Nanospider™» NS LAB 200S

«Nanospider™» NS LAB 200S – лабораторная установка для непрерывного получения субмикронных волокон в сильном электростатическом поле с их осаждением на тканевую подложку и получением твёрдого слоя нетканого нановолокнистого материала.

Данная технология представляет собой бескапиллярный способ электроформования из растворов полимеров. На рисунке 12 представлен общий вид установки NS LAB и её основные узлы.

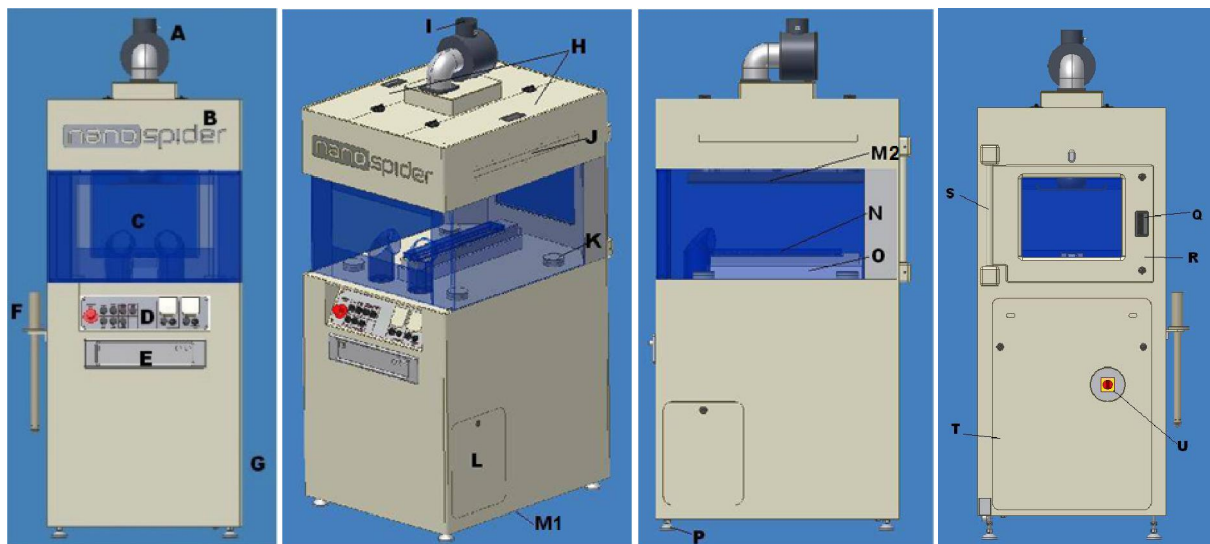


Рисунок 12 – Общий вид установки NS LAB:

A – Выход вентиляции; B – Узел передвижения подложки; C – Прядильная камера; D – Панель управления; E – Панель управления высоковольтным источником; F – Прут разрядки; G – Зона входа воздуха и расположения заземляющего контакта; H – Дверцы для доступа к устройству протягивания подложки; I – Выход вентиляции; J – Щель для загрузки/выгрузки подложки (модернизация); K – Отверстие для впуска воздуха; L – Доступ к системе воздухозабора; M1 – Точка подсоединения внешнего источника газа для системы гашения; M2 – Осадительный электрод; N – Формовочный лоток и электрод; O – Размещение формовочного лотка; P – Регулируемые конические опоры; Q – Ручка формовочной камеры; R – Дверца формовочной камеры; S – Петля дверцы формовочной камеры; T – Дверца доступа к распределительному щиту и электрокомпонентам; U – Область главного выключателя питания

Работа на установке NS LAB осуществляется при температуре 18–30°C и относительной влажности воздуха не более 40 %. Класс запылённости воздуха в лабораторном помещении должен соответствовать 100000.

Загрузка тканевой подложки в верхнюю протягивающую часть установки путём наматывания ткани на вал, закрепляющийся в гнёздах в верхней части установки. После чего ткань протягивается через формовочную камеру, под воздуховодом и верхним электродом, через цилиндрическую систему приёма в зоне наматывания, и конец ткани закрепляется на цилиндре.

Формовочная головка «Nanospider™» представляет собой цилиндрическое тело вращения – электрод. Цилиндрический электрод используется для водных растворов полимеров, пластинчатый – для кислотных растворов. Формовочный электрод помещают в формовочный лоток, при этом шестерня на его конце должна соединиться с передаточным механизмом внутри лотка. Формовочный лоток фиксируют в камере при помощи защёлки, расположенной в основании для установки лотка. Наливают определённое количество формовочного раствора в формовочный лоток (максимум 200 мл). После чего закрывают дверцу формовочной камеры и защитные замки DIRAK на ней.

Для запуска установки необходимо повернуть главный выключатель, расположенный на задней стороне установки, вправо, в положение «включено». Затем нажать кнопку «START» на панели управления (рисунок 13). Перед этим необходимо убедиться, что контрольный индикатор «SUPPLY VOLTAGE» светится, показывая наличие напряжения, а индикатор всасывания вентилятора «SUNCTION FAN» горит зелёным светом при обеспечении должного уровня вентиляции формовочной камеры.

Далее нажимают кнопку защитной блокировки «SAFETY LOCK», её синяя подсветка должна отключиться. Если подсветка не отключается, формовочная камера закрыта неправильно. Включить подсветку формовочной камеры можно поворотом выключателя «LIGHTS» вправо. Скорость протягивания подложки задаётся вращением регулятора «FABRIC SPEED». Высоковольтный источник включается чёрным тумблером «POWER. Далее необ-

ходимо нажать красную кнопку «OUTPUT» высоковольтного генератора Matsusada (зажжётся красный светодиод, сигнализирующий, что напряжение начало подаваться с высоковольтного генератора). При вращении регулятора задаётся должный уровень напряжения.



Рисунок 13 – Внешний вид пульта управления установкой NS LAB:
 1 – Кнопка экстренной остановки; 2 – Кнопка «Старт»; 3 – Кнопка «Стоп»;
 4 – Кнопка защитной блокировки с подсветкой; 5 – Выключатель подсветки формовочной камеры; 6 – Индикатор наличия питания; 7 – Индикатор наличия высоковольтного питания; 8 – Индикатор эффективности вентиляции;
 9 – Выключатель движения подложки; 10 – Регулятор скорости движения подложки; 11 – Выключатель вращения электрода; 12 – Регулятор скорости вращения электрода; 13 – Частотомеры заданной для подложки и электрода частоты; 14 – Тумблер включения высоковольтного генератора Matsusada; 15 – Кнопка подачи напряжения с высоковольтного генератора Matsusada; 16 – Регулятор напряжения высоковольтного генератора; 17 – Регулятор тока высоковольтного генератора

Между двумя электродами, соединёнными с источником высокого напряжения посредством проводов, или заземлёнными, создаётся электрическое поле. При вращении цилиндра полимерный раствор распределяется на нём тонким слоем, из которого вверх вытягиваются волокна, и далее за счёт действия электрического поля растягиваются до наноразмеров. Затем они осаждаются на движущуюся или статичную подложку для создания тонкого непрерывного слоя нановолокон. Распределение нановолоконного слоя по поверхности подложки происходит за счёт протягивания подложки цилиндрами, расположенными над формовочной камерой. На время проведения

электроформования формовочная камера должна быть закрытой для предотвращения несанкционированного доступа в область формования.

Выключение установки осуществляется нажатием зелёного выключателя на передней панели управления. После чего выключают белый выключатель, устанавливая все тумблеры в положение «выключено» (скорость электрода, подложки и т. д.), нажимают кнопку «STOP». Выключают главный выключатель на обратной стороне установки.

Установка может быть остановлена в любой момент нажатием кнопки экстренной остановки «EMERGENCY STOP». После нажатия этой кнопки следует перевести все переключатели в выключенное положение. Для возобновления операции необходимо поднять кнопку.

После завершения процесса формования, необходимо выждать 5 секунд перед открыванием двери формовочной камеры. Разрядить остаточный заряд на формовочном электроде можно, используя прут разрядки (коснуться концом прута нижнего электрода и выждать так в течение 2 секунд). Вынуть формовочный лоток, открыв фиксирующую его защёлку, расположенную на основании, в которое он установлен. По завершению процесса, формовочный лоток накрывают крышкой (особенно в случае использования вредных или кислотных субстанций). Оба типа электродов очищают после использования в соответствующих растворителях в вытяжном шкафу. Формовочный лоток и электроды не должны храниться открыто.

Проведение процесса термоокисления

Процесс термоокисления проводили на установке, предназначенной для высокотемпературной обработки полимерных волокон, которая включает: термостат фирмы «ТЕРМИК» для окисления (рисунок 14), горизонтальную печь карбонизации, систему улавливания газообразных веществ, выделяющихся при термообработке полимерных волокон, и систему регулирования скорости подъёма и уровня температуры в печи карбонизации.

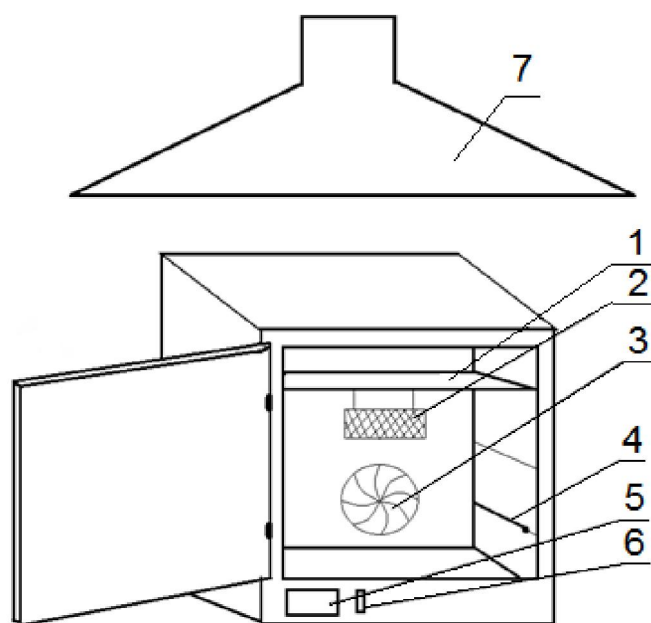


Рисунок 14 – Схема лабораторной установки термоокисления:

1 – съёмный лоток для установки образцов;
 2 – металлическая сетка с образцом; 3 – вентилятор;
 4 – термопара; 5 – терморегулятор; 6 – кнопка
 включения и выключения; 7 – вытяжной зонт

Термостат оборудован двумя нагревательными элементами, расположенными в боковых стенках камеры, обеспечивающими максимальный нагрев до 350°C , вентилятором, встроенным в заднюю стенку для создания принудительной циркуляции газовой среды, термопарой для контроля температуры, съёмными лотками для установки образцов и терморегулятором ТРМ101 фирмы «ОВЕН».

Терморегулятор ТРМ101 используется для контроля параметров процесса термоокисления. В процессе работы ТРМ101 производит опрос входных датчиков, вычисляя по полученным данным текущее значение измеряемых величин, отображает их на цифровом индикаторе и выдаёт соответствующие сигналы на выходные устройства.

На лицевой панели терморегулятора ТРМ101 расположены элементы управления и индикации (рисунок 15).

Верхний цифровой индикатор красного цвета отображает текущее значение измеряемых величин, при программировании – название параметра, в

МЕНЮ – надпись «MEнU». Нижний цифровой индикатор зелёного цвета отображает значение установок, при программировании – значение параметра, в МЕНЮ – название группы параметров. Свечение светодиодов означает: K1 – включено выходное устройство 1; K2 – включено выходное устройство 2; AL – мигает при выходе регулируемой величины за заданные пределы; LBA – мигает, если обнаружен обрыв в цепи регулирования; СТОП – постоянное свечение, если регулятор остановлен, мигает, если остановка регулятора произошла из-за аварии LBA или аппаратной ошибки; АН – постоянное свечение при выполнении автонастройки, гаснет при удачном завершении автонастройки, мигает, если автонастройка закончена неудачно; PS – засвечивается на 1 секунду в момент передачи данных от компьютера; РУЧ – светится в режиме ручного управления выходным сигналом ПИД-регулятор.

Переход между заголовками групп меню осуществляется кнопками 1 (к следующему) и 2 (к предыдущему). Переход к первому параметру каждой группы осуществляется кратким нажатием кнопки 3, а возврат в заголовок группы (из любого параметра группы) – длительным (≥ 3 секунды) нажатием кнопки 3.

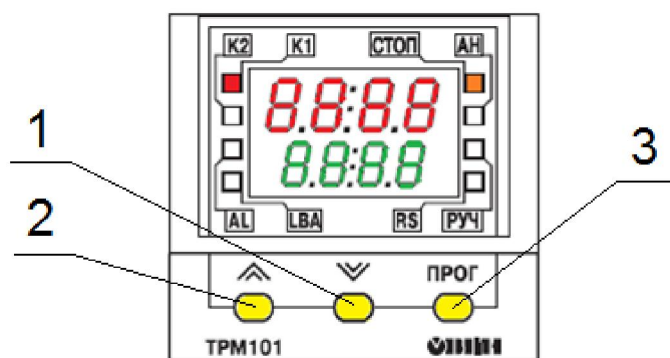


Рисунок 15 – Элементы управления и индикации терморегулятора фирмы «ОВЕН»:
1–3 – кнопки управления регулятором

При проведении процесса термоокисления терморегулятор настроен на подъем температуры со скоростью $6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Процесс термоокисления проводили методом контактного теплопереноса от металлической сетки-подложки к окисляемому образцу в воздушной среде с постоянной циркуля-

цией в течение заданного времени при нагревании от 20°C до выбранной температуры в диапазоне 250–300°C.

Предназначенный для термоокисления образец волокна массой 0,1 г (точность взвешивания до 0,0002 г), подвешивали в металлической сетке в камеру термостата, закрывали его и включали обогрев.

После установления температуры термоокисления образец выдерживали заданное время, по истечении которого выключали термостат. Затем волокно помещали в эксикатор с CaCl_2 и после охлаждения взвешивали. Потерю массы на стадии термоокисления ($\Delta m_{\text{ок}}$) рассчитывали по формуле

$$\Delta m_{\text{ок}} = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}, \%,$$

где m – масса волокна до термоокисления, г; m_1 – масса волокна после термоокисления, г.

2.3 Методы исследования

Определение гель-фракции

Образец массой 1 г вносили в коническую колбу, снабжённую обратным холодильником, и заливали растворителями для полиакрилонитрила при модуле обработки 50. Обработку вели при температуре 120°C на глицериновой бане в течение 10 минут при периодическом перемешивании содержимого колбы. Нерастворившееся волокно отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали ацетоном (фильтр должен быть сухим во избежание выпадения осадка из фильтруемого раствора). Промытый образец освобождали от избытка ацетона, переносили в тарированный бюкс и высушивали сначала при температуре 70–90°C, а затем при температуре 105°C до постоянной массы и взвешивали.

Содержание нерастворимого остатка рассчитывали по формуле

$$G_{\phi} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2}, \%,$$

где m_1 – масса нерастворившегося образца, г; m_2 – масса исходного термоокисленного образца, г.

Определение сорбции паров воды

Кинетику адсорбции паров воды волокном изучали массовым методом при различных равновесных давлениях водяного пара, создаваемого в эксикаторах. Для создания в эксикаторах воздушной среды с определенной равновесной влажностью применяют водные растворы серной кислоты H_2SO_4 с концентрациями, приведенными в таблице 5 [118].

Сухие пронумерованные бюксы с крышками взвешивали на аналитических весах. В каждый бюкс вносили навеску полимера (0,1000 г), взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0002 г и высушивали образцы до постоянной массы. Бюксы с навеской (с открытыми крышками) помещали в эксикатор с определённой относительной влажностью воздуха. Через заданные промежутки времени определяли количество адсорбированного водяного пара. Для этого вынимали бюкс из эксикатора, быстро закрывали его крышкой и взвешивали на аналитических весах, определяя количество адсорбированного пара.

Таблица 5 – Зависимость равновесной влажности воздуха от концентрации H_2SO_4 в водном растворе при 20°C

Содержание H_2SO_4 , %	Равновесное давление, Па	Равновесная влажность, %	P/P _s
60	376	20	0,20
47	970	45	0,45
35	1550	68	0,68
26	1951	80	0,80
23	1980	85	0,85
19	2105	90	0,90
10	2290	97	0,97

Для определения сорбции паров ПАН волокном использовали массовый метод в условиях влажности 68 %.

Влагосодержание (W , %) определяли по формуле

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100, \%$$

где m_2 – масса волокна после сорбции, г; m_1 – масса навески, г.

Определение кислородного индекса

Сущность метода состоит в определении минимальной концентрации кислорода в смеси с азотом, при которой поддерживается непрерывное горение волокна. Определение кислородного индекса (КИ, %) проводили на приборе «Stanton Redcroft» (рисунок 16) по [119].

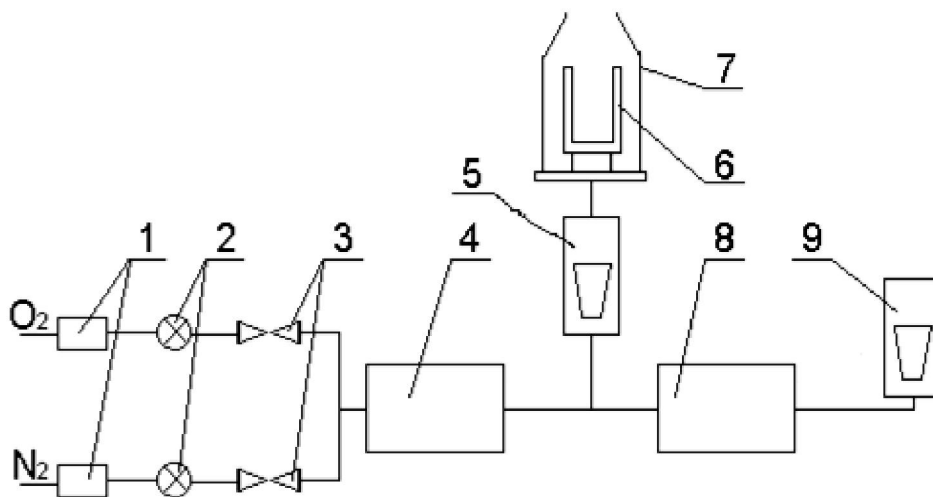


Рисунок 16 – Принципиальная схема прибора «Stanton Redcroft»:
1 – фильтр для газов; 2 – игольчатый клапан; 3 – клапан включения;
4 – камера смешения газов; 5 – измеритель основного потока газовой смеси; 6 – держатель образца; 7 – стеклянная трубка;
8 – анализатор кислорода; 9 – измеритель потока газовой смеси, проходящей анализатор O_2 .

Образец волокна или ткани размером 50×100 мм закрепляли вертикально в рамке и помещали в стеклянный цилиндр прибора, куда подаётся газовая смесь азот и кислород со скоростью 15 л/мин. Испытуемый образец сверху поджигали с помощью газовой горелки. Если не наблюдается устойчивого горения образца, то увеличивали подачу кислорода в газовую смесь до такого количества, при котором образец горит не менее 30 секунд. Регистрируемая концентрация кислорода в газовой смеси соответствует значению кислородного индекса, выраженного в процентах.

Снятие инфракрасных спектров на спектрофотометре «Spekord–M80»

ИК-спектры образцов снимали в таблетках с KBr. Анализируемый образец измельчали в ступке до размеров около 0,5 мм и меньше, а затем истирали в течение 1–2 минут в виброшаровой мельнице. Около 3–5 мг измельченного образца тщательно смешивали (5–15 минут) в виброшаровой мельнице с кристаллами KBr (~1000 мг) из расчёта содержания исследуемого образца волокна в количестве 0,2–0,5 %. Подготовленную смесь помещали в пресс-форму прессы и включали вакуум для удаления воздуха из пресс-формы. Вакуумирование проводили в течение 10–12 минут. Запрессовывание проводили по следующему режиму: первые 5 минут без приложения давления, затем давление повышали до 10 МПа и выдерживали образец в течение 5 минут, после чего давление повышали до 15 МПа и выдерживали образец еще 0,5–1 минут.

Для снятия ИК-спектра исследуемый образец помещали в кюветное отделение и включали программу записи («Soft Spectra»).

На ИК-спектрофотометре включали источник питания (клавиша ON), при этом на дисплее высвечивался «O-PHAZE» (начало ориентации программы, по окончании которой на дисплее высвечивается «4000,0 0,1»).

В программе Soft Spectra выбирали область длин волн, уровень энергии обзорного спектра, время интегрирования (в зависимости от типа анализа варьируется от 0,5 до 30 с) и масштаб регистрации спектра. Использовали область длин волн от 200 до 4000 см^{-1} . Значение частот характеристических колебаний (см^{-1}) функционально-активных групп анализируемого олигомера, регистрируемые прибором, автоматически выдаются на печать в виде соответствующих спектров и распечаток. Отнесение полос поглощения в спектрах проводили в соответствии с [120].

Исследование процесса пиролиза полимеров методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии

Термический анализ полимеров проводили на термоаналитическом комплексе фирмы «TA Instruments», который включает в свой состав термогравиметрический анализатор (ТГА) TGA Q50 и дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) DSC Q10.

Термогравиметрический анализатор представляет собой прибор для проведения термогравиметрического анализа, который измеряет степень и скорость изменения массы образца в зависимости от температуры в среде кислорода или инертного газа. Термогравиметрический анализатор включает шесть основных компонентов: микровесы для измерения массы образца, платформы для установки и снятия образца с весов, печь, кожух, теплообменник и два расходомера, контролирующих подачу с заданной скоростью продувочного газа (O_2 или N_2 в зависимости от условий проведения эксперимента) на весы и печь.

Количественная оценка процессов, протекающих при пиролизе испытуемого вещества, производится на основании кривой изменения массы вещества, с помощью которой можно определить соответствующие значения с точностью $\pm 0,5$ % при навеске анализируемого вещества 100 мг.

В термовесовом блоке располагаются равноплечные аналитические весы, снабжённые пневмозатухающим устройством, на одном плече которых через керамический стержень с термоэлементом смонтированы два тигля, в одном из которых находится измеряемое, а в другом инертное вещество. Конец стержня с тиглями введён в печь. Магнитная катушка, подвешенная на второе плечо весов, двигаясь в однородном магнитном поле, индуцирует напряжение, пропорциональное изменению массы пробы.

Для измерения изменения массы служит дифференциальный трансформатор, который преобразовывает движение плеча весов в соответствующую

щее устройство, в результате чего получают отклонение, пропорциональное изменению массы, то есть кривую изменения массы.

Дифференциальный сканирующий калориметр позволяет получать качественные и количественные данные по эндотермическим и экзотермическим процессам, происходящим при фазовых переходах. Система состоит из трёх основных компонентов: дифференциального сканирующего калориметра, ячейки, которая осуществляет мониторинг теплового потока и температуры, а также системы охлаждения. При изменении температуры печи (обычно нагрев происходит с линейной скоростью) тепло передается образцу и тиглю сравнения через термоэлектрический диск. Измерение дифференциального теплового потока между анализируемым образцом и пустым тиглем производится с помощью термоэлементов, используя температурный эквивалент закона Ома. Сенсор ячейки состоит из корпуса с двумя отдельно приподнятыми платформами для установки тигля с образцом и тигля сравнения. Платформы подсоединены к нагревательному блоку с помощью тонкостенных трубок, создающих тепловое сопротивление между платформами и нагревательным блоком. Детекторы (термоэлементы), расположенные под платформами, определяют температуру образца и тигля сравнения. Третий термоэлемент измеряет температуру нагревательного блока.

В качестве устройства управления термоаналитического комплекса выступает компьютер с соответствующим программным обеспечением, которое позволяет задать условия проведения эксперимента.

На кривой изменения энтальпии испытуемой пробы эндотермический максимум откладывается от основной линии вниз, а экзотермический максимум – вверх. Термические превращения обычно характеризуют в первую очередь пиковыми температурными значениями, то есть температурой, при которой скорость процесса, достигает максимальной величины. Полученные данные эксперимента регистрируются и выводятся на дисплей в виде графиков.

Исследование поверхности полимерных волокон методом атомно-силовой микроскопии

Для данного исследования в работе использовали атомно-силовой микроскоп фирмы НТ-МДТ на базе платформы «ИНТЕГРА–Прима».

Измерения проводились в полуконтактном и контактном режиме работы с использованием зондовых датчиков: CSG01 (3,4×1,6×0,3 мм, радиус кончика иглы 10 нм, жёсткость 0,03 Н/м), NSG30 (3,4×1,6×0,3 мм, радиус кончика иглы 10 нм, жёсткость 40 Н/м), NSG10 DLC (3,4×1,6×0,3 мм, радиус кончика иглы 1 нм (углеродная нанотрубка), жесткость 11,5 Н/м). Амплитудные характеристики, параметры обратной связи и значения DFL выставлялись индивидуально для каждого образца.

Метод основан на взаимодействии макроскопической гибкой консоли (кантилевера), содержащей острую иглу известной жёсткости с поверхностью волокна. Под действием атомных и межатомных сил кантилевер может изгибаться на величину, которую можно измерить с помощью обычных средств. По мере приближения иглы к поверхности её атомы всё сильнее притягиваются к атомам образца. Сила притяжения будет возрастать, пока игла и поверхность не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем сближении электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения.

В процессе сканирования исследуемой поверхности межатомные силы взаимодействия кончика иглы и поверхности образца вызывают смещение иглы и, соответственно, изгиб кантилевера. Отражённый лазерный луч детектируется позиционно-чувствительным (четырёхсекционным) фотоприёмником, выходной сигнал с которого подаётся на компьютер для выработки данных, отражающих рельеф поверхности образца с атомарным разрешением. Позиционно-чувствительные фотодетекторы позволяют измерять не только продольные, но также и торсионные изгибы кантилевера. Кантилевер может изгибаться не только под действием непосредственно контактных сил, но также под действием сил, действующих на расстоянии – относительно ко-

роткодействующих Ван-дер-Ваальсовых и более дальнедействующих электрических и магнитных сил. Так же колебания могут происходить в непосредственном контакте иглы с поверхностью образца, без касания поверхности образца в процессе колебаний и с частичным касанием поверхности (с прерывистым контактом) [121, 122].

Полученные данные регистрируются в виде микрофотографий, 3D-изображений и гистограмм распределения высот микрорельефа поверхности образца.

Электронные снимки волокнистых материалов

Электронные снимки поверхности нановолокнистого материала получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе «Jeol-350» в Институте синтетических полимерных материалов имени Н. С. Ениколопова РАН.

Определение сорбционной активности углеродного волокна по йоду [123]

Сорбционную активность по йоду определяли по уменьшению концентрации 0,1 М раствора йода после контакта с углеродным материалом в результате титрования раствором тиосульфата натрия.

Раствор йода в йодистом калии приготавливали следующим образом: в мерную колбу на 1000 см³ помещали 25 г KI и 50–100 см³ дистиллированной воды для растворения, перемешивали, затем добавляли 12,7 г йода, ещё раз перемешивали до полного растворения и доводили до метки дистиллированной водой.

Навеску УВМ 0,25 г (точность взвешивания до 0,0002 г), предварительно высушенную при температуре 110–115°C, помещали в коническую колбу на 250 см³, добавляли 25 см³ 0,1 М раствора йода в KI, встряхивали 30 минут и давали отстояться. После этого отбирали 10 см³ раствора в коническую колбу на 250 см³ и титровали 0,1 М раствором тиосульфата натрия. В

конце титрования добавляли раствор крахмала и титровали до исчезновения синей окраски. Параллельно ставили «холостой» опыт (10 см³ раствора йода в йодистом калии титровали 0,1М раствором тиосульфата натрия).

Сорбционную активность по йоду рассчитывали по формуле

$$C_{I_2} = \frac{K(V_x - V) \cdot 0,0127 \cdot 100}{g}, \%,$$

где V_x – объём 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование «холостой» пробы, см³; V – объём 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы с углеродным волокнистым материалом, см³; K – отношение общего объема раствора к объёму аликвотной части; m – навеска УВМ, г; 0,0127 – количество I_2 , соответствующее 1 см³ 0,1М раствора тиосульфата натрия, г.

Для определения *кинетики сорбции йода* в четыре конические колбы помещали навески углеродного волокнистого материала (по 0, 25 г), предварительно высушенные при температуре 110°C, и взвешенные с точностью до 0,0002 г. В каждую колбу добавляли 25 см³ 0,1М раствора йода в йодиде калия, периодически встряхивали и давали отстояться.

Для построения кинетических кривых сорбции йода после добавления раствора I_2 в йодиде калия в колбу отбирали по 10 см³ раствора из первой колбы через 5 и 10 минут, из второй – через 15 и 20 минут, из третьей – через 25 и 30 минут и из четвёртой – через 35 и 40 минут и титровали 0,1М раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования раствор крахмала, до исчезновения синей окраски. Параллельно ставили «холостой» опыт: титровали 10 см³ раствора йода в йодиде калия 0,1М раствором $Na_2S_2O_3$.

По данным титрования определяли сорбцию йода по формуле

$$C_{I_2} = \frac{K(V_x - V) \cdot 0,0127}{g}, \text{ г/г волокна,}$$

где V_x – объём 0,1М раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование «холостой» пробы, см³; V – количество 0,1М раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование пробы с углеродным волокнистым материалом, см³; K – отношение общего объема раствора к объёму аликвотной части (2,5); g – навеска углеродного волокнистого материала, г; 0,0127 – количество I_2 , соответствующее 1 см³ 0,1М раствора тиосульфата натрия, г.

На основании полученных данных строили кинетические кривые зависимости сорбции йода углеродным волокнистым материалом от продолжительности сорбции $C_{I_2} = f(\tau)$.

По характеру кинетических кривых определяли время установления равновесия на участке кривой, где значение количество сорбированного йода не изменяется во времени τ . Одновременно по кинетической кривой, экстраполируя горизонтальный участок кривой на ось ординат, определяли сорбционную ёмкость материала по йоду.

Определение площади поверхности и пористости волокон методом капиллярной конденсации азота

Определение удельной площади поверхности, пористости, объёма пор, распределения пор по размерам окисленных ПАН материалов было проведено с использованием метода капиллярной конденсации азота в Институте новых углеродных материалов и технологий МГУ имени М. В. Ломоносова.

Выражаем благодарность кандидату химических наук Коган Екатерине Валентиновне, при участии которой выполнены и обсуждены результаты данных исследований.

3 Экспериментальная часть

3.1 Состав и свойства формовочных растворов полиакрилонитрила для процесса бескапиллярного электроформования нановолокон [124, 125]

Важнейшими параметрами, определяющими стабильность процесса электроформования, являются свойства формовочного раствора, такие как вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и др. Это связано с тем, что свойства раствора полимера, к которому подведено высокое напряжение, определяют не только формирование первичной струи в направлении внешнего электрического поля, но, вследствие изменения реологических характеристик в процессе удаления растворителя из струи раствора, обеспечивают её неразрывность в режиме ускоряющего движения. Особенно важно это для процесса бескапиллярного электроформования.

Использование при электроформовании волокон менее вязких формовочных растворов [10, 56], чем в классических процессах формования волокон из растворов полимера, потребовало при переходе на бескапиллярный способ получения новых ПАН прекурсоров УВ исследовать влияние концентрации полимера и типа растворителя (диметилформамида, диметилацетамида, диметилсульфоксида) на реологические свойства растворов. Это обусловило выбор варьирования концентрации полиакрилонитрила в апротонных растворителях в диапазоне 7–12 %. Вязкость растворов определяли на ротационном вискозиметре «Rheotest-2.1». Измерения проводили в ячейке цилиндр–цилиндр в диапазоне сдвигающих напряжений σ 2,8–560 Па и скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ 1,5–656 с⁻¹ при температуре 20°C, что соответствует условиям, пригодным для работы на установке «Nanospider™» NS LAB 200S. Кривые течения растворов ПАН различной концентрации в режиме установившегося течения приведены на рисунках 17 и 18.

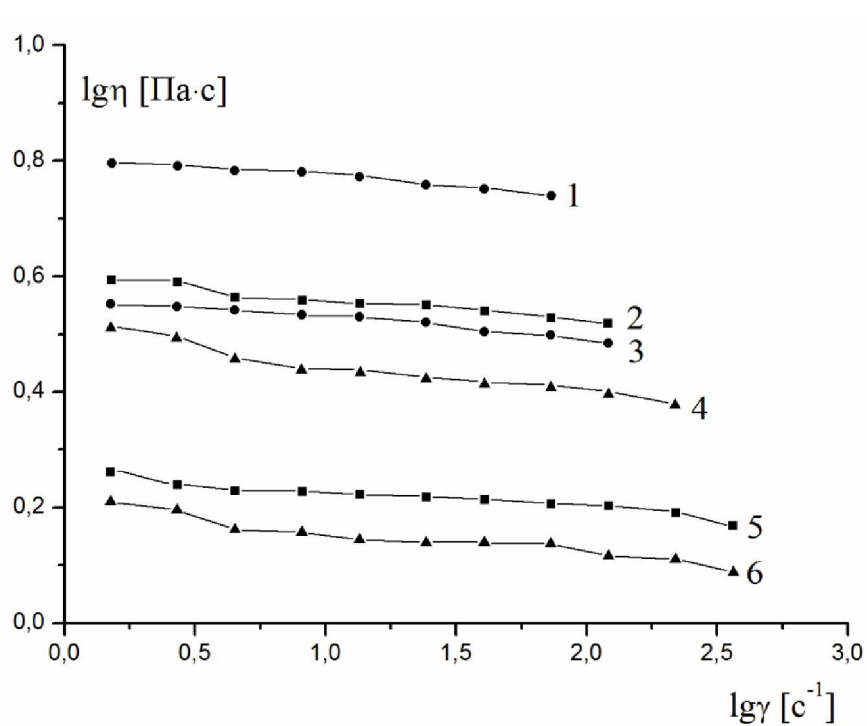


Рисунок 17 – Реологические кривые растворов ПАН в различных растворителях – ДМСО (1, 3), ДМАА (2, 5), ДМФА (4, 6) при концентрациях 10 % (3, 5, 6) и 12 % (1, 2, 4)

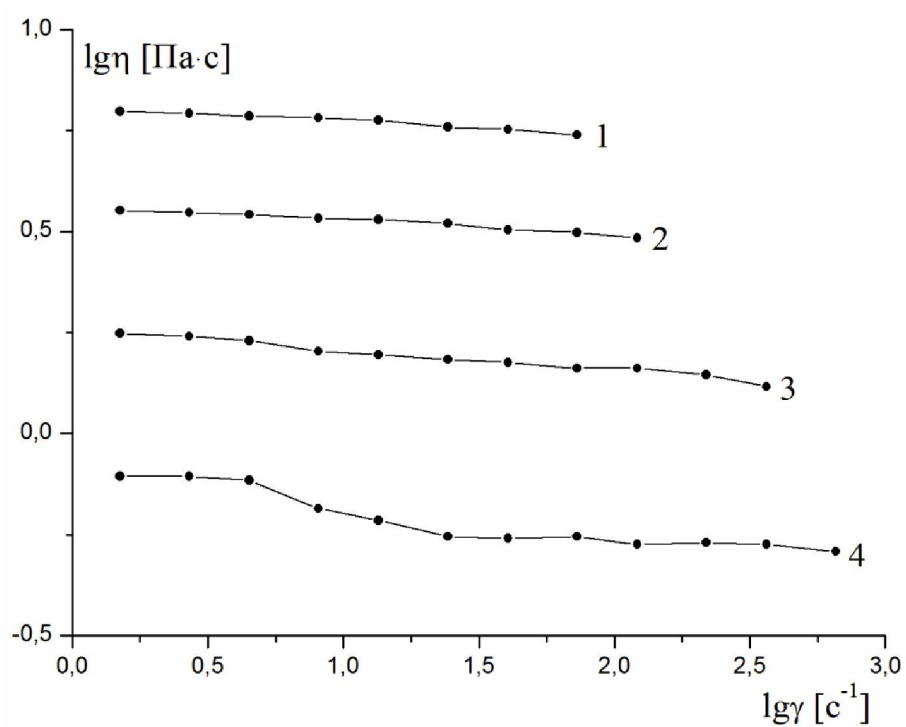


Рисунок 18 – Реологические кривые растворов ПАН в ДМСО различной концентрации, %: 12 (1); 10 (2); 9 (3); 7 (4)

Показано, что исследуемые растворы ПАН при малых градиентах скоростей сдвига (при $\lg \dot{\gamma} < 0,5$) ведут себя как ньютоновские жидкости с постоянной вязкостью, которая не зависит от скорости сдвига, что свидетельствует о неизменности конфигурации макромолекул и надмолекулярной структуры растворов.

Анализ возможных отклонений в свойствах рассматриваемых формовочных растворов проводили, используя значения наибольшей ньютоновской вязкости, которую находили экстраполяцией линейных участков кривых зависимости $\lg \eta = f(\dot{\gamma})$ к $\dot{\gamma} = 0$. Для экстраполяционной оценки наибольшей ньютоновской вязкости использовали и эмпирическое уравнение

$$\eta_0^{-1} = f(\sigma), \quad \text{где } \sigma - \text{напряжение сдвига.}$$

Установлено, что в исследуемом диапазоне концентраций ПАН величина наибольшей ньютоновской вязкости (η_0) формовочных растворов изменяется в пределах 0,8–6,3 Па·с (таблица 6), а протяжённость области наибольшей ньютоновской вязкости зависит от содержания полимера в растворах и растворителя за исключением растворов в диметилсульфоксиде с концентрацией 10–12 % (рисунки 17 и 18).

В области градиентов скоростей сдвига $0,5 < \lg \dot{\gamma} < 1$ исследуемые полимерные растворы проявляют свойства неньютоновских жидкостей, что выражается в снижении вязкости растворов полиакрилонитрила с увеличением градиента скорости сдвига. Система переходит в так называемую структурную область, в которой течение сопровождается изменением вязкости раствора за счёт разрушения межмолекулярных взаимодействий и распрямления гибких макромолекул в направлении потока. Структурная ветвь для растворов ПАН концентраций 10 и 12 % более короткая и соответствует меньшим значениям $\lg \dot{\gamma}$.

При более высоких градиентах скоростей сдвига ($\lg \dot{\gamma} > 1,0$) наблюдается плавное снижение вязкости исследуемых растворов. С увеличением $\lg \dot{\gamma}$ увеличивается число ориентированных сегментов полимера, что уменьшает вязкость высококонцентрированных растворов, усиливая неньютоновское пове-

дение. Найденные экстраполяцией на ось ординат значения вязкости для растворов ПАН в этой области при $\lg \dot{\gamma} = 1,39$ симбатно зависят от концентрации полимера.

Таблица 6 – Реологические показатели растворов полиакрилонитрила в различных растворителях

Концентрация ПАН в растворе, %	Наибольшая ньютоновская вязкость (η_0), Па·с		Вязкость при $\lg \dot{\gamma}=1,39$, Па·с	Показатель n
	метод экст- раполяции	tg угла наклона зави- симости $1/\eta = f(\sigma)$		
Диметилформаид				
10	1,62	1,68	1,38	0,96
12	3,27	3,22	1,81	0,95
Диметилацетамид				
10	1,88	1,87	1,66	0,96
12	3,92	3,84	3,56	0,95
Диметилсульфоксид				
7	0,78	0,78	0,56	0,97
9	1,77	1,74	1,52	0,95
10	3,56	3,45	3,39	0,95
12	6,27	6,31	5,73	0,94
Диметилацетамид + AgNO ₃ 0,5 %				
10	5,88	5,76	4,60	0,88
12	6,66	6,60	5,32	0,87
Диметилацетамид + AgNO ₃ 0,75 %				
10	7,06	7,32	5,32	0,88
Диметилацетамид + AgNO ₃ 1 %				
10	7,45	8,06	5,57	0,87
12	25,9	24,6	13,8	0,86
Диметилацетамид + AgNO ₃ 1,5 %				
12	28,2	29,9	15,5	0,80
Диметилацетамид + AgNO ₃ 2 %				
12	32,9	34,6	22,0	0,78

Таким образом, в исследуемом диапазоне концентраций полимера растворы ПАН характеризуются неньютоновским реологическим поведением и

в зависимости от значений градиента скорости сдвига (низких, средних и высоких) имеют разный режим течения.

С ростом концентрации полимера в растворе, вследствие увеличения структурированности системы ПАН–апротонный растворитель, наблюдается закономерный рост вязкости, особенно значительный для 12 %-ных растворов. Как видно из рисунка 19, для растворов ПАН в ДМСО в пределах концентраций от 7 до 12 %, соответствующих технологически приемлемым растворам ПАН для электроформования, в указанных системах координат не наблюдается прямолинейной зависимости. Кривая зависимости $\lg \lg \eta_0 = f(\lg C_{\text{ПАН}})$ состоит из нескольких прямолинейных участков, имеющих разный угол наклона, что, как правило, характерно для высококонцентрированных растворов полимера [126].

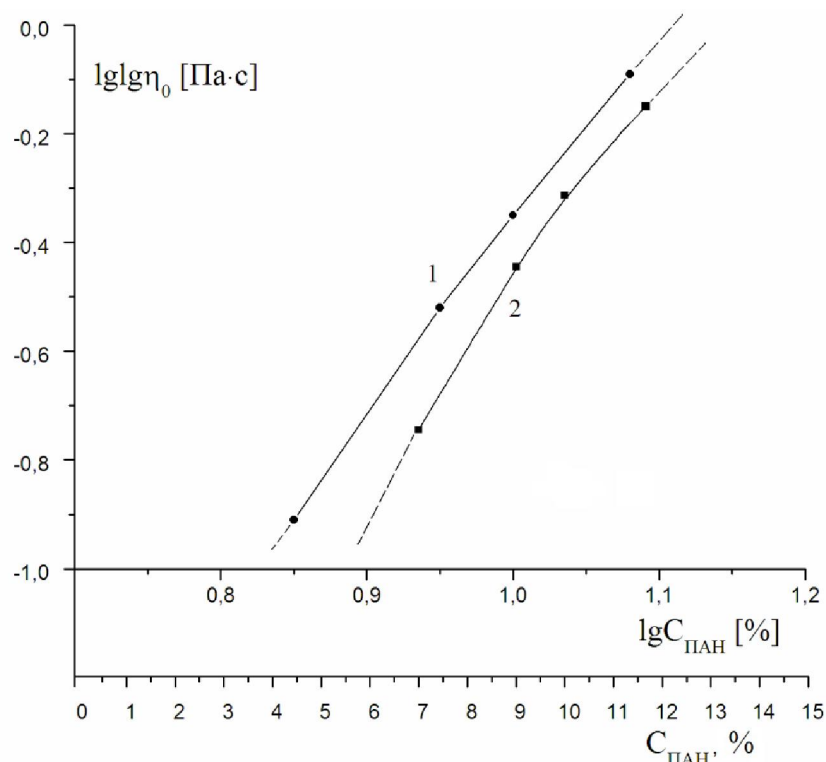


Рисунок 19 – Концентрационные зависимости вязкости растворов полиакрилонитрила в ДМСО: $\lg \lg \eta_0 = f(\lg C_{\text{ПАН}})$ (1); $\lg \lg \eta_0 = f(C_{\text{ПАН}})$ (2)

Для характеристики степени аномалии вязкости неньютоновских исследуемых растворов был определён индекс течения n . Согласно значениям

показателя n – тангенса угла наклона графической зависимости $\lg\sigma=f(\lg\dot{\gamma})$, определённого в соответствии со степенным уравнением

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n, \quad \text{где } \dot{\gamma} \text{ – градиент скорости сдвига,}$$

исследуемые растворы ПАН в области $0,5 < \lg\dot{\gamma} < 1$ характеризуются относительно небольшой степенью аномалии вязкости ($n=0,94\text{--}0,97$), которая возрастает с повышением содержания полимера в растворе (таблица 6, рисунок 20).

Как видно из данных рисунка 20, зависимости $\lg\sigma=f(\lg\dot{\gamma})$ для растворов ПАН в диметилсульфоксиде с концентрацией 10 и 12 % и диметилацетамиде (12 %) сдвинуты в область более высоких напряжений сдвига, что связано с большей величиной вязкости этих растворов.

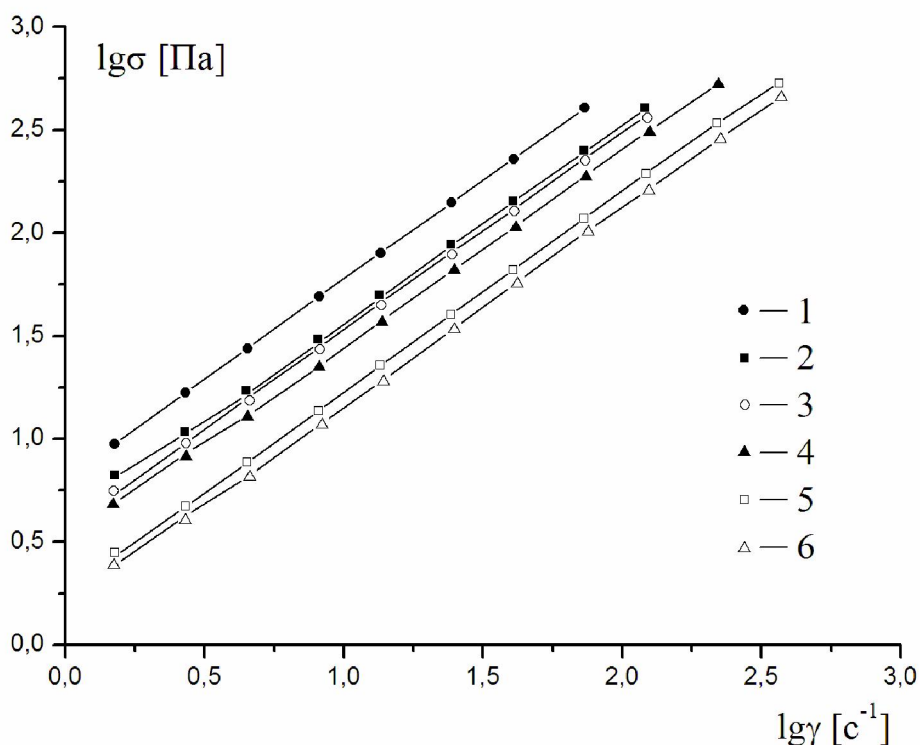


Рисунок 20 – Кривые течения растворов полиакрилонитрила в различных растворителях – ДМСО (1, 3), ДМАА (2, 5), ДМФА (4, 6) при концентрациях 10 % (3, 5, 6) и 12 % (1, 2, 4)

Помимо содержания ПАН, на вязкость формовочных растворов оказывает влияние и химическое строение апротонных растворителей. С целью выявления влияния растворителя на степень структурирования растворов ПАН были рассчитаны относительные вязкости растворов в различных апро-

тонных растворителях с учётом реологических свойств последних. Из данных таблицы 7 видно, что уровень структурирования эквиконцентрированных растворов повышается в ряду диметилформамид–диметилацетамид–диметилсульфоксид в среднем в 1,3–1,5 раза. В этом же ряду имеет место и рост наибольшей ньютоновской вязкости исследуемых растворов (в 1,9–2,2 раза).

Таблица 7 – Относительная вязкость растворов полиакрилонитрила в различных растворителях

Растворитель	Вязкость растворителя (η_p)·10 ³ , Па·с	Вязкость раствора (η_0), Па·с при концентрации ПАН, %		Относительная вязкость η_0/η_p при концентрации ПАН, %	
		10	12	10	12
Диметилформамид	0,802	1,62	3,27	2020	4077
Диметилацетамид	0,920	1,88	3,92	2043	4261
Диметилсульфоксид	1,193	3,56	6,27	2984	5256

Известно [127], что в случае эквиконцентрированных растворов вязкость раствора полимера в различных растворителях зависит от термодинамического сродства к нему растворителя. Что же касается взаимодействия с растворителем, в случае жёсткоцепного полимера (каким является полиакрилонитрил) однозначной связи между вязкостью раствора и взаимодействием растворителя с полимером не установлено [9]. Несмотря на более высокую вязкость растворов ПАН в диметилсульфоксиде и диметилацетамиде, выбор их в качестве растворителя полиакрилонитрила для проведения процесса электроформования, наряду с диметилформамидом, обусловлен меньшей токсичностью ДМСО по сравнению с ДМФА, что особенно важно для процесса электроформования, который сопровождается испарением растворителя, и более высокой чистотой ДМАА, что предопределило широкое использование его в качестве растворителя при синтезе и формовании класса *n*-арамидных волокон из жёсткоцепных полимеров.

В тоже время, при использовании высоковязких растворов ПАН необходимо применение более мощных электрических полей в виду затрат энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе и отмечаются затруднения, связанные с расщеплением волокон на дочерние струи, что ведёт к увеличению среднего диаметра получаемых волокон. Переработка же низковязких растворов связана с трудностями формирования начальной струи в условиях бесфильтрного электроформования по вертикальной схеме снизу вверх, какая реализована на «Nanospider™», и полного удаления растворителя, учитывая небольшое расстояние между электродами.

Способность полимерных растворов как и расплавов к волокнообразованию во многом определяется и величиной коэффициента поверхностного натяжения (α) в результате чего устойчивость жидких струй при формировании антибатно зависит от α формовочного раствора. Как показано в [9], с позиций устойчивости процесса формовочные растворы должны иметь коэффициент поверхностного натяжения не более 0,05 Н/м. Поскольку для растворов полимеров коэффициент поверхностного натяжения мало отличается от такового для чистого растворителя, то учитывая значения α для диметилформамида (0,036 Н/м) и диметилсульфоксида (0,043 Н/м), растворы полиакрилонитрила в ДМФА и ДМСО соответствуют этому требованию. Несмотря на небольшое превышение α для диметиацетамида (0,052 Н/м), как показали наши исследования, растворы ПАН в диметилацетамиде в условиях установки «Nanospider™» оказались технологически приемлемыми.

Поскольку задачами данной работы предусмотрено исследование возможности получения углеволоконистых материалов с бактерицидными свойствами, было признано целесообразным введение ионов серебра в формовочный раствор, а восстановление его до металлического совместить с процессом термоокисления.

Установлено существенное влияние наноразмерных частиц нитрата серебра на структурирование растворов ПАН в апротонных растворителях и снижение стабильности растворов при введении AgNO_3 в количестве более

0,5 % к массе полимера. Так, при введении в раствор ПАН в ДМАА нитрата серебра в количестве 1–2 % отмечается 6–8-ми кратное увеличение η_0 , что может быть связано с конформационными ограничениями макромолекул полимера вследствие формирования структурной сетки с участием ионов серебра (рисунки 21, 22).

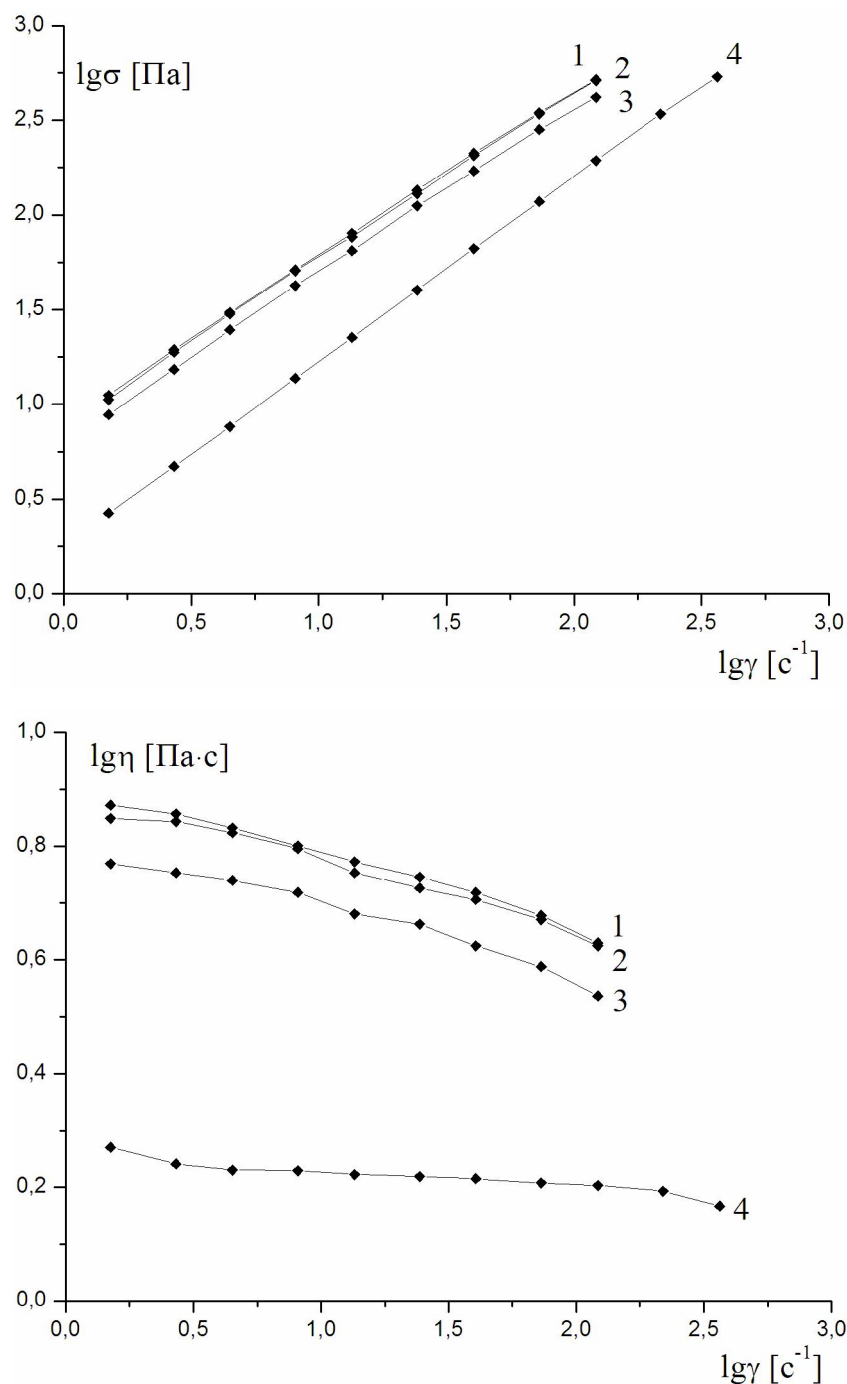


Рисунок 21 – Кривые течения растворов ПАН в ДМАА концентрацией 10 % с добавлением различного количества AgNO_3 , %: 1 (1); 0,75 (2); 0,5 (3); 0 (4)

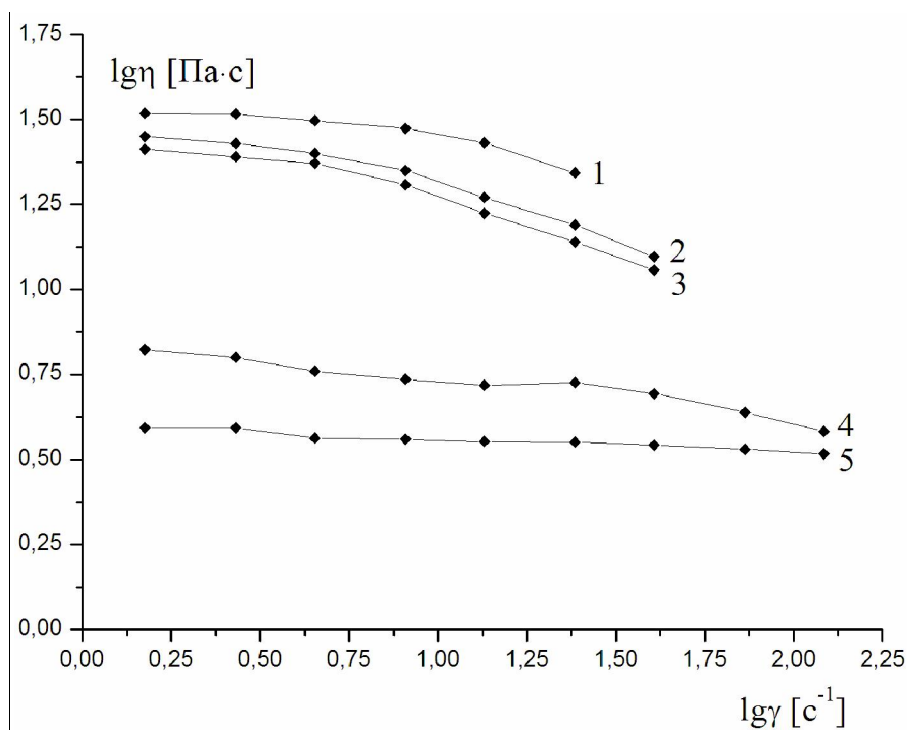
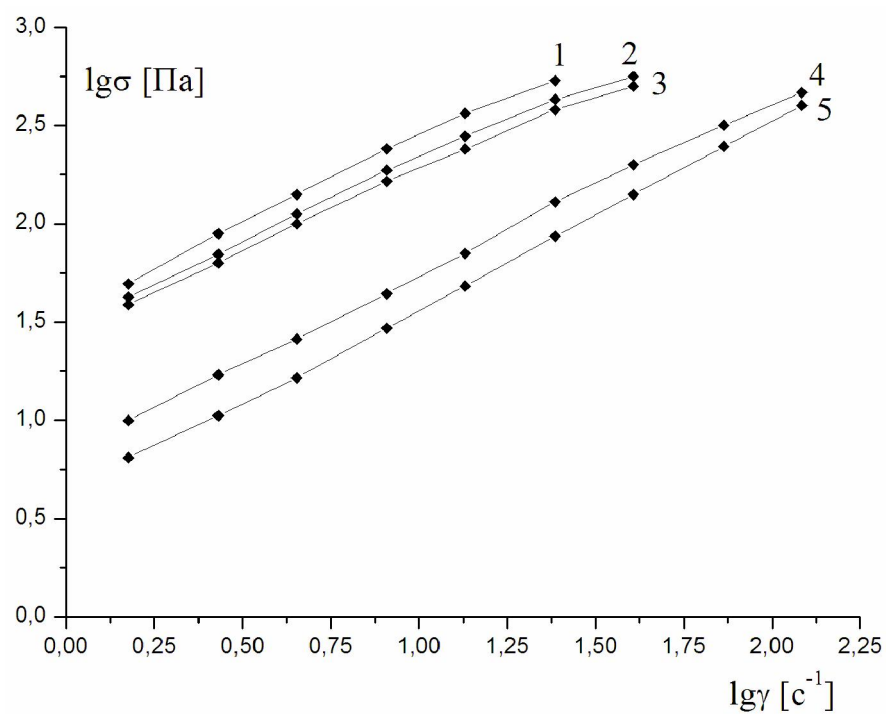


Рисунок 22 – Кривые течения растворов ПАН в ДМАА
концентрацией 12 % с добавлением различного количества
 AgNO_3 , %: 2 (1); 1,5 (2); 1 (3); 0,5 (4); 0 (5)

Следует отметить, что ввести AgNO_3 в растворы ПАН в диметилформамиде и диметилсульфоксиде не представилось возможным вследствие того, что нитрат серебра в этих растворителях образует осадки: чёрного цвета в ДМФА и красного цвета в ДМСО.

Как показано, наличие в растворах ПАН свыше 1 % нитрата серебра вследствие структурирования снижает их стабильность, что затрудняет их переработку в волокно методом электроформования, а с течением времени эти растворы переходят в твёрдый гель. В связи с этим вызывают сомнения данные, опубликованные в статье [128], о возможности получения нанокompозитного материала Ag/ПАН электроформованием из растворов с высоким содержанием AgNO_3 . С увеличением количества нитрата серебра в растворах ПАН величина индекса течения растворов (n) существенно отклоняется от 1, что дополнительно указывает на рост степени аномалии исследуемых растворов. Особенно значительные изменения величины n наблюдаются для 12 %-ных растворов ПАН, содержащих 1,5 и 2 % нитрата серебра.

На основании исследования реологических свойств растворов ПАН, предназначенных для получения нановолокнистого ПАН прекурсора УВ методом бескапиллярного электроформования, получены сравнительные данные о влиянии растворителей (ДМФА, ДМАА и ДМСО) и показано, что менее приемлемым является ДМСО вследствие существенного повышения вязкости раствора.

Установлено влияние наноразмерных частиц нитрата серебра на структурирование растворов полиакрилонитрила в апротонных растворителях и снижение стабильности растворов при введении AgNO_3 в количестве более 0,5 % к массе полимера.

Возможность реализации электроформования, наряду с реологическими свойствами растворов полимера и природой растворителя, во многом определяется электродинамическими свойствами растворов, которые способствуют волокнуобразованию и процессу ветвления, приводящему к утонению волокон. В результате проведённых исследований показано, что введение

полиакрилонитрила примерно на два порядка повышает электропроводность растворов в ДМАА (таблица 8). Низкая проводимость диметилацетамида по аналогии с диметилсульфоксидом может быть обусловлена ассоциацией молекул ДМАА [129].

Наличие в растворе ПАН относительно небольшого количества ионов серебра (0,5–1,5 %), обладающих высокой электропроводностью, не изменяет проводимость раствора, в то время как введение AgNO_3 в чистый растворитель резко (с 1,8 до 232,6 мкСм/см) повышает его электропроводность (таблица 8).

Таблица 8 – Электропроводность растворов полиакрилонитрила в диметилацетамиде

Концентрация раствора, %	Содержание AgNO_3 , %	Электропроводность, мкСм/см
Чистый ДМАА	0	1,8
	0,5	232,6
10	0	233,1
	0,5	216,0
	0,75	228,2
	1,0	212,5
12	0	230,0
	0,5	232,8
	1,0	231,4
	1,5	234,0

Анализируя полученные данные с позиции электропроводности формовочных растворов, следует отметить, что растворы ПАН в ДМАА с электропроводностью порядка 215–230 мкСм/см пригодны для переработки их в волокно методом электроформования.

3.2 Особенности получения нановолокнистого материала из полиакрилонитрила методом бескапиллярного электроформования [130–133]

Как следует из литературного обзора, основные закономерности процесса электроформования нановолокон изучены для капиллярного способа. Новые конструкторские решения электроформования, в частности переход на высокопроизводительную бескапиллярную технологию, предопределяет необходимость отработки режимов формования, в нашем случае ПАН нановолокнистого материала – перспективного прекурсора для получения углеволокнистых материалов различного назначения.

Формование проводили на установке бескапиллярного электроформования «Nanospider™» NS LAB 200S. Полученные холсты нановолокнистого материала подвергались дальнейшей обработке без подложки, что возможно в случае «Nanospider™», тогда как при капиллярной технологии это требует значительного усложнения процесса.

Для разработки технологических условий бескапиллярного электроформования нановолокнистого ПАН материала исследовали влияние концентрации полимера и вязкости раствора, строения апротонного растворителя и напряжения электростатического поля на волокнообразующую способность растворов в процессе формования и качество получаемого волокнистого материала. Что касается электропроводности растворов, то независимо от состава растворов, она находилась на уровне 230 мкСм/см. Переработка всех растворов производилась при величине расстояния между электродами 190 мм.

Поскольку сдвиговые напряжения, возникающие при электроформовании в условиях «Nanospider™», соответствуют напряжениям, при которых система ПАН–органический растворитель ведёт себя как ньютоновская жидкость, и её вязкость определяется как наибольшая ньютоновская, можно считать, что на стадии формования вязкость растворов находится на уровне наибольшей ньютоновской (η_0), значения которой использовали для выявления зависимости волокнообразующей способности от вязкости растворов ПАН.

Наибольшее влияние на процесс электроформования нановолокон из растворов ПАН в апротонных растворителях оказывают реологические свойства растворов и величина приложенного электрического напряжения. При этом эти параметры оказывают противоположное влияние на процесс волокнообразования.

Как видно из таблицы 9, в исследуемой области концентраций растворов ПАН в ДМСО (7–12 %) с ростом вязкости растворов с 0,8 до 6,3 Па·с волокнообразование при электроформовании затрудняется. Резкое возрастание вязкости растворов с повышением концентрации требует применения более мощных электрических полей в виду затрат энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе. В связи с этим для стимулирования процесса волокнообразования приложенное напряжение увеличивали вплоть до 38–40 кВ. Обычно начальное напряжение, при котором на поверхности раствора появляются отдельные конусы Тэйлора, при росте концентрации раствора ПАН на 2–3 % необходимо увеличить на 5 кВ. Практика работы на «Nanospider™» показала необходимость постоянного контроля рабочего напряжения в среднем в диапазоне 25–35 кВ в зависимости от концентрации перерабатываемого раствора ПАН.

Переработка низковязких растворов ПАН на установке «Nanospider™» по вертикальной схеме снизу вверх также сопровождается трудностями формирования струи на начальном этапе формования и неполнотой удаления растворителя. Процесс формования из 7 %-ного раствора ПАН с вязкостью 0,8 Па·с осложнён получением волокнистого материала с дефектной структурой, который не отделяется от подложки без потери целостности (таблица 9).

Таблица 9 – Влияние вязкости формовочных растворов на процесс электроформования из растворов ПАН в диметилсульфоксиде

Параметры формовочного раствора		Напряжение, кВ		Общая характеристика процесса электроформования
Концентрация, %	η_0 , Па·с	Начальное	Рабочее	
7	0,78	20	27–30	Низкая волокнообразующая способность раствора вследствие чего осложнено формирование волокнистого материала (низкая прочность, дефектность структуры материала)
9	1,77	20–25	30–32	Раствор обладает волокнообразующей способностью, обеспечивается формирование волокнистого материала
10	3,56	20–25	32–35	Процесс формования осложняется образованием отяжелённых растворителем волокон, осаждаемых на подложке
12	6,27	25	38–40	Формование проходит нестабильно. После 15–20 минут не все волокна достигают подложки

При исследовании влияния концентрации формовочных растворов ПАН и их вязкостных свойств на волокнообразующую способность в условиях электроформования показано, что 10–12 %-ные растворы полиакрилонитрила в ДМФА и ДМАА в диапазоне вязкостных свойств от 1,6 до 4,0 Па·с обеспечивают хорошую стабильность бесфильтрного процесса электроформования с формированием волокнистого материала. В тоже время, переработка 10 %-ных растворов ПАН в ДМСО методом электроформования сопровождается образованием отяжелённых растворителем волокон по краям волокнистого материала, что затрудняет формирование прочного бездефектного полотна (таблица 10).

Таким образом, показано, что в условиях установки «Nanospider™», где реализован бесфильтрный способ электроформования снизу вверх, с ростом вязкости растворов ПАН до 6,3 Па·с процесс волокнообразования затрудняется. При повышении вязкости растворов до 5–6 Па·с необходимо увеличение приложенного напряжения для генерирования конусов Тэйлора на поверхности растворов. В тоже время, увеличение напряжения свыше критического значения (35–40 кВ) привело не к стабилизации волокнообразования, а к возрастанию изгибной (динамической) неустойчивости струи

формовочного раствора, осаждению на подложку большого числа невысохших волокон, и вследствие ухудшения растяжения струй некоторые волокна не достигали подложки. Наряду с этим отмечаются затруднения, связанные с расщеплением волокон на дочерние струи.

Таблица 10 – Влияние типа растворителя на протекание процесса электроформования. Концентрация полимера в растворе 10 %

Параметры формовочного раствора		Напряжение, кВ		Общая характеристика процесса электроформования
Растворитель	η_0 , Па·с	Начальное	Рабочее	
ДМФА	1,62	20–25	30–32	Процесс формования проходит стабильно. Формируется прочный волокнистый материал без дефектов
ДМАА	1,88	20–22	30–33	
ДМСО	3,56	20–25	32–35	Формование осложняется образованием отяжелённых растворителем волокон, осаждаемых на подложке

Следует отметить, что в условиях «Nanospider™» в зависимости от химического строения растворителя и вязкости формовочного раствора нановолокнистый ПАН материал со стадии формования может содержать от 10 до 17 % растворителя вследствие высокой температуры кипения используемых апротонных растворителей. Как видно из данных таблицы 11, остаточное содержание растворителя изменяется симбатно температуре кипения растворителя. На наличие растворителя в свежесформованном волокне указывают и данные ДСК (рисунок 23).

На кривых ДСК для свежесформованных волокон из растворов ПАН в ДМФА, ДМСО и ДМАА в области температур 50–130°C регистрируется эндопик, который отсутствует у волокон после их сушки. Величина энтальпии эндопика, ответственного за удаление растворителя, зависит от температуры кипения используемых растворителей. Наибольшее значение ΔH в этой области имеют кривые ДСК свежесформованного ПАН материала, полученного из растворов в ДМСО, наименьшее – из растворов в ДМФА.

Таблица 11 – Зависимость остаточного содержания растворителя в свежесформованных ПАН волокнах из растворов полимера в различных растворителях

Растворитель	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	С, %	Остаточное содержание растворителя в волокне, %	Данные ДСК		
				Характеристика эндообласти		$\Delta H, \text{Дж/г}$
				$t_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кон.}}, ^\circ\text{C}$	
ДМФА	153	10	10,5	50	126	27,9
		12	10,7	60	137	33,9
ДМАА	165,5	10	15,7	76	126	13,5
		12	14,6	56	125	36,6
ДМСО	189	10	17,0	63	138	31,7
		12	17,1	58	131	40,9

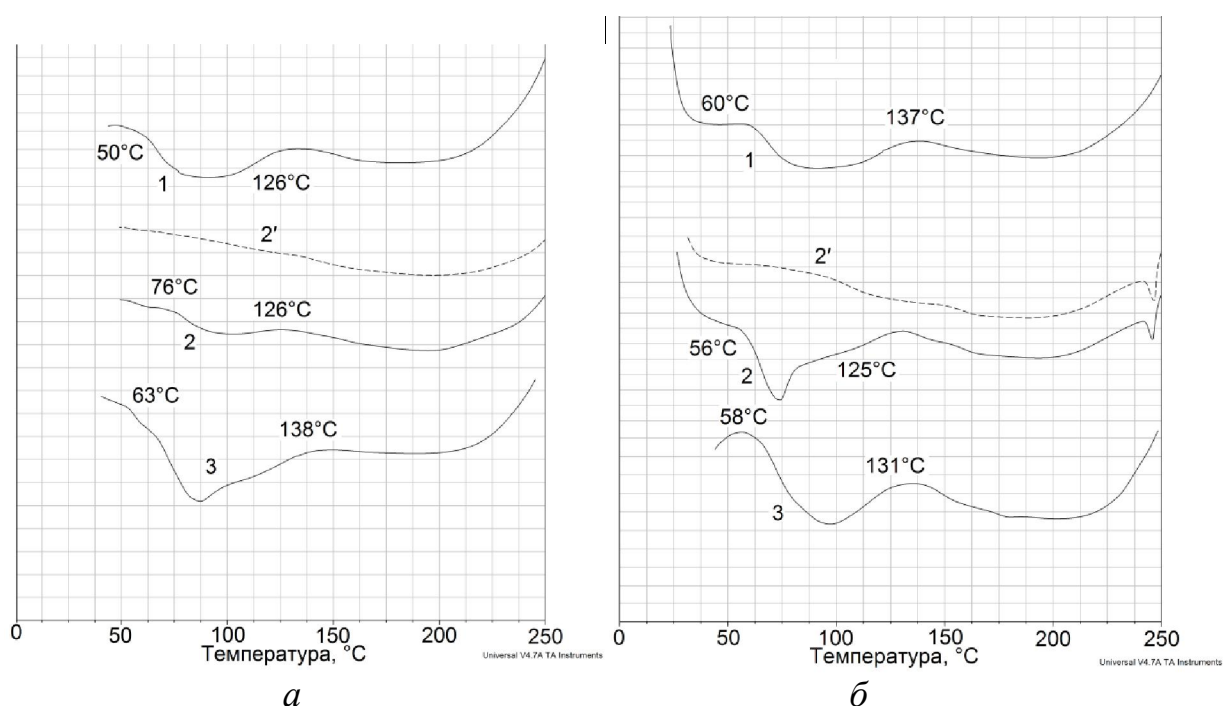


Рисунок 23 – Кривые ДСК (инертная среда) нановолокнистых материалов из ПАН до (1–3) и после сушки (2'), полученных из растворов с концентрацией, %: а – 10; б – 12

Растворитель ДМФА (1), ДМАА (2, 2'), ДМСО (3)

Оптимизация параметров формовочного раствора и технологических параметров процесса электроформования предполагает подбор таких условий, при которых обеспечивается наибольшая производительность процесса, стабильность волокнообразования и получение прочного бездефектного на-

новолокнистого материала. Анализ технологических параметров переработки растворов полиакрилонитрила в ДМФА, ДМАА и в ДМСО с концентрацией 7–12 % методом электроформования позволил установить условия, отвечающие перечисленным выше требованиям. Технологически приемлемыми для переработки на установке «Nanospider™» являются растворы полиакрилонитрила в ДМФА и ДМАА с концентрацией 10–12 %. Из них с технико-экономической точки зрения наиболее целесообразно использование растворов с концентрацией 12 %. Оптимизированны параметры процесса бесфильтрного электроформования ПАН волокон из растворов в ДМФА и ДМАА, обеспечивающие стабильность переработки растворов и формирования прочного малодефектного волокнистого материала приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Оптимальные параметры процесса бесфильтрного электроформования нановолокон из растворов ПАН

Параметры формовочного раствора				Напряжение, кВ		Общая характеристика процесса электроформования
Растворитель	Концентрация, %	η_0 , Па·с	Электропроводность, мкСм/см	Начальное	Рабочее	
ДМФА	12	3,27	225	20–25	33–35	Формование проходит стабильно. Формируется прочный слой волокнистого материала без склеек и с незначительным содержанием дефектов
ДМАА	12	3,92	230	22–25	34–37	

Расстояние между электродами 190 мм

Что касается растворов ПАН в ДМСО, то высокая температура кипения растворителя при данном техническом оформлении процесса (расстояние между электродами 190 мм, влажность ~55 %) не обеспечивает возможности должного удаления растворителя, а высокая вязкость затрудняет переработку растворов методом бескапиллярного электроформования.

Как было показано в разделе 3.1, при введении в раствор ПАН нитрата серебра в количестве 0,5–2 % происходит резкое увеличение вязкости раствора (в 6–8 раз). Существенное структурирование растворов при содержа-

нии AgNO_3 свыше 1 % делает их переработку в нановолокнистый материал в условиях установки «Nanospider™» невозможной. Способность к переработке методом бескапиллярного электроформования проявляют только растворы с содержанием нитрата серебра в количестве не более 0,5 %, но и в этом случае процесс формования может осложняться образованием отдельных толстых струй раствора и формированием неравномерного материала (таблица 13).

Таблица 13 – Влияние нитрата серебра на протекание процесса электроформования из растворов полиакрилонитрила в ДМАА

Параметры формовочного раствора			Напряжение, кВ		Общая характеристика процесса электроформования
$S_{\text{ПАН}}, \%$	Содержание $\text{AgNO}_3, \%$	$\eta_0, \text{Па}\cdot\text{с}$	Начальное	Рабочее	
10	0	1,88	20–22	30–33	Процесс формования проходит стабильно. Формируется прочный волокнистый материал без дефектов
	0,5	5,88	23–25	35–40	Раствор обладает волокнообразующей способностью, но иногда процесс формования осложняется образованием отдельных толстых струй по краям материала
	0,75	7,06			Растворы не способны к волокнообразованию в условиях электроформования
	1,0	7,45			
12	0	3,92	22–25	34–37	Процесс формования проходит стабильно. Формируется прочный волокнистый материал без дефектов
	0,5	6,66	25–27	35–42	Раствор обладает волокнообразующей способностью, но иногда процесс формования осложняется образованием отдельных толстых струй по краям материала
	1,0	25,8			Растворы не способны к волокнообразованию в условиях электроформования
	1,5	28,2			
	2	32,9			

Электропроводность 230 мкСм/см. Расстояние между электродами 190 мм

Структурирование раствора в присутствии AgNO_3 (2 %) осложняет и процесс получения плёнок коагуляционным методом, что, прежде всего, проявляется в существенном изменении морфологии поверхности плёнки. Вместо равномерного отчётливо выраженного фибриллярного характера поверхности с высотой микрорельефа 10–15 нм для плёнки из раствора ПАН, не содержащего нитрат серебра (рисунок 24 а), в процессе высаживания плёнки из

растворов с 2 % AgNO_3 формируется менее равномерный поверхностный слой с высотой микрорельефа до 35–60 нм (рисунок 24 в, г). На микрофотографиях поверхности визуализируются крупные сферические образования размером до 60–100 нм, что может быть следствием снижения диффузионных процессов при коагуляции полимера вследствие высокой вязкости раствора.

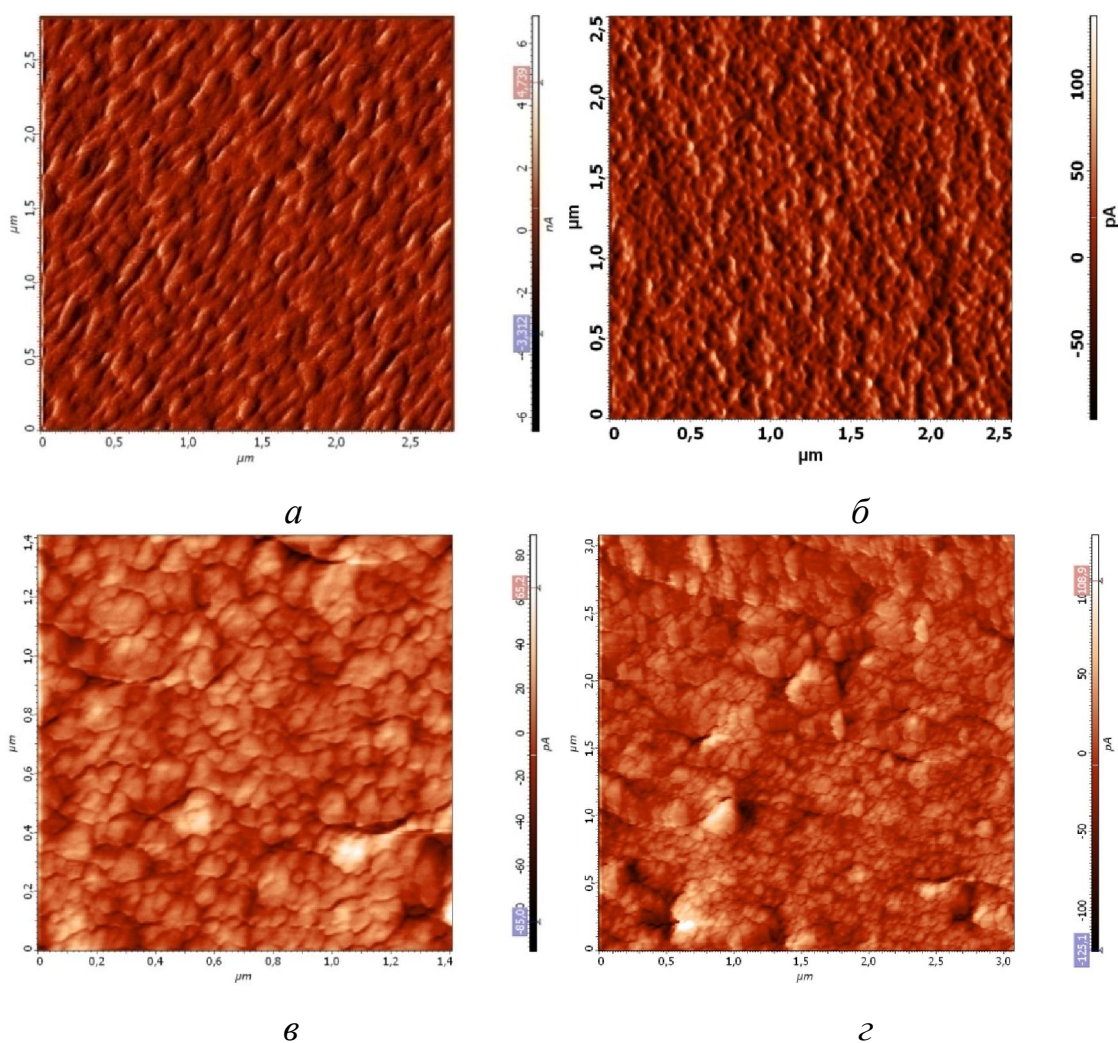


Рисунок 24 – Микрофотографии (АСМ) поверхностей плёнок из растворов ПАН в ДМАА с нитратом серебра в количестве, %: а – 0; б – 0,5; в, г – 2

Микрофотографии поверхностей плёнок, содержащей 0,5 % нитрата серебра, и обычной отличаются несущественно, хотя, согласно 3D-изображениям, высота микрорельефа повышается в среднем в 4–5 раз (рисунки 24 а, б, 25 а, б).

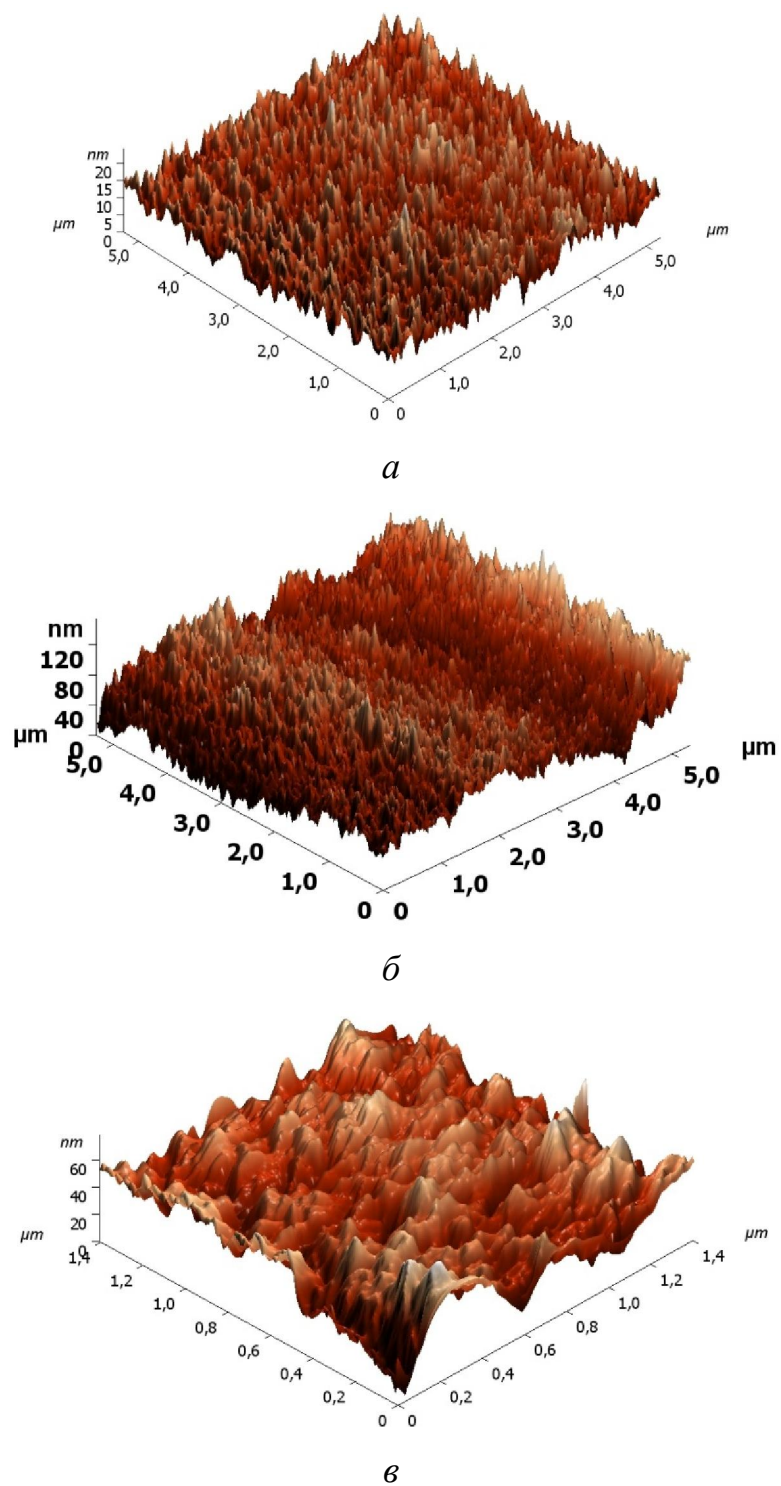


Рисунок 25 – 3D-изображения микрорельефа поверхности плёнок из растворов ПАН в ДМАА с нитратом серебра в количестве, %:
a – 0; *б* – 0,5; *в* – 2

Таким образом, на основании проведённых исследований и полученных результатов показано, что стабильность режимов электроформования полиакрилонитрильного нановолокнистого материала при установленных рабочих напряжениях и электропроводности полимерной системы определяется преимущественно вязкостью раствора, которая не должна превышать 4 Па·с. Уже при вязкости около 6 Па·с отмечаются нарушения при формовании, независимо от того, за счёт чего произошло это повышение – увеличение концентрации полимера, химического строения органического растворителя или введения AgNO_3 .

Разработаны условия процесса получения нановолокнистого ПАН материала методом бесфильтрного электроформования на установке «Nanospider™» на основе переработки формовочных растворов в ДМАА и ДМФА. Определены технологические параметры процесса электроформования: концентрация полимера, вязкость раствора, рабочее напряжение, коэффициент поверхностного натяжения и электропроводность раствора. Найдены условия, обеспечивающие стабильность переработки растворов и формирования прочного малодефектного волокнистого материала.

3.3 Закономерности термохимических превращений нановолокнистого полиакрилонитрильного материала, полученного методом электроформования [134–136]

В данном разделе исследованы закономерности термохимических превращений ПАН нановолокон, полученных путём переработки растворов различной концентрации в апротонных растворителях (диметилформамиде, диметилацетамиде и диметилсульфоксиде) методом бескапиллярного электроформования. С целью выявления особенностей термохимических характеристик полученных наноразмерных волокон в сравнимых условиях аналогичные исследования были проведены для стандартного ПАН волокна микронового размера.

Одной из основных реакций, протекающих в полиакрилонитриле на начальной стадии термообработки в процессе получения углеродных волокон, является циклизация с участием нитрильных групп, приводящая к формированию лестничной структуры полимера, которая во многом определяет последующий процесс карбонизации, выход и свойства УВ. Поскольку при циклизации формируются устойчивые шестизвенные циклы, реакция сопровождается уменьшением свободной энергии, является термодинамически выгодным процессом и протекает уже на начальной стадии термопревращения ПАН. Экзотермичность процесса циклизации позволила нам исследовать его в условиях моделирования термообработки в температурной области 100–300°C с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии.

Предполагая возможность изменения структуры ПАН волокон в результате варьирования условий формования в электрическом поле, таких как концентрация полимера в растворе и типа используемого растворителя, в качестве объектов исследования использованы волокна, полученные электроформованием из растворов с концентрацией полимера 10 и 12 % в различных растворителях ДМФА, ДМАА и ДМСО.

Данные **дифференциально-сканирующей калориметрии**, полученные при исследовании нано- и стандартного ПАН волокон, приведены на рисунках 26–28 и суммированы в таблице 14.

Кривые ДСК, снятые в атмосфере азота, показывают, что процессы циклизации для стандартного волокна и ПАН нановолокон проходят в широкой температурной области 200–320°C с чётким максимумом при температуре 290–294°C с различной энтальпией процессов. В большинстве случаев для нановолокна процессы циклизации начинаются при более низкой температуре 200–213°C, чем в случае обычного ПАН волокна. Установлено, что на ширину температурного интервала тепловыделения, регистрируемую на кривых ДСК ПАН нановолокон, условия получения волокон: концентрация формовочного раствора и природа растворителя не оказывают влияния.

В тоже время, величина экзoeffекта имеет тенденцию к небольшому повышению с увеличением концентрации полимера от 10 до 12 % во всех растворителях, по-видимому, в результате изменения структуры волокон (рисунок 26 *а*), поскольку известно, что увеличение содержания полимера в формовочном растворе облегчает пластификационное вытягивание, что влияет на формирование структуры волокна [126].

Аналогичное влияние на термопревращения полиакрилонитрила оказывают и используемые растворители (рисунок 26 *б*).

Таблица 14 – Данные дифференциально-сканирующей калориметрии ПАН нановолокнистого материала, полученного в различных условиях бескапиллярного электроформования

Условия получения волокна		Характеристика экзообласти			
Растворитель	С _{ПАН} , %	Т _н , °C [*]	Т _к , °C ^{**}	Т _{max} , °C	ΔН, Дж/г
Волокно со стадии формования					
ДМФА	10	198	309	292	318
ДМАА		238	317	291	325
ДМСО		203	293	293	312
ДМФА	12	213	311	292	387
ДМАА		245	329	290	303
ДМСО		214	311	292	368
Волокно после сушки					
ДМФА	10	206	309	292	342
ДМАА		205	320	290	255
ДМСО		209	309	294	374
ДМФА	12	213	310	293	470
ДМАА		213	320	290	352
ДМСО		200	311	291	409
Стандартное ПАН волокно		225	313	293	432

*T_н – температура начала экзопика

**T_к – температура конца экзопика

Согласно данным ДСК, для ПАН нановолокон со стадии формования, содержащих 10–15 % растворителя, отмечается снижение величины суммарного теплового эффекта, по всей вероятности, обусловленное протеканием физико-химических процессов с участием растворителя (десольватации полимера и испарения растворителя), сопровождающихся поглощением тепла.

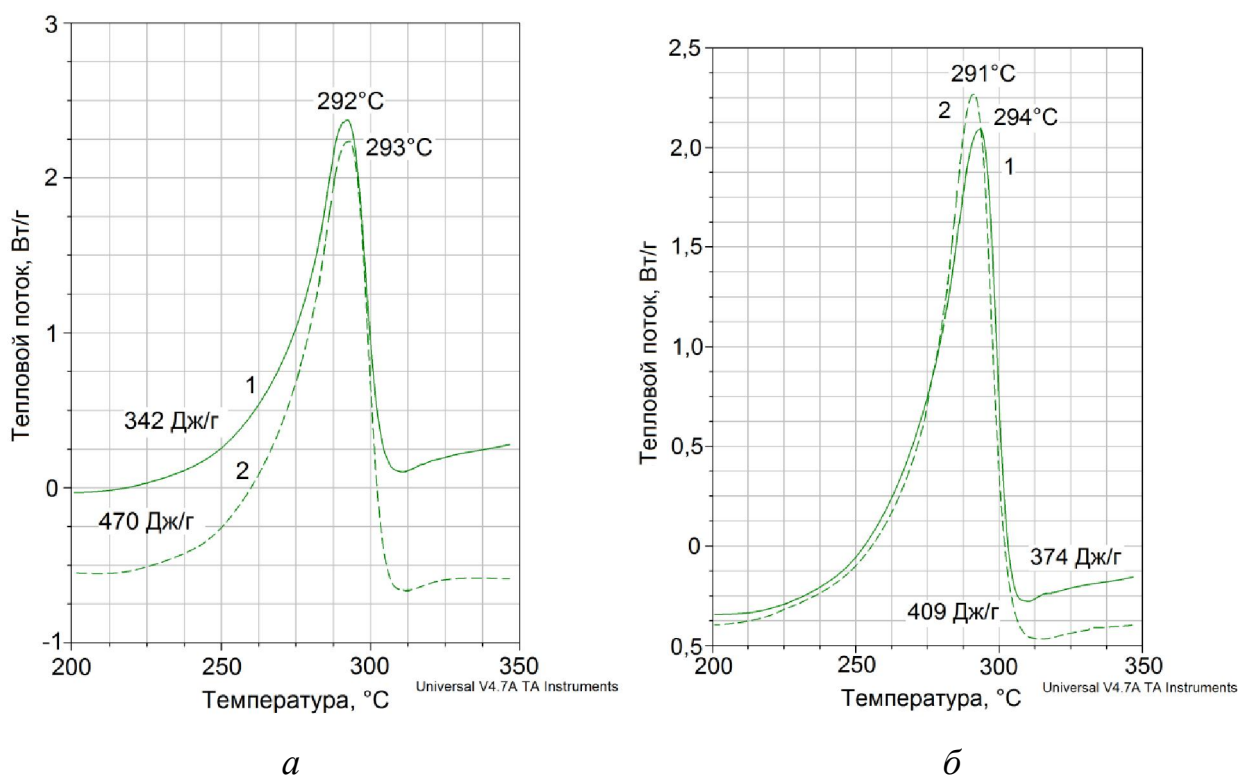


Рисунок 26 – Влияние концентрации формовочного раствора на тепловыделение нановолокнистого материала, полученного из растворов ПАН различной концентрации:

a – в диметилформамиде; *б* – в диметилсульфоксиде

Концентрация, %: 10 (1), 12 (2)

Как следует из экспериментальных данных, несмотря на общность вида кривых дифференциально-сканирующей калориметрии и идентичности положения максимума экзопика для ПАН волокон, полученных бескапиллярным электроформованием и стандартным коагуляционным способом (рисунок 27), в случае ультратонких ПАН волокон происходит смещение температуры начала тепловыделения в область более низких температур на 10–15°C, небольшое снижение высоты экзопика и уменьшение экзоэффекта в среднем на 60–70 Дж/г (таблица 14). Расширение области температур, в которых реализуется процесс тепловыделения, показывает, что реакция циклизации в ультратонких волокнах начинается раньше, а уменьшение энтальпии позволит проводить её с большей скоростью.

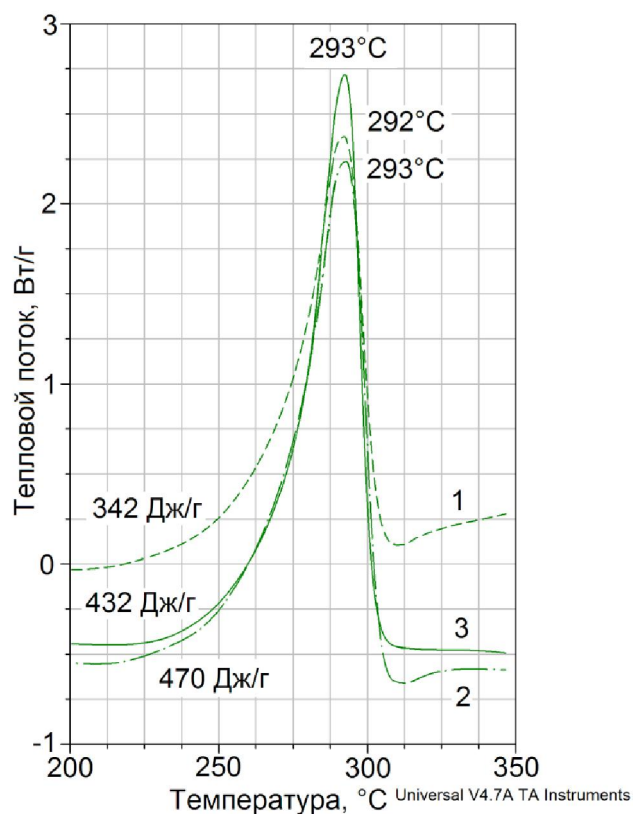


Рисунок 27 – Кривые ДСК (инертная среда):
нановолокон (1, 2) и стандартного ПАН волокна (3)

Состав формовочных растворов: растворитель ДМФА;
концентрация, % – 10 (1), 12 (2)

Одной из возможных причин выявленных различий в протекании процессов циклизации ПАН, по-видимому, является снижение диаметра и макрорегетерогенности структуры ультратонких волокон в поперечном сечении, полученных электроформованием, что создаёт более благоприятные условия для реализации химических и структурных превращений с участием нитрильных групп полимера. При этом известно, что к основным морфологическим особенностям стандартного ПАН волокна относится высокая макрорегетерогенность в сечении, тогда как специфика процесса формирования ультратонких и наноразмерных волокон в электрическом поле предполагает формирование более однородной структуры, т. к. к моменту образования твёрдой фазы волокна уже завершаются процессы деформации волокон в жидкой фазе и релаксация напряжений.

В литературе приводятся противоречивые данные о характере тепло-выделения ПАН нановолокон в процессе термоокисления. В работе [137] показано смещение экзопика для нановолокнистого материала в область более низких температур по сравнению с плёнкой, полученной из того же раствора. В тоже время, в работе [138] по карбонизации ПАН волокон, полученных методом капиллярного электроформования из 10 %-го раствора в ДМФА, отмечается отсутствие различий в экзопиках нановолокнистого материала и обычных волокон и плёнок, полученных коагуляционным способом из аналогичных растворов, которое авторы объясняют тем, что при электроформовании не происходит увеличения степени кристалличности и ориентации волокон.

При нагреве термоокисленных ПАН нановолокон на кривых ДСК появляется экзопик в области 338°C, что может свидетельствовать о переходе процесса термопревращений на новую стадию, сопровождающуюся протеканием других типов реакций в полимерной системе. Как видно из рисунка 28 *а*, экзопик смещается в область более высоких температур (~50°C), и снижается мощность теплового потока примерно на 0,5 Вт/г.

Наблюдаемое на кривых ДСК термоокисленных ПАН нановолокнистого материала и стандартного волокна повышение температуры максимума экзопика для термоокисленного нановолокна на 15°C и на 0,5 Вт/г увеличение теплового потока по сравнению со стандартным волокном позволяет сделать вывод о более высокой скорости термохимических превращений в наноматериале (рисунок 28 *б*).

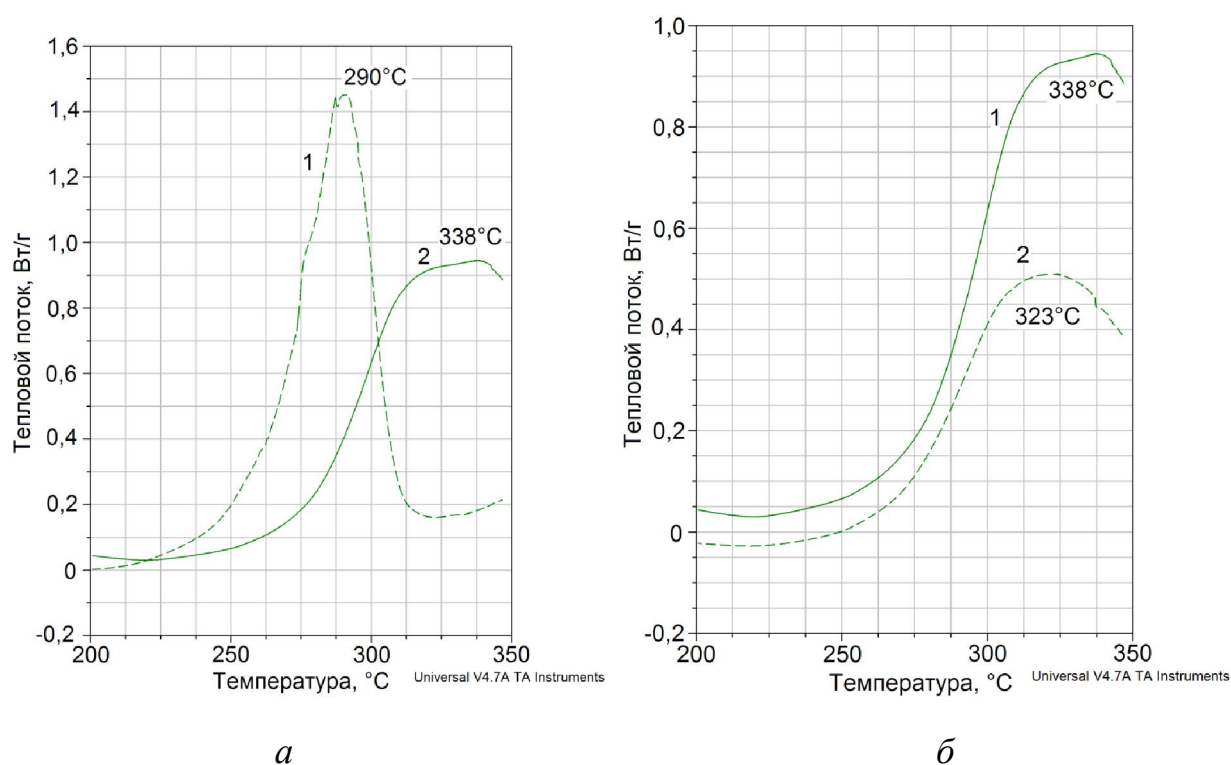


Рисунок 28 – Кривые ДСК (инертная среда): *а* – нановолокнистого материала до (1) и после термоокисления (2); *б* – термоокисленных ПАН волокон: нановолокнистого материала (1), стандартного волокна (2)

Условия термоокисления: температура 280°C, время 20 минут. Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация 10 %, растворитель ДМАА

Результаты **термогравиметрических исследований** нановолокнистых полиакрилонитрильных материалов представлены на рисунках 29–36, 38, 39 и в таблицах 15–18.

Дифференциальные кривые потери массы нановолокнистых материалов из ПАН в воздушной среде имеют общий мономодальный характер для всех образцов независимо от условий получения методом электроформования (типа растворителя и концентрации полимера в растворе) (рисунок 29). Потеря массы до 9 % на начальной стадии в области 260–300°C возможно связана с удалением низкомолекулярных фракций олигомерного строения и не оказывает существенного влияния на процессы дальнейшего термоллиза ПАН (рисунок 30).

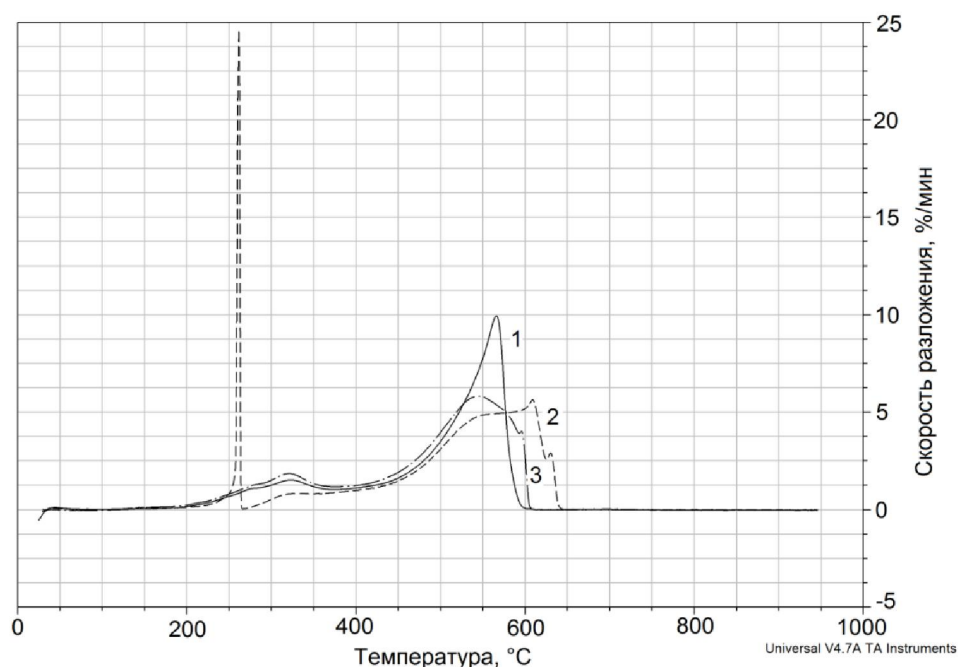


Рисунок 29 – Дифференциальные кривые ТГА нановолокнистых полиакрилонитрильных материалов, полученных электроформованием из растворов в разных растворителях: ДМФА (1), ДМАА (2), ДМСО (3) (воздушная среда)

Концентрация – 12 (1, 2), 10 (3) %

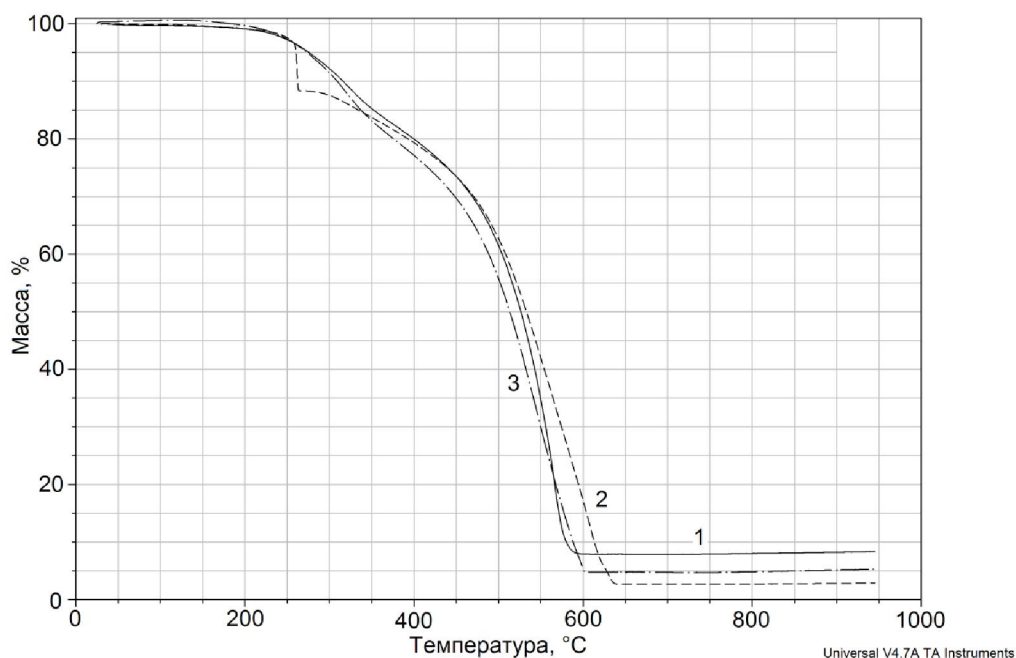


Рисунок 30 – Интегральные кривые ТГА нановолокнистых полиакрилонитрильных материалов, полученных электроформованием из растворов в разных растворителях: ДМФА (1), ДМАА (2), ДМСО (3) (воздушная среда)

Концентрация – 12 (1, 2), 10 (3) %

Таблица 15 – Данные термогравиметрического анализа ПАН материалов

Нановолокна, полу- ченные в условиях		V _{max} , %/мин.	t _{Vmax} , °C	Коксовый остаток, % при температуре, °C							
Растворитель	C _{ПАН} , %			400	500	600	650	700	750	800	900
Воздушная среда											
ДМАА	12	5,6	609	79	63	17	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
ДМСО	10	5,8	546	77	56	5,2	5,0	4,7	4,7	4,7	4,7
ДМФА	12	9,9	566	80	62	7,9	7,8	7,8	7,8	7,9	7,8
Стандартное волокно		7,3	632	74	67	37	5,0	0,6	0,6	0,5	0,5
Инертная среда											
ДМАА	12	1,2	707	85	79	70	64	58	53	47	38
ДМСО	10	3,5	421	66	47	45	44	43	42	41	37
ДМФА	12	3,8	421	61	40	38	37	36	35	33	28
Стандартное волокно		2,1	373	73	66	62	61	59	57	56	51

В среднем скорости разложения для всех ПАН материалов невысокие и составляют 6–9 %/мин. Однако температуры максимальной скорости разложения для нановолокнистых материалов более низкие (550–600°C), чем для стандартного ПАН волокна (630°C) (таблица 15). Кроме того, данные указывают на более низкую область температур (примерно на 50°C) начала разложения ПАН материалов, полученных электроформованием (рисунок 31). Основные процессы разложения в окислительной среде для нановолокнистого ПАН протекают в более узкой области температур по сравнению со стандартным ПАН волокном (250–550°C и 300–650°C соответственно), о чём свидетельствуют значения коксового остатка (таблица 15). При 400°C коксовый остаток у нановолокнистых материалов несколько больше, чем у стандартного волокна, но последующий более интенсивный процесс распада наноматериалов приводит к тому, что при 600°C КО составляет всего 5–17 %, тогда как для стандартного волокна в этих условиях 35–37 %. Полное разложение обычного ПАН волокна происходит при 650°C.

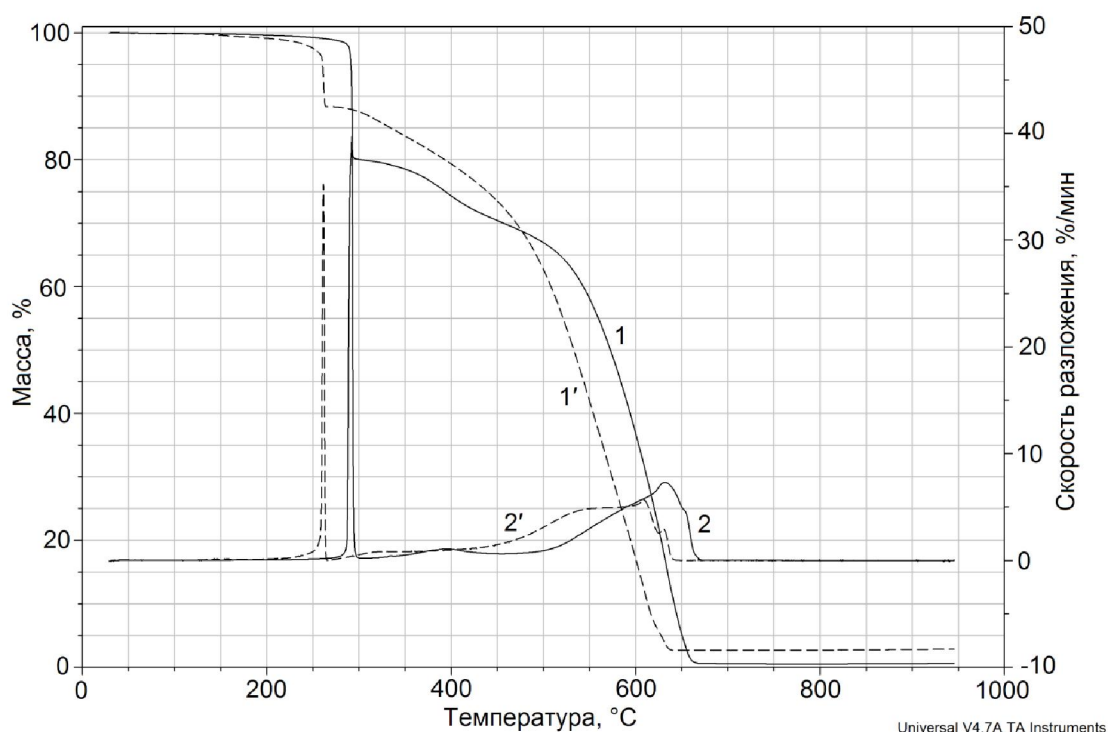


Рисунок 31 – Кривые ТГ (1, 1') и ДТГ (2, 2') для стандартного ПАН волокна (1, 2) и нановолокнистого полиакрилонитрильного материала (1', 2') (воздушная среда)

Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация – 12 %, растворитель – ДМАА

При термообработке исследуемых ПАН волокон в инертной среде уже, начиная с 450–500°C, конденсационные процессы, приводящие к структурированию полимера, превалируют над термодеструкцией, результатом чего является более высокий уровень сохранения твёрдого коксового остатка (33–47 %) до температуры 800°C (рисунок 32, таблица 15).

Наряду с этим происходит смещение максимальной скорости разложения нановолокнистых ПАН материалов в область высоких температур на 50°C, а для некоторых образцов и более. Однако, несмотря на это, в конечном итоге нановолокнистый материал в инертной среде также менее устойчив к высокотемпературной обработке по сравнению со стандартным ПАН волокном, вследствие чего коксовый остаток в широкой области температур примерно на 10–15 % ниже.

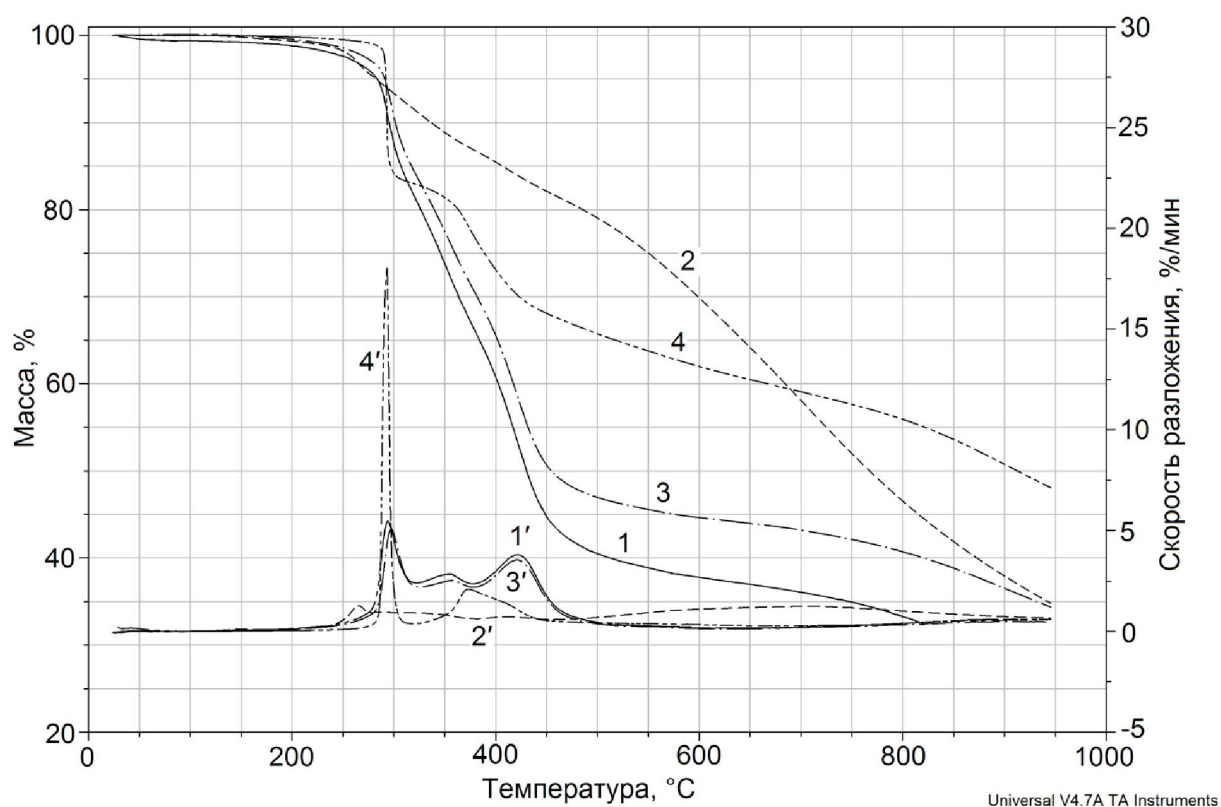


Рисунок 32 – Кривые ТГ (1–4) и ДТГ (1'–4') для нановолокнистых материалов из ПАН (1–3, 1'–3') и стандартного волокна (4, 4') (инертная среда)

Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация – 12 (1, 2, 1', 2'), 10 (3, 3') %, растворители – ДМФА (1, 1'), ДМАА (2, 2'), ДМСО (3, 3')

Более низкая термическая устойчивость нановолокнистого ПАН возможно является следствием усиления процессов деструкции полимера, что обусловлено меньшими геометрическими размерами волокон.

3.4 Исследование процесса получения углеродных волокон на основе нановолокнистого полиакрилонитрильного материала [139, 140]

Исследовано влияние условий термоокисления (температуры и продолжительности процесса) на полноту протекания структурных и химических превращений ПАН нановолокнистого прекурсора УВ. Дифференциальные кривые потери массы образцов ПАН наноматериалов, термоокисленных при температурах 260 и 280°C, имеют схожий бимодальный характер с максимальной скоростью разложения порядка 1,0 %/мин. (рисунок 33).

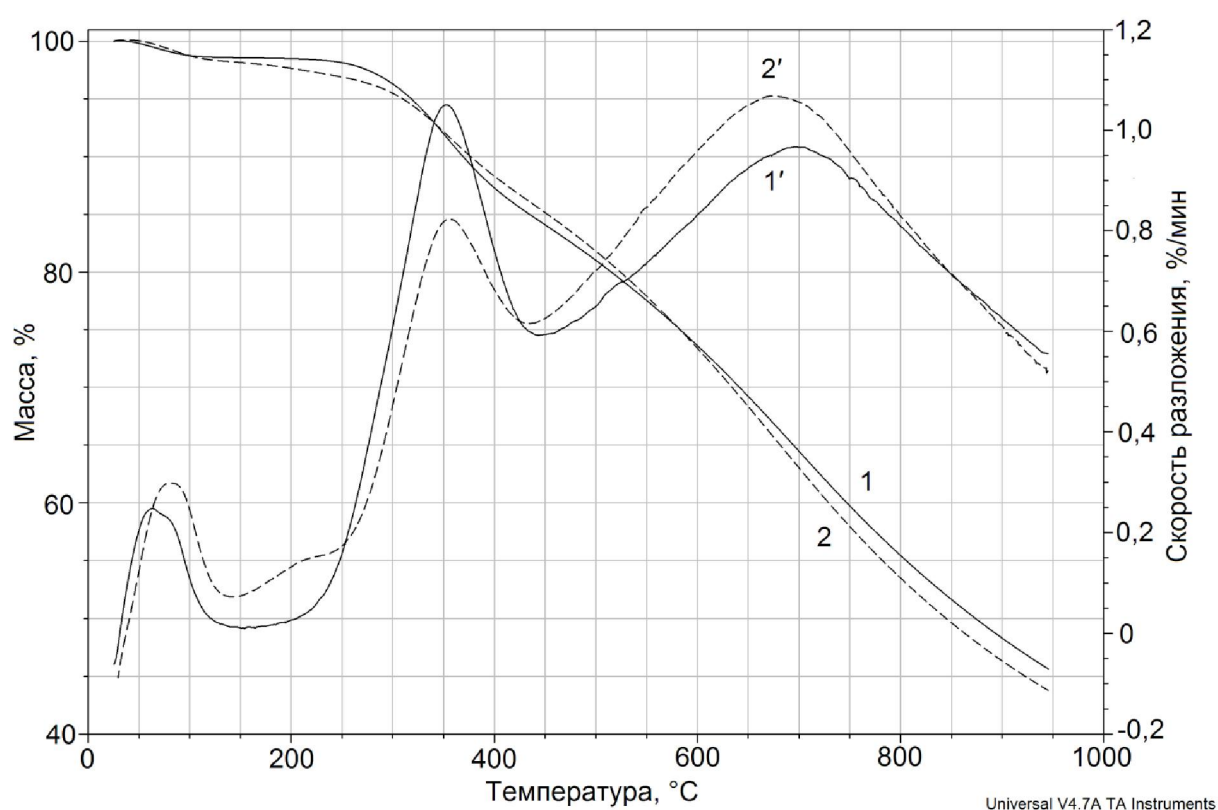


Рисунок 33 – Влияние температуры термоокисления ПАН нановолокнистых материалов на термические свойства (инертная среда)

1, 2 – кривые ТГ; 1', 2' – кривые ДТГ. Температура термоокисления, °C: 260 (1, 1'), 280 (2, 2'), время 20 минут

Таблица 16 – Влияние температуры термоокисления нановолокнистого материала на их термические характеристики в инертной среде

Температура окисления, °С	V _{1max} , %/мин.	V _{2max} , %/мин.	t _{1max} , °С	t _{2max} , °С	Коксовый остаток, % при температуре, °С			
					400	600	800	900
Неоокисленный	1,2	1,2	266	707	86	70	47	38
260	1,1	1,0	354	699	87	74	56	48
270	1,3	1,4	366	810	85	70	54	45
280	0,8	1,1	356	676	88	73	54	46

Как видно из данных таблицы 16, исследуемый температурный режим окисления нановолокон практически не оказывает влияния на выход карбонизованного продукта, который при 600°С находится на уровне 70 %, а при 900°С составляет 45 %.

Для выявления влияния продолжительности термоокисления на процесс карбонизации и выход углеродных волокон окисление ПАН нановолокнистого материала проводили при 280°С и варьировании времени экспозиции от 20 до 40 минут (рисунки 34, 35). Критерием при выборе оптимальных условий термоокисления – одной из важнейших стадий получения углеродных волокон из ПАН прекурсора – служили значения коксового остатка, полученные на основе интегральных кривых потери массы в среде азота (рисунок 34) и значения кислородного индекса образцов окисленных ПАН волокон. Как видно из таблицы 17, наиболее высокие выходы карбонизованного продукта отмечаются при использовании ПАН нановолокон, предварительно окисленных в режиме 280°С в течение 20 минут, для образца, полученного из растворов в ДМАА. Это свидетельствует о формировании в принятых условиях термоокисления предструктуры полимера, благоприятной для протекания процессов карбонизации ПАН. При этом существенно повышается кислородный индекс нановолокнистого ПАН материала с 18 до 30 %.

Таблица 17 – Влияние времени экспозиции на термические свойства (инертная среда) ПАН нановолокон

Состав формовочного раствора при ЭФ ПАН нановолокон		Время окисления, мин.	$V_{\max}$, %/мин.	$t_{\max}$, °C	Коксовый остаток, % при температуре, °C			
Растворитель	Концентрация, %				400	600	800	900
ДМАА	12	10	1,3	699	87	73	48	37
		20	1,1	676	88	73	54	46
		30	1,5	688	85	65	37	25
ДМФА	12	20	1,3	694	86	69	45	35
		30	1,2	687	88	70	46	38
		40	1,6	646	84	62	33	24

Температура термоокисления 280°C

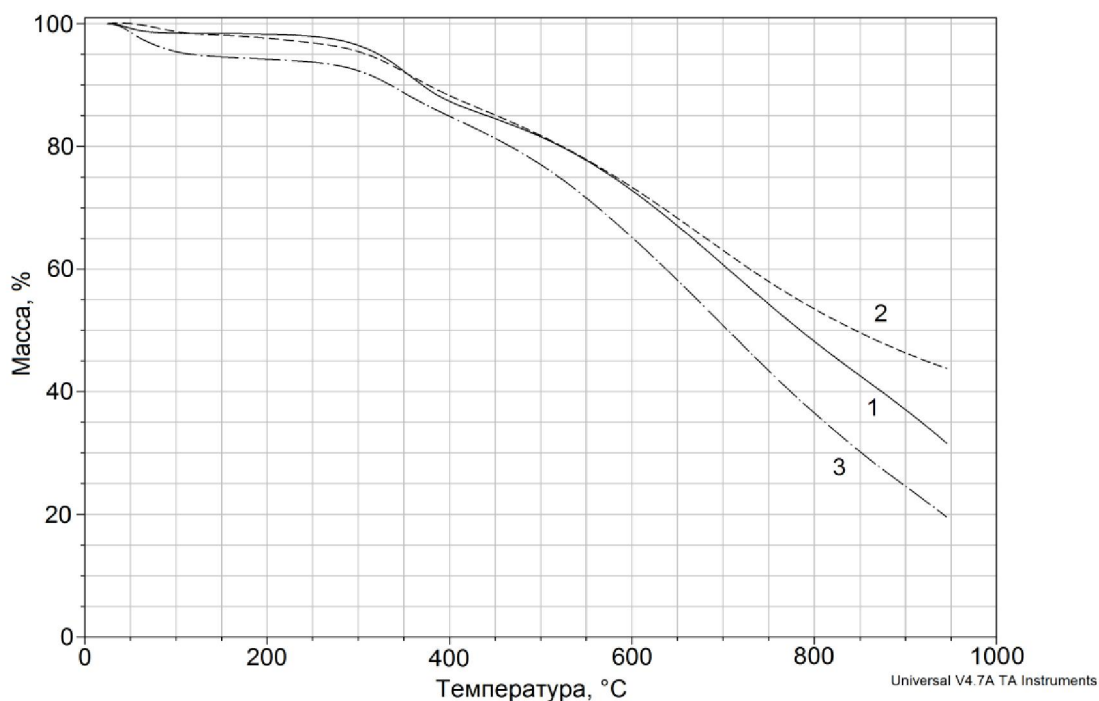


Рисунок 34 – Влияние времени термоокисления нановолокнистого ПАН материала на выходы коксового остатка

Условия термоокисления: температура 280°C, время – 10 (1), 20 (2), 30 (3) минут. Состав формовочного раствора: концентрация 12 %, растворитель ДМАА

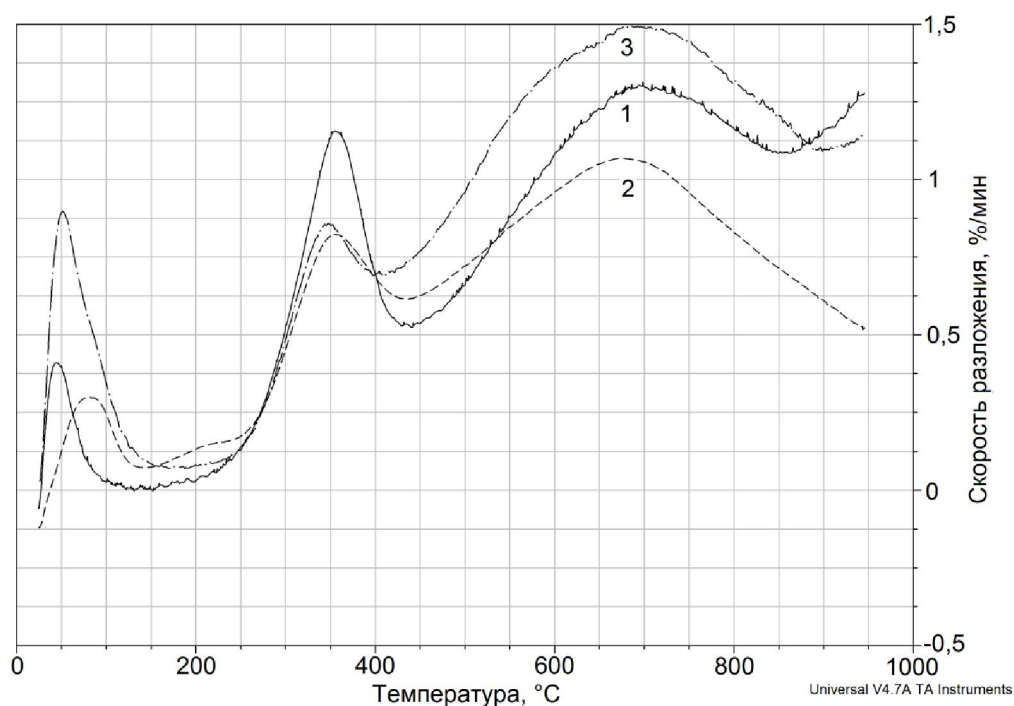


Рисунок 35 – Дифференциальные кривые ТГА нановолокнистых ПАН материалов, термоокисленных при различной продолжительности экспозиции

Условия термоокисления: температура 280°C, время – 10 (1), 20 (2), 30 (3) минут

Установленные условия термоокисления нановолокнистого полиакрилонитрильного материала (температура 280°C, продолжительность 20 минут) соответствуют таковым для стандартного ПАН волокна применительно к используемому аппаратному оформлению процесса термоокисления [141]. При этом, согласно полученным данным (таблица 16), принципиально возможно снижение температуры процесса термоокисления нановолокнистого ПАН материала до 270°C при сохранении продолжительности (20 минут). Результаты термических свойств термоокисленных нановолокнистых ПАН материалов и способности их к карбонизации представлены на рисунках 36, 38, 39 и в таблице 18.

Таблица 18 – Данные термогравиметрического анализа термоокисленных ПАН материалов

Нановолокна, полу- ченные в условиях		V _{max} , %/мин.	t _{V_{max}} , °C	Коксовый остаток, % при температуре, °C							
Растворитель	C _{ПАН} , %			400	500	600	650	700	750	800	900
Воздушная среда											
ДМАА	12	4,8	601	80	58	11	3,1	3,0	3,0	3,0	3,0
ДМСО	10	4,7	588	77	54	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
ДМФА	12	5,8	581	79	56	4,4	3,1	3,0	3,0	3,0	3,0
Стандартное волокно		5,8	655	89	75	34	10	0,6	0,6	0,6	0,6
Инертная среда											
ДМАА	12	0,8	676	88	82	73	67	63	57	54	46
ДМСО	10	1,4	701	85	76	68	64	59	54	50	43
ДМФА	12	0,9	694	86	79	69	63	57	52	45	35
Стандартное волокно		0,9	700	90	83	76	73	68	64	60	50

Условия термоокисления: температура 280°C, время экспозиции 20 минут

При сохранении мономодального характера дифференциальных кривых потери массы, снятых в воздушной среде, изменяется вид экстремальной зависимости $v=f(t)$. Происходит существенное расширение области температур (на 30–50°C) в сторону более высокой температуры, в которой реализуется экстремум в виде плато, ответственный за разложение полимера с $V_{\max}$ (рисунок 36). Наблюдаемые изменения на кривых ДТГ свидетельствуют о протекании в процессе термоокисления химических и структурных превращений с участием реакционноспособных групп сополимера акрилонитрила, что приводит к образованию термостойкой модифицированной полимерной системы. В ИК-спектрах резко уменьшается интенсивность полосы при 2240 см^{-1} , характерной для нитрильных групп ($-\text{C}\equiv\text{N}$), и регистрируются характеристические полосы 1650–1500 см^{-1} , ответственные за группы $-\text{C}=\text{N}-$ и $-\text{C}=\text{C}-$ в циклических структурах (рисунок 37). Кроме того происходит резкое уменьшение растворимости полимера (содержание гель-фракции для термоокисленных образцов составляет ~95 %).

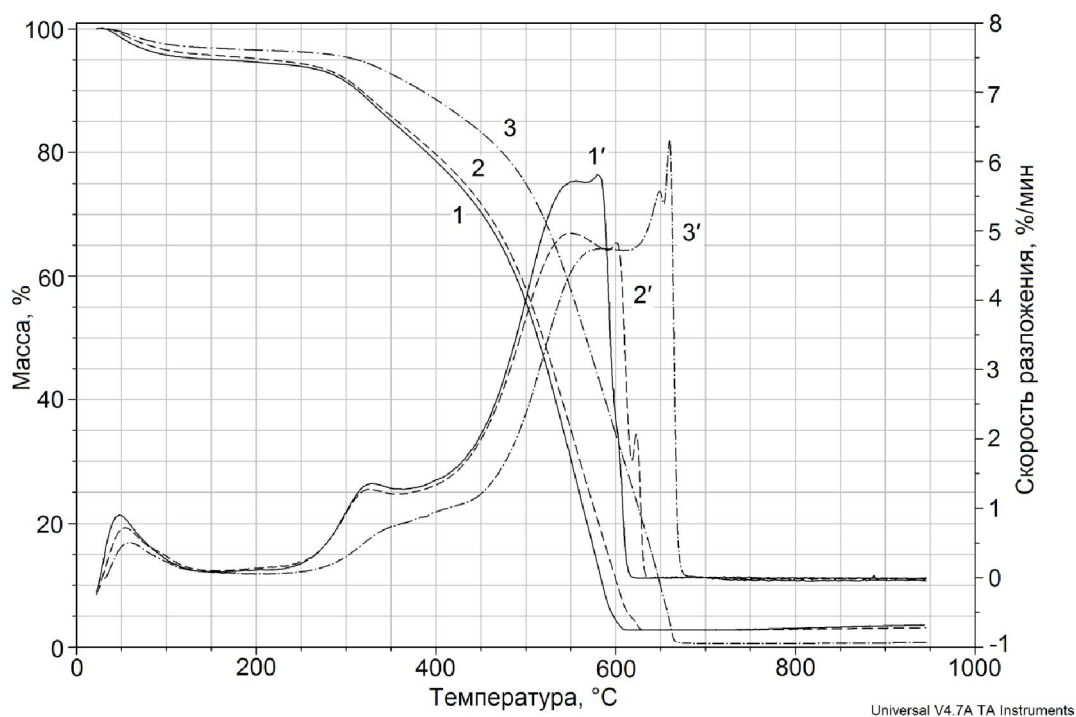


Рисунок 36 – Кривые ТГ (1–3) и ДТГ (1'–3') для термоокисленных ПАН наноматериалов (1, 2, 1', 2') и стандартного волокна (3, 3') в воздушной среде
Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация – 12 %, растворители – ДМФА (1, 1'), ДМАА (2, 2')

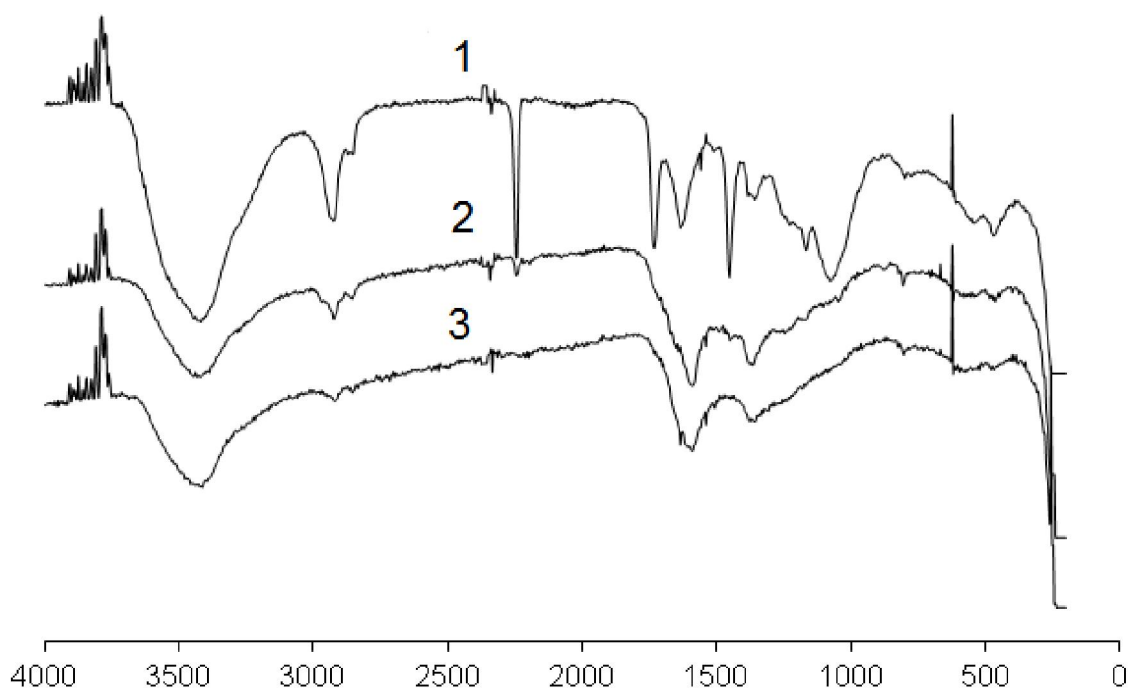


Рисунок 37 – ИК-спектры нановолокнистых ПАН материалов: исходного (1) и термоокисленных при температуре, °C: 260 (2) и 280 (3)

Время экспозиции при термоокислении 20 минут
Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация 12 %, растворитель ДМАА

Что касается окисленного стандартного ПАН волокна, дифференциальная кривая ТГ в области высоких скоростей разложения полимера имеет другой вид. В интервале 560–625°C потеря массы происходит с высокой для данного полимера, но постоянной скоростью (4,8 %/мин.). Затем скорость резко повышается до 5,8 %/мин. и при 655°C и волокно полностью разлагается (рисунок 36).

В условиях моделирования процесса **карбонизации** термоокисленного волокнистого ПАН наноматериала – термогравиметрия в инертной среде – показано, что интегральные кривые потери массы имеют пологий характер с высоким выходом карбонизованного продукта в широкой области температур вплоть до 945°C (рисунки 38, 39).

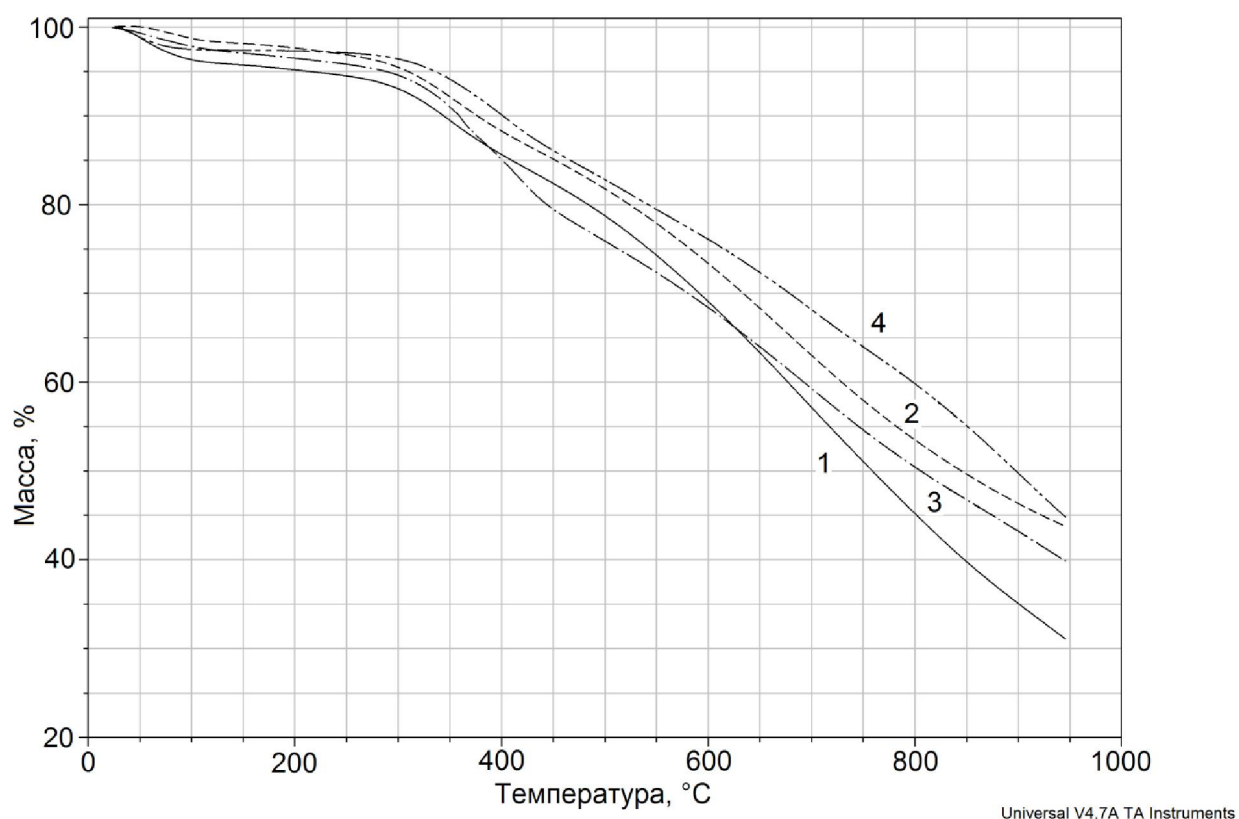


Рисунок 38 – Интегральные кривые ТГА для термоокисленных ПАН нановолокнистых материалов (1–3) и стандартного волокна (4) (инертная среда)

Условия термоокисления: температура 280°C, время 20 минут. Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация – 12 (1, 2), 10 (3) %, растворитель – ДМФА (1), ДМАА (2), ДМСО (3)

Выход карбонизованного продукта составляет 50 и 40 % при температурах 800 и 945°C соответственно, что в среднем на 10 % выше, чем для нановолокон, не подвергнутых термоокислению (таблицы 15, 18). Разница в величинах коксовых остатков для стандартного ПАН волокна в аналогичных условиях при 500°C составляет всего около 4 %, а при 900–945°C выход коксового остатка остаётся на уровне неокисленного ПАН волокна. Коксовый остаток для стандартного ПАН волокна составляет 60 и 50 % соответственно при температуре 800 и 900°C.

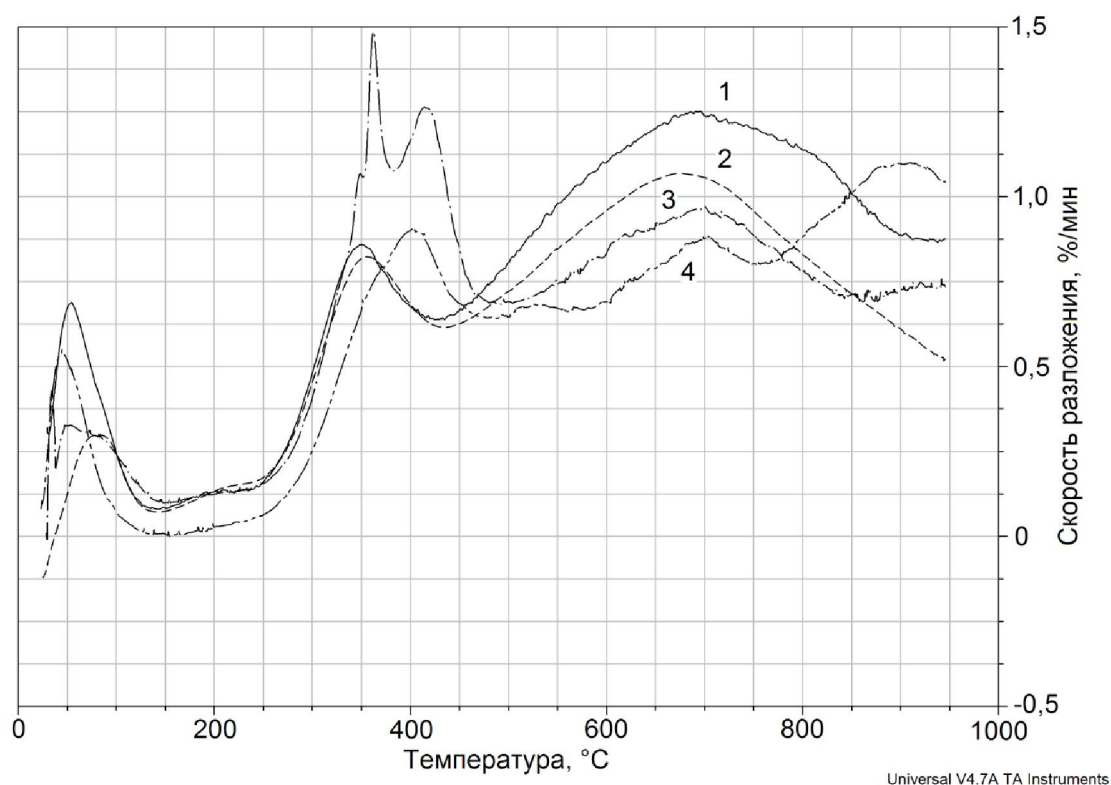


Рисунок 39 – Дифференциальные кривые ТГА для термоокисленных ПАН нановолокнистых материалов (1–3) и стандартного волокна (4) (инертная среда)

Условия термоокисления: температура 280°C, время 20 минут. Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация – 12 (1, 2), 10 (3) %, растворители – ДМФА (1), ДМАА (2), ДМСО (3)

Выявленные отличия в термических свойствах нановолокон и стандартного ПАН волокна в условиях высокотемпературной обработки общи для всех ПАН волокон, полученных электроформованием из растворов полимера в растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО). В тоже время внутри этой

группы по ряду показателей выделяются нановолокна, полученные из формовочных растворов в ДМАА. В основном это проявляется в более высокой термической устойчивости волокон в воздушной и инертной средах, в результате усиления процессов химических и структурных превращений полимера. Показано, что коксовый остаток в воздушной среде этого волокна, например, при 600°C в 2–2,5 раза выше, чем для волокон, полученных из растворов в ДМФА и ДМСО. При моделировании процесса карбонизации (инертная среда) выход УВ составляет 73 % (600°C) и 54 % (800°C) вместо 68–69 % (600°C) и 45–50 % (800°C) для нановолокон, полученных с использованием других растворителей, что может быть следствием изменений структуры волокна при электроформовании.

В реальных условиях проведения процессов **карбонизации** (900°C) и **графитации** (2000°C) показано, что термоокисленный нановолокнистый ПАН материал обладает высокой способностью к карбонизации. Согласно кривой зависимости коксового остатка от температуры (рисунок 40) выход углеродного волокна при 800°C составляет около 60 %, а при 2000°C – 50 %. При этом наиболее значительная потеря массы происходит при термообработке до 800°C с последующим небольшим уменьшением выхода углеродного остатка вплоть до температуры 2000°C.

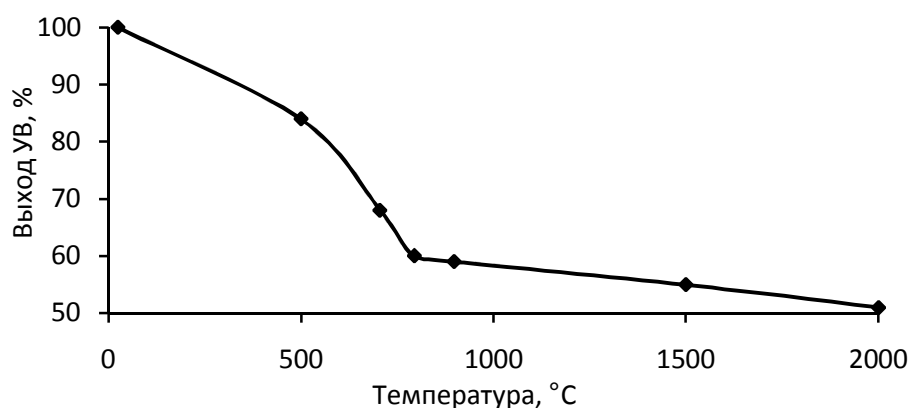


Рисунок 40 – Зависимость выхода углеродного волокна от температуры термообработки в процессах карбонизации и графитации ПАН нановолокнистого материала

В процессе высокотемпературной обработки происходит усадка нановолокнистого материала, основная (на 10–15 %) в области 600–800°C. Последующий нагрев вплоть до 2000°C свидетельствует о стабильности формы материала, поскольку величина усадки изменяется всего лишь на 4 % (таблица 19).

Таблица 19 – Зависимость усадки нановолокнистого материала от температуры термообработки

Температура, °C	Усадка, %	Температура, °C	Усадка, %
200	1	600	8
300	2	700	14
400	3	800	17
500	4	900	19

При исследовании зависимости поверхностной плотности наноматериала от конечной температуры термообработки показано, что при увеличении температуры термообработки в диапазоне 500–900°C происходит незначительное уменьшение поверхностной плотности полотна, с последующим существенным увеличением вплоть до 2000°C (рисунок 41), что обусловлено потерей массы волокнистым материалом, уменьшением площади поверхности полотна за счёт усадки и увеличением объёмной плотности элементарных волокон.

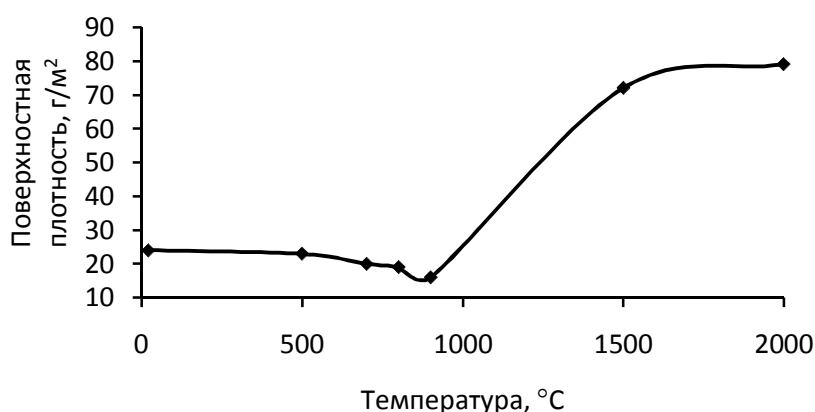


Рисунок 41 – Изменение поверхностной плотности нановолокнистого материала от температуры термообработки

Поскольку введение серебра в нановолокнистый ПАН материал предусматривало возможность получения сорбционно-активных углеволокнистых фильтрующих материалов с обеззараживающими свойствами, на данном этапе было исследовано **влияние частиц серебра на процессы карбонизации** в модельных условиях.

ПАН волокна, содержащие частицы серебра, получали путём введения нитрата серебра в количестве 0,5 % к ПАН как непосредственно в формовочный раствор на стадии его приготовления, и переработки методом электроформования, так и за счёт поверхностной обработки волокнистого материала, с последующим восстановлением ионов серебра до металлического при термообработке материала в условиях проведения термоокисления ПАН. В сопоставимых условиях проведена обработка водным раствором AgNO_3 и термоокисление полученного образца на основе стандартного ПАН волокна.

Согласно данным дифференциальных кривых разложения термоокисленных образцов нановолокнистых материалов, содержащих серебро, в инертной среде выявлено существенное снижение температуры максимальной скорости разложения (в среднем на 300°C). В результате этого на ранних стадиях термолиза формируется термостойкий продукт разложения полимера, что и обеспечивает при температурах карбонизации $750\text{--}900^\circ\text{C}$ более высокие выходы (на 20–40 %) УВ. Как видно из таблицы 20, в ряду температур карбонизации $750\text{--}800\text{--}900^\circ\text{C}$ выход коксового остатка при введении нитрата серебра в формовочный раствор составляет 62–59–54 %, что выше соответствующих значений КО для нановолокнистого ПАН материала, не содержащего серебра – 57–54–46 % соответственно (рисунок 42). Метод поверхностной обработки материала раствором AgNO_3 менее эффективен (рисунок 43).

Наличие частиц серебра в стандартном ПАН волокне также приводит к повышению карбонизирующей способности, но в сравнимых условиях введения серебра в волокно и проведения процесса высокотемпературной обработки в инертной среде достигнутые результаты ниже, чем для нановолокнистого материала (таблица 20, рисунок 44). По-видимому, это связано с нерав-

номерным распределением серебра в волокне. Подтверждением этого является более высокая эффективность метода введения серебра в волокно на стадии его формирования.

Таблица 20 – Данные ТГА термоокисленных ПАН материалов, содержащих нитрат серебра

Способ введения AgNO ₃	V _{max} , %/МИН.	t _{Vmax} , °C	Коксовый остаток, % при температуре, °C							
			400	500	600	650	700	750	800	900
Инертная среда										
Исходный нановолокни- стый материал	0,8	676	88	82	73	67	63	57	54	46
В формовочный раствор	1,3	343	83	76	71	67	65	62	59	54
На поверхность наново- локнистого материала	1,2	355	83	77	70	66	62	58	55	48
Исходное стандартное волокно	0,9	700	90	83	76	73	68	64	60	50
На поверхность стан- дартного волокна	0,9	385	89	82	77	74	72	68	66	59
Воздушная среда										
Исходный нановолокни- стый материал	4,8	601	80	58	11	3,1	3,0	3,0	3,0	3,0
В формовочный раствор	6,5	545	81	60	5,2	5,0	4,7	4,7	4,7	4,7
На поверхность наново- локнистого материала	5,4	556	82	59	8,3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Исходное стандартное волокно	5,8	655	89	75	34	10	0,6	0,6	0,6	0,6
На поверхность стан- дартного волокна	15,7	608	87	78	40	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5

Нановолокнистый материал получен из раствора ПАН в ДМАА с концентрацией 12 %

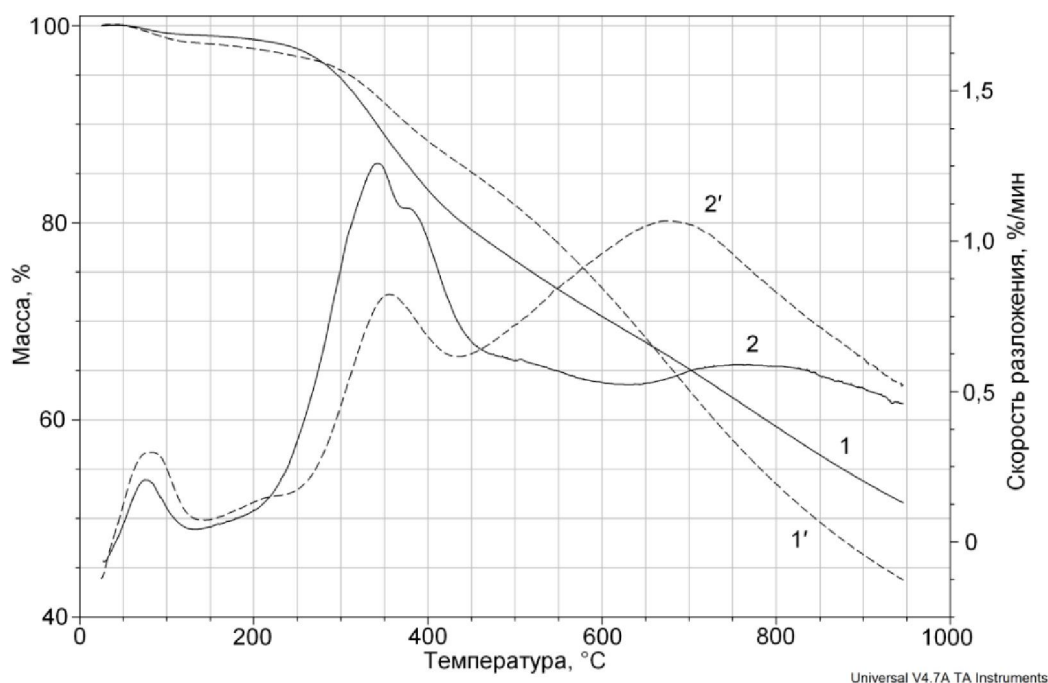


Рисунок 42 – Кривые ТГ (1, 1') и ДТГ (2, 2') для термоокисленных ПАН нановолокнистых материалов (инертная среда), содержащего серебро (1, 2), и исходного (1', 2')

Введение AgNO_3 в формовочный раствор: концентрация 12 %, растворитель ДМАА

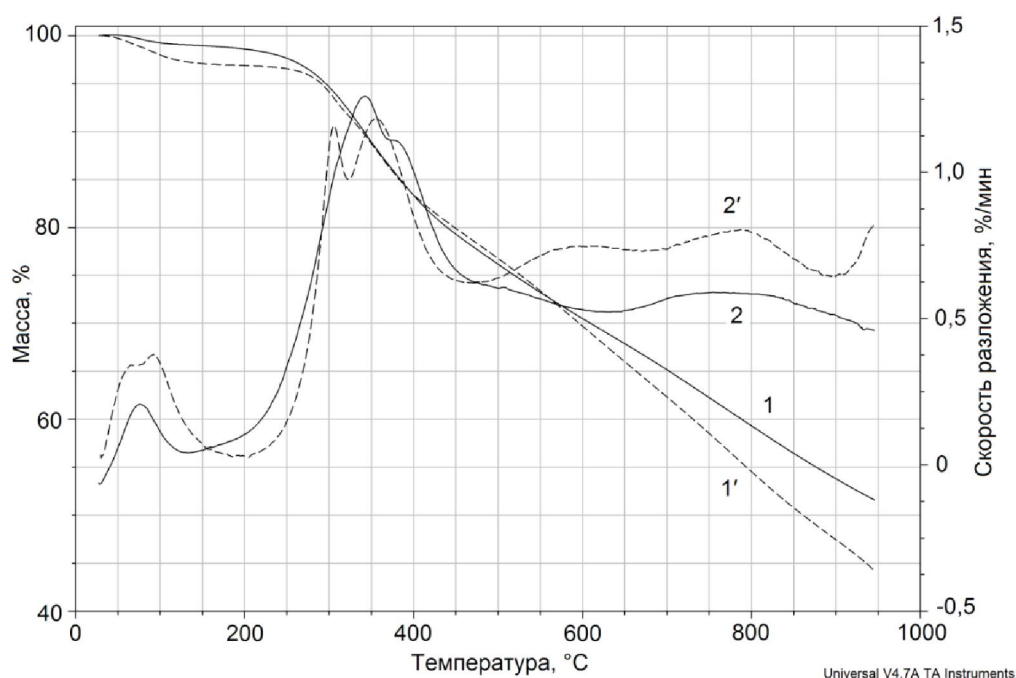


Рисунок 43 – Кривые ТГ (1, 1') и ДТГ (2, 2') для термоокисленных ПАН нановолокнистых материалов (инертная среда), содержащих AgNO_3

Способ введения AgNO_3 : в формовочный раствор (1, 2), поверхностная обработка (1', 2')
Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация 12 %, растворитель ДМАА

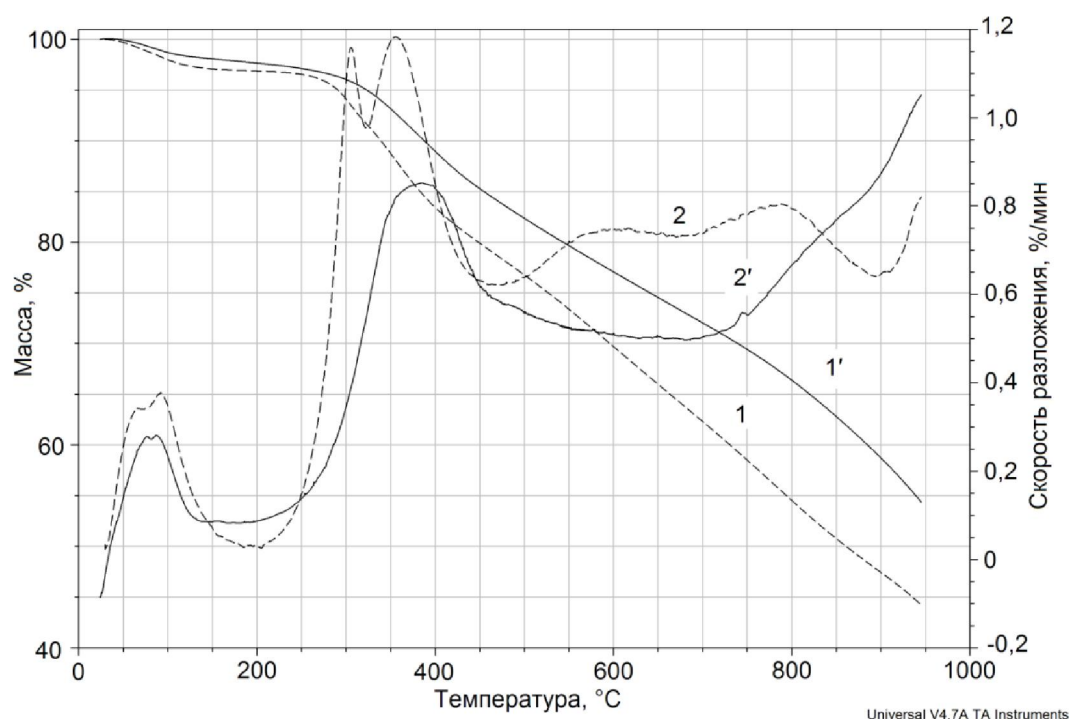


Рисунок 44 – Кривые ТГ (1, 1') и ДТГ (2, 2') для термоокисленных ПАН нановолокнистых материалов (1, 2) и стандартного волокна (1', 2') (инертная среда), обработанных раствором AgNO_3

Состав формовочного раствора для электроформования: концентрация 12 %, растворитель ДМАА

При проведении термолиза в воздушной среде влияния частиц серебра на процесс коксообразования не выявлено. Отмечается только небольшое смещение в низкотемпературную область максимальной скорости разложения (на 50°C) и её повышение (небольшое для нановолокнистого материала и практически вдвое для стандартного ПАН волокна).

3.5 Свойства нановолокнистых материалов из полиакрилонитрила

[139, 140, 142]

Одной из важных характеристик полимерных материалов является их макроструктура, в частности пористость, которая, как и тонкая структура, оказывает существенное влияние на прочностные показатели, диффузию различных реагентов и сорбционные свойства. Для оценки макроструктуры наиболее широко используются сорбционные методы, которые позволяют получить данные об удельной поверхности, объеме и размерах пор полимерных материалов.

Определение поверхностных свойств полученного нановолокнистого ПАН материала (удельной поверхности, пористости, объема пор, распределения пор по размерам) было проведено с использованием метода капиллярной конденсации азота (на приборе «Sorptomatic 1990» фирмы «Thermo Scientific» (США) в МГУ им. М. В. Ломоносова). Полученные результаты представлены на рисунках 45, 46 и в таблице 21. Удельную площадь поверхности волокнистых материалов рассчитывали по уравнениям модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), используя данные сорбции азота образцами ПАН материалов. Расчёт общего объема и распределения пор по размерам проведён с использованием метода Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Кроме того, общий объем пор был рассчитан по методу Гурвича.

Таблица 21 – Характеристика поверхности термоокисленных ПАН материалов

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г		Радиус поры, нм		Общая площадь пор, м ² /г
		по Гурвичу (при $p/p_0=0,95$)	по БДХ	Минимальный	Средний	
нановолокнистый материал	9,9	0,018	0,021	1,39	3,52	13,1
стандартное волокно	6,6	0,013	0,015	1,58	2,96	10,6

Условия термоокисления: температура 280°C, время 20 минут

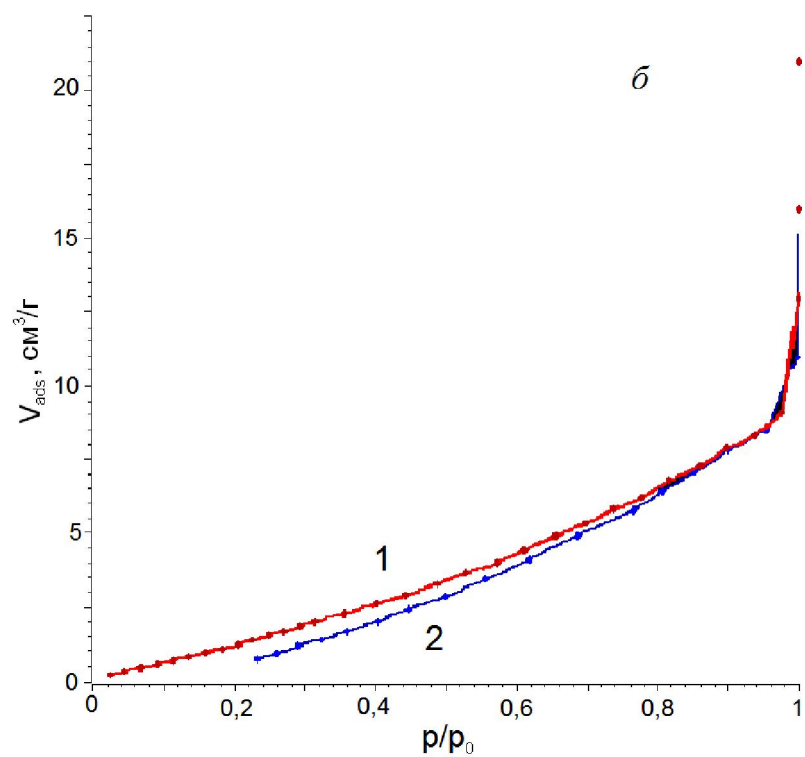
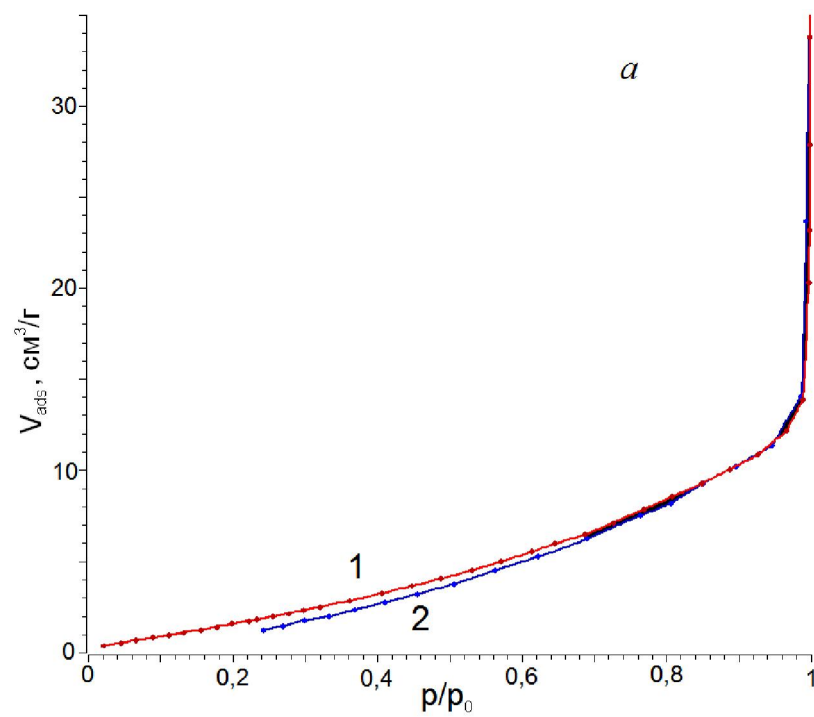


Рисунок 45 – Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота термоокисленными полиакрилонитрильным нановолокнистым материалом (а) и стандартным волокном (б)

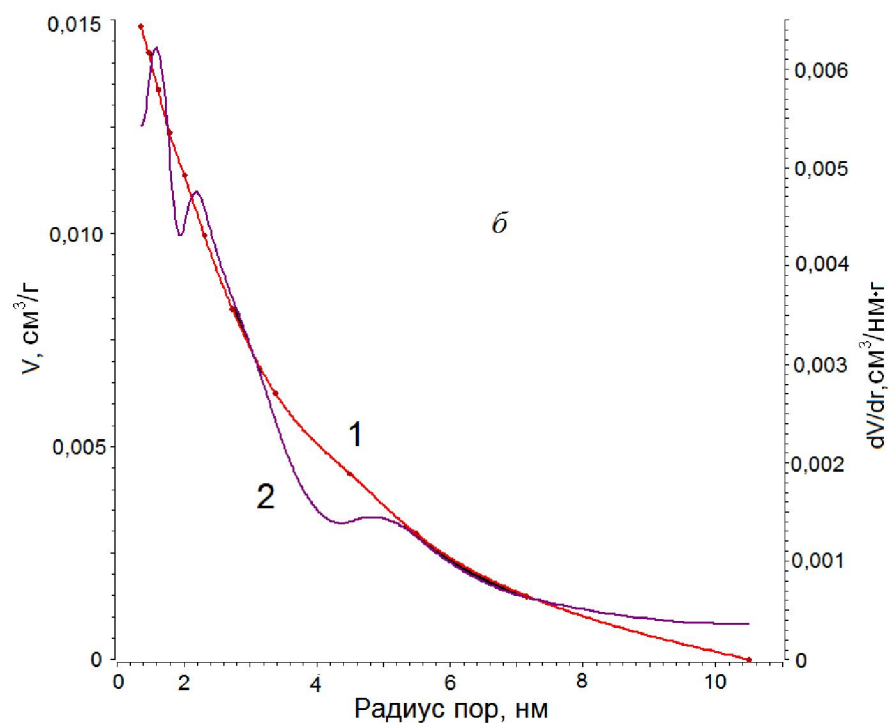
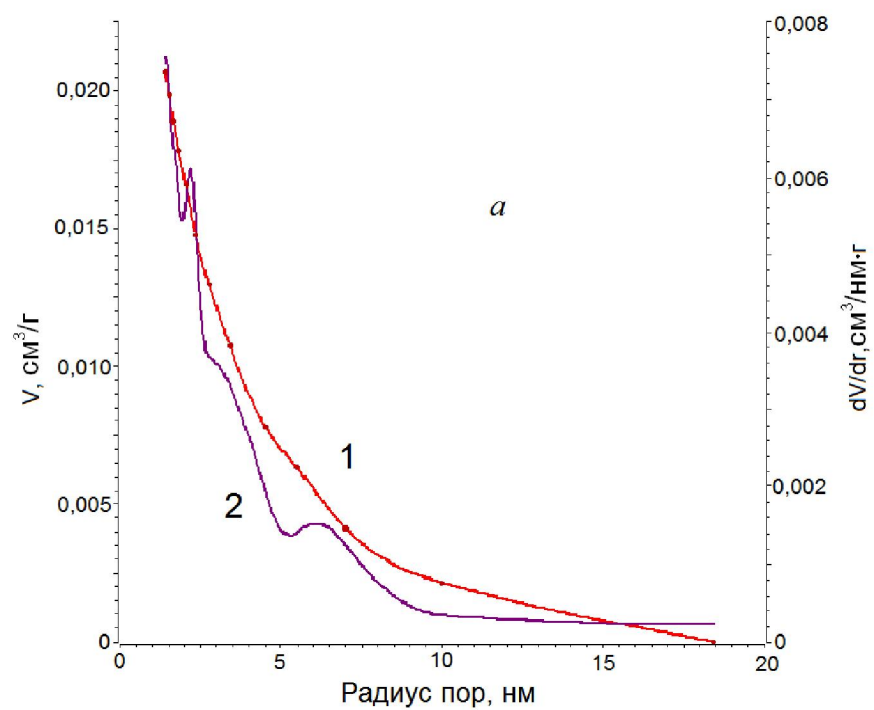


Рисунок 46 – Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения пор по размерам, определённые по методу БДХ, для термоокисленных ПАН наноматериала (а) и стандартного волокна (б)

Вогнутый относительно оси P/P_0 вид изотермы сорбции и отсутствие точки перегиба свидетельствует о повышенном взаимодействии адсорбат–адсорбат по сравнению с адсорбат–адсорбент для исследуемых материалов (рисунок 45). Общий вид полученных изотерм сорбции характеризует исследуемые материалы как малопористые, что позволило для расчёта удельной поверхности использовать метод БЭТ.

По данным исследования сорбции азота ПАН наноматериал характеризуется более высокой удельной поверхностью по сравнению со стандартным волокном. Наряду с этим он примерно на 30–35 % имеет и больший объём пор, чем стандартное волокно, что подтверждается двумя методами расчётов – по Гурвичу и по Баррету–Джойнеру–Халенде. Суммарная площадь пор ПАН наноматериала также превышает таковую стандартного волокна примерно на 25 % (таблица 21).

На рисунке 46 представлены кривые интегрального и дифференциального распределения объёма пор по радиусам по методу БДХ. Как видно, на поверхности исследуемых материалов преобладают микро- (<2 нм) и мезопоры (2–50 нм) и отсутствуют макропоры (>50 нм) (рисунок 46).

Анализ полученных данных показывает, что зависимость объёма пор от радиуса для нановолокнистого материала имеет два локальных максимума (при радиусе пор ~2 нм и ~6 нм). При этом наибольший относительный объём приходится на поры с радиусом $r \approx 2$ нм. Для стандартного ПАН волокна зависимость относительного объёма пор от радиуса имеет три максимума (~1,7 нм, ~2,5 нм и ~4,8 нм), из которых в волокне преобладают поры радиусом $r \approx 1,7$ нм.

Наряду с этим, вследствие гидрофобности полиакрилонитрила исследованы поверхностные свойства ПАН волокон, полученных электроформованием, с использованием метода, основанного на сорбции паров воды. Результаты приведены на рисунках 47–51 и в таблице 22.

Согласно кинетическим кривым при относительной влажности воздуха 68 и 97 %, сорбционная способность нановолокнистого материала резко от-

личается от таковой для стандартного волокна (рисунок 47). В условиях насыщения сорбция паров воды составляет 3,4–4,0 % вместо 0,5 % для стандартного ПАН волокна. В соответствии с этим и начальная скорость процесса сорбции примерно на порядок выше (таблица 22).

Таблица 22 – Скорость сорбции паров воды нановолокнистым ПАН материалом

Нановолокна, полученные в условиях		Скорость сорбции·10 ³ , г/г волокна·мин	
Растворитель	С _{ПАН} , %	w _{отн} =68 %	w _{отн} =97 %
ДМФА	12	2,1	2,5
ДМАА		2,1	2,3
ДМСО		1,8	2,1
Стандартное волокно		0,1	0,3

Вследствие отсутствия полярных групп в ПАН такая разница в сорбции паров воды нановолокнистым ПАН материалом в сравнении со стандартным волокном обусловлена разной макроструктурой исследуемых материалов.

Наблюдаемое изменение сорбции влаги нановолокнистыми материалами, полученными методом электроформования из растворов различных концентраций, свидетельствует о возможном влиянии последних на макроструктуру нановолокон (рисунки 47, 48). Так волокна, полученные из растворов в ДМФА с концентрацией 12 %, сорбируют до 4,8 % влаги вместо 3,8 % ($w_{\text{отн}}=97\%$) при использовании растворов с концентрацией 10 %. Такой же характер зависимости отмечается и для образцов наноматериала после их термоокисления (рисунок 49).

Особенно существенно (в 1,7–2 раза) повышается сорбция паров воды нановолокнистым ПАН материалом после его термоокисления, что является следствием термохимических превращений полиакрилонитрильных волокон и накопления в них гидрофильных кислородсодержащих групп (рисунки 50, 51).

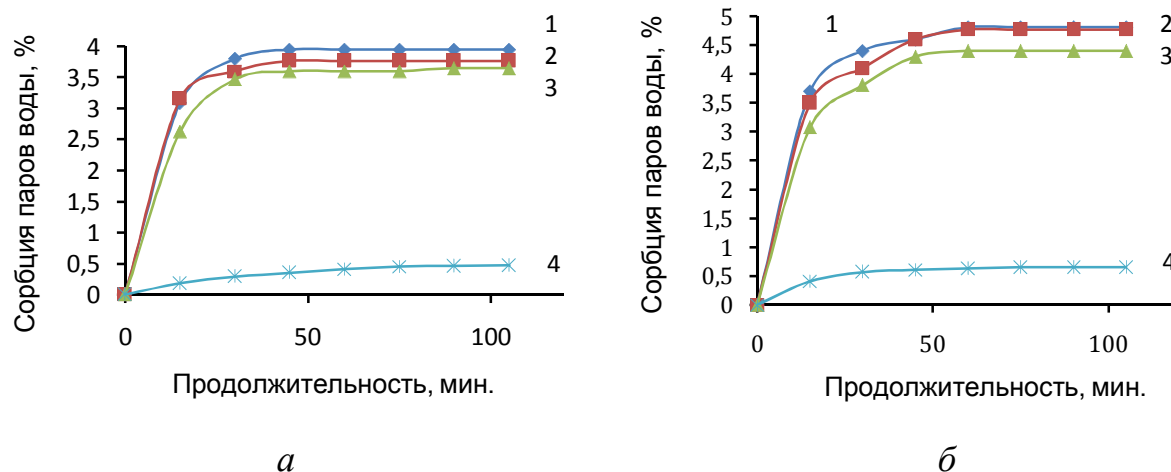


Рисунок 47 – Кинетика сорбции паров воды нановолокнистыми материалами из ПАН (1–3) и стандартным волокном (4) при $w_{отн}=68\%$ (а) и $w_{отн}=97\%$ (б)

Состав формовочного раствора: растворитель – ДМФА (1), ДМАА (2), ДМСО (3), концентрация полимера 12 % (1–3)

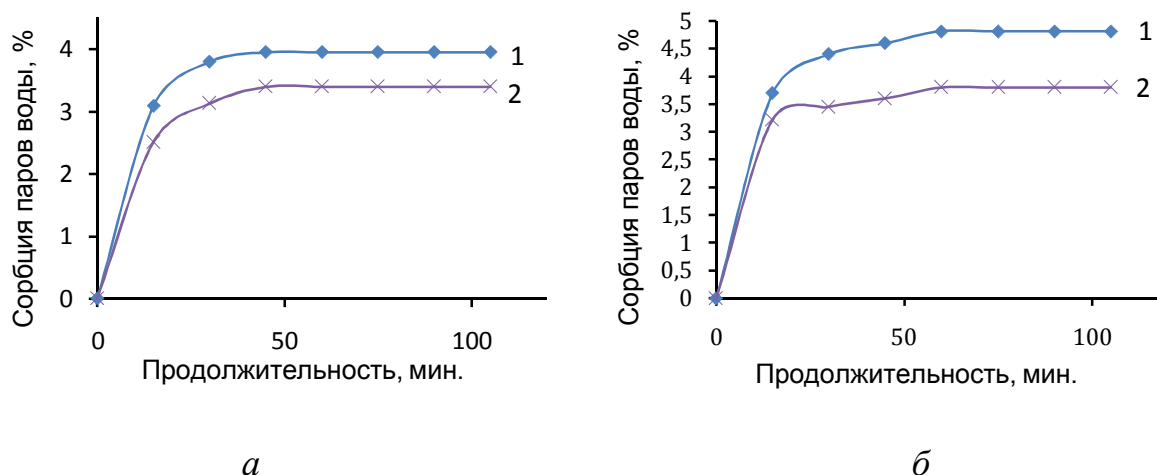
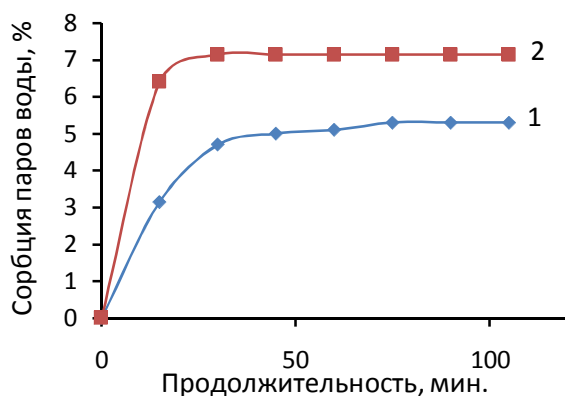
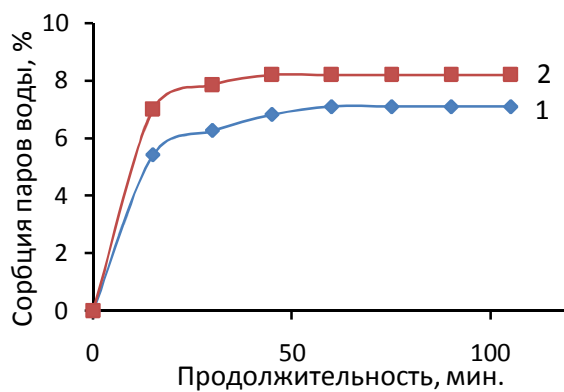


Рисунок 48 – Кинетика сорбции паров воды нановолокнистыми материалами, полученными из растворов различной концентрации, при $w_{отн}=68\%$ (а) и при $w_{отн}=97\%$ (б)

Состав формовочного раствора: растворитель ДМФА, концентрация полимера – 12 (1), 10 (2) %



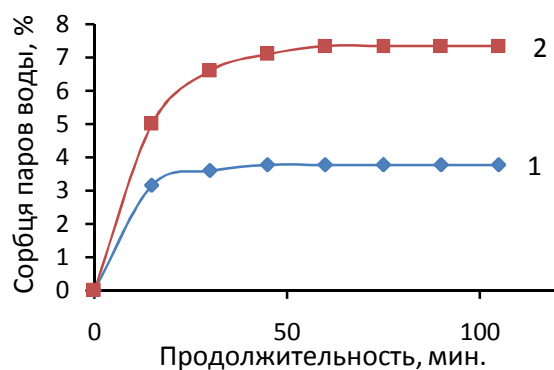
a



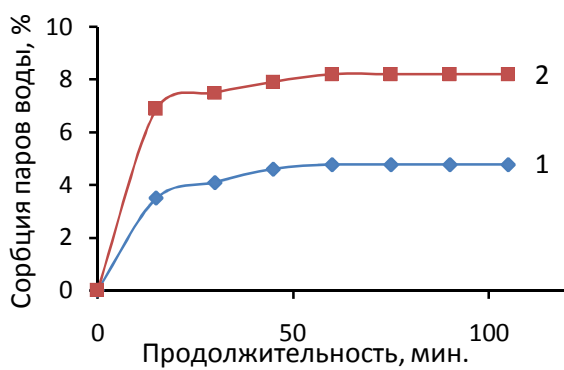
б

Рисунок 49 – Сорбция паров воды термоокисленными ПАН наноматериалами, полученными из растворов различной концентрации, при $w_{отн}=68\%$ (*a*) и при $w_{отн}=97\%$ (*б*)

Растворитель ДМСО, концентрация полимера 10 (1) и 12 (2) %



a



б

Рисунок 50 – Сорбция паров воды нановолокнистым ПАН материалом до (1) и после термоокисления (2) при $w_{отн}=68\%$ (*a*) и при $w_{отн}=97\%$ (*б*)

Растворитель ДМАА, концентрация полимера 12 %

Условия термоокисления: температура 280°C, время 20 минут

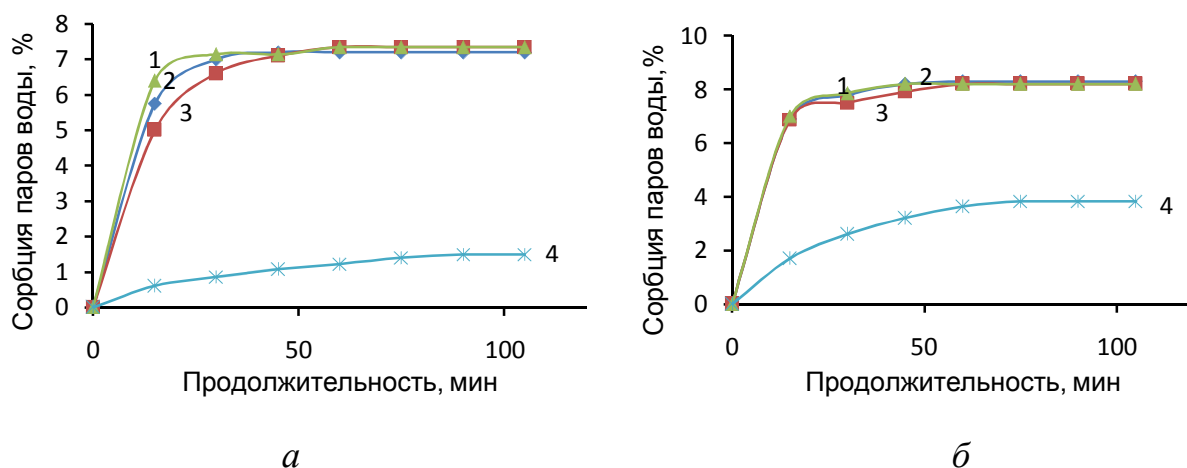


Рисунок 51 – Кинетика сорбции паров воды термоокисленными ПАН нановолокнистыми материалами (1–3) и стандартным волокном (4) при $w_{отн}=68\%$ (а) и при $w_{отн}=97\%$ (б)

Состав формовочного раствора: растворитель – ДМФА (1), ДМАА (2), ДМСО (3), концентрация полимера 12 % (1–3)

О формировании более развитой макроструктуры нановолокнистого материала по сравнению со стандартным ПАН волокном указывают и данные по сорбции йода (таблица 23, рисунок 52).

Таблица 23 – Сорбция йода нановолокнистыми ПАН материалами

Нановолокна, полученные в условиях		Сорбция йода, %	
Растворитель	С _{ПАН} , %	Исходные волокна	Термоокисленные волокна
ДМФА	12	6,9	35,1
ДМАА		6,7	32,9
ДМСО		6,7	32,7
Стандартное волокно		0,4	1,7

Условия термоокисления: температура 280°C, время 20 минут. Время сорбции 60 минут

Как видно, полученные электроформованием волокна сорбируют до 6,7 % йода вместо 0,4 % для стандартного ПАН волокна. Обращает на себя внимание достаточно высокая сорбционная ёмкость по йоду (44–45 %) термоокисленных ПАН нановолокон, в то время как обычное ПАН волокно в этих условиях сорбирует всего около 1,7 %, что дополнительно свидетельствует о формировании более развитой макроструктуры нановолокнистого материала.

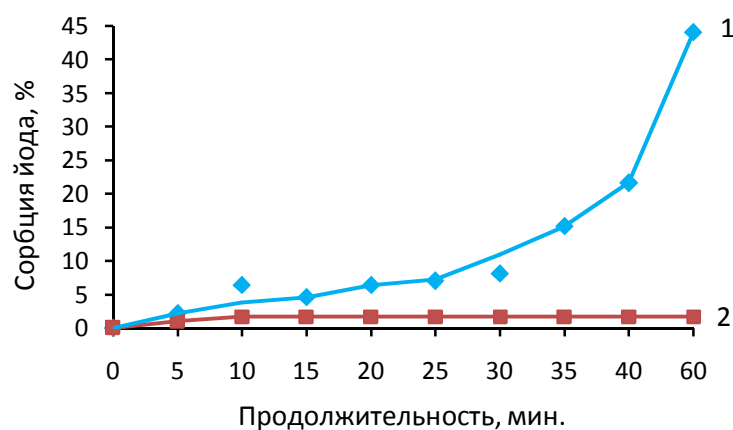


Рисунок 52 – Кинетика сорбции йода термоокисленными ПАН нановолокнистым материалом (1) и стандартным волокном (2)

Для визуализации структуры волокнистого материала, полученного электроформованием, и определения диаметра ПАН волокон был использован метод сканирующей электронной микроскопии и АСМ. Электронные снимки поверхности волокнистого материала приведены на рисунке 53. Анализ полученных снимков показывает, что формируемый волокнистый материал характеризуется дисперсией по размерам волокон, которые при этом слабо скреплены между собой. Диаметры волокон волокнистого ПАН материала рассчитывали на основании данных электронного снимка по поверхностному слою по формуле
$$D = \frac{h_1 \cdot \delta}{h_2},$$

где h_1 – толщина нити, мм; h_2 – длина метки на микрофотографии, мм;

δ – размер метки, мкм.

Расчёт диаметра стандартного волокна линейной плотности 0,10 Текс проводили по формуле

$$D = \sqrt{F/0,785}, \text{ мкм,}$$

где F – площадь поперечного сечения, мкм² ($F=850 \times 0,10=85 \text{ мкм}^2$);

850 – площадь поперечного сечения волокна линейной плотности 1 Текс (табличное значение), мкм² [143].

Показано, что подавляющее большинство волокон имеет диаметр 300–450 нм (рисунок 54), а диаметр стандартного волокна составляет 10,4 мкм.

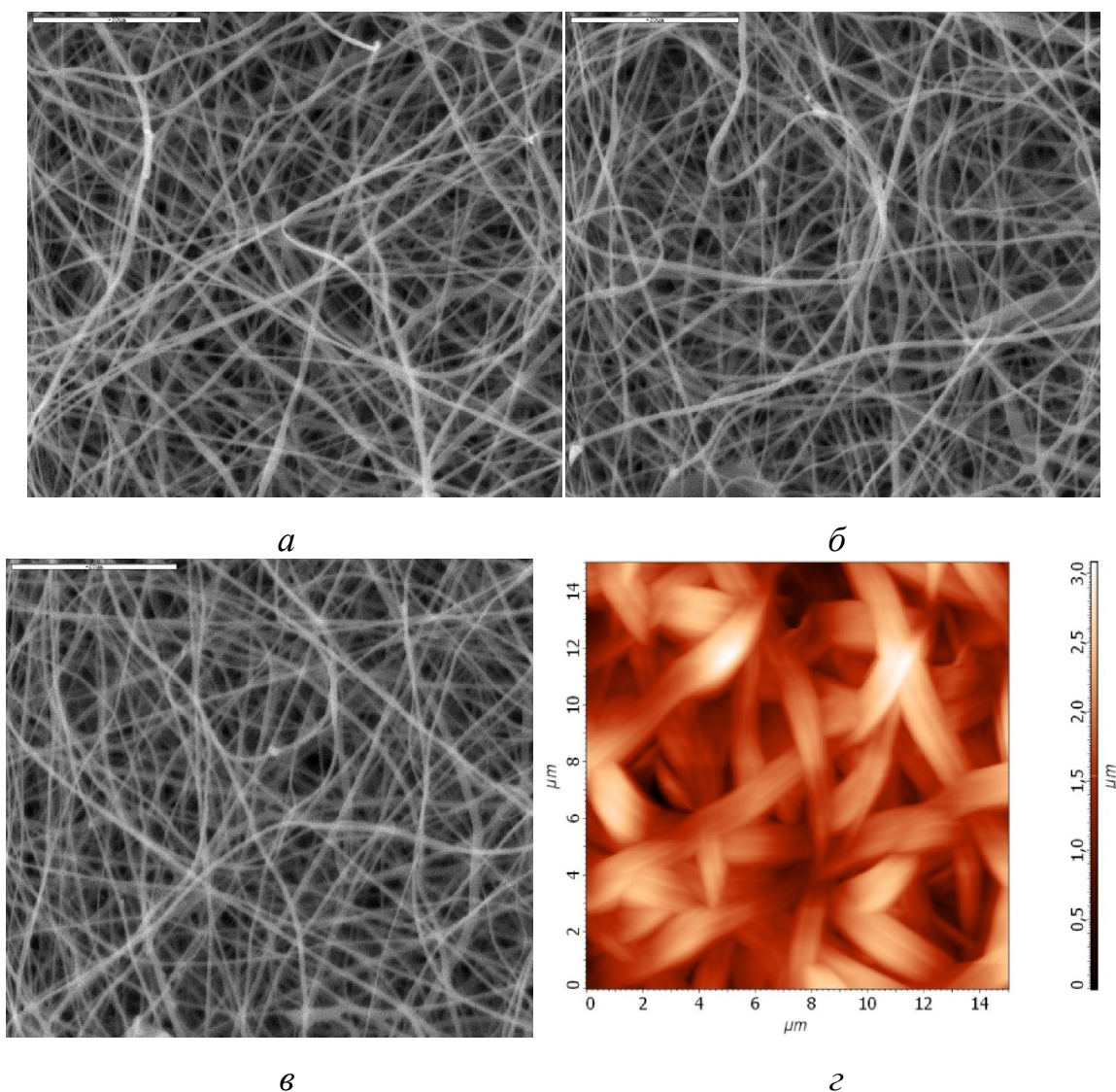


Рисунок 53 – Электронные снимки (*а–в*) (увеличение 2000 раз) и микрофотография поверхности, полученная на АСМ (*з*), ПАН нановолокнистого материала

Причиной неоднородности волокнистого материала в плане наличия спектра диаметров генерируемых волокон могут быть случайного характера перераспределения электрических зарядов вдоль образующихся дочерних струй, что вызывает их неполное расщепление, а также образование петель. Кроме того, возможно слипание волокон при осаждении, которое связано с неполным удалением растворителя [6].

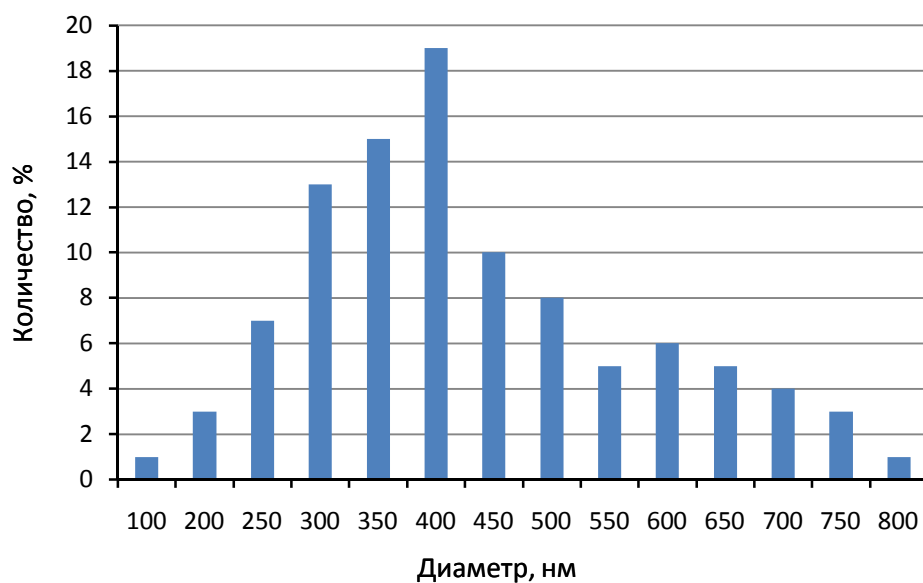


Рисунок 54 – Диаграмма распределения волокон по диаметрам в волокнистом ПАН материале

Формируемый в процессе электроформования волокнистый полиакрилонитрильный материал имеет небольшую поверхностную плотность на уровне 20–25 г/м² и высокую расчётную пористость по данным электронной микроскопии (до 90 %).

Микрофотографии волокнистого материала, полученного методом электроформования, приведённые на рисунке 55, свидетельствуют о формировании слоистой структуры материала. Отчётливо виден характер укладки волокон, количество слоёв элементарных волокон в срезе составляет 50–70 при средней толщине материала ~140 мкм.

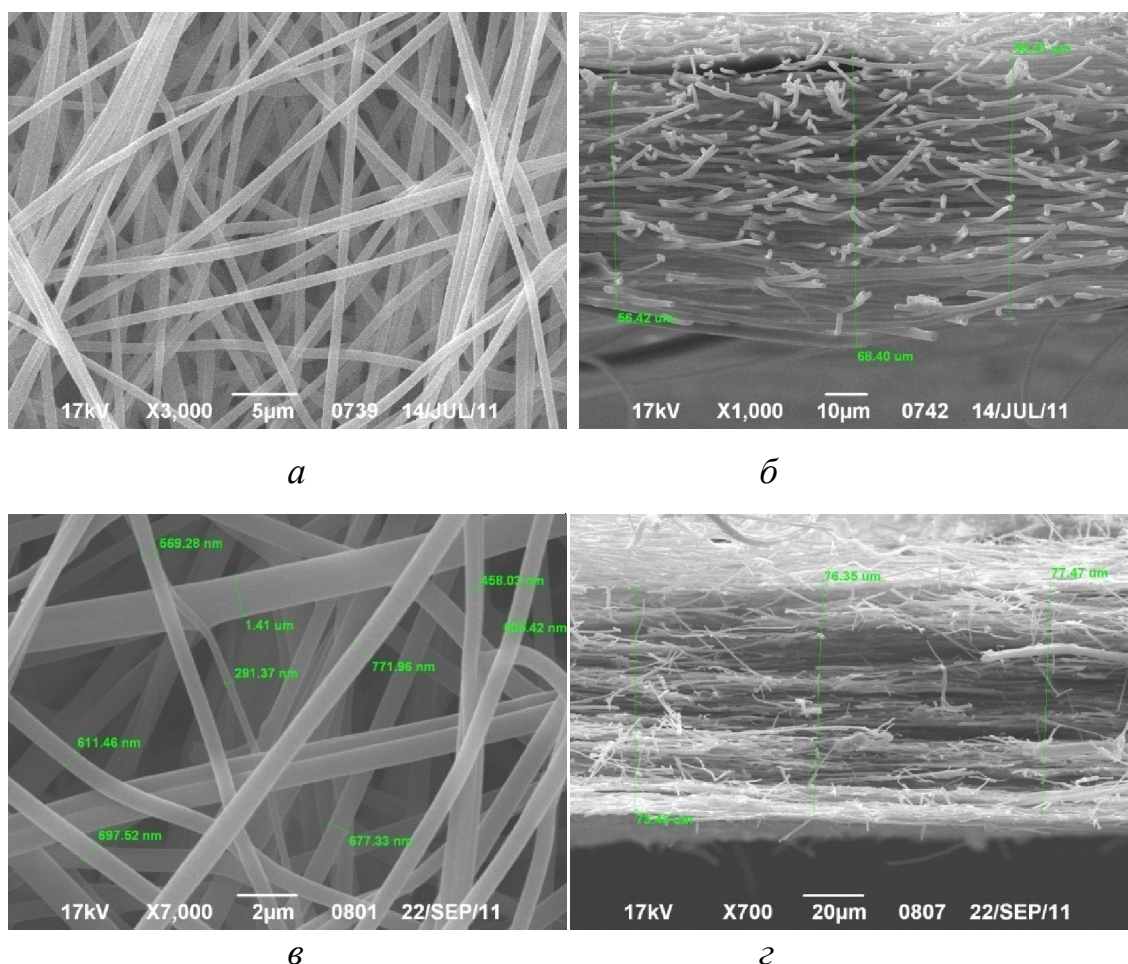


Рисунок 55 – Морфология волокнистого материала на различных этапах получения УВМ

После термоокисления (280°C): *а* – поверхность, *б* – поперечный срез

После графитации (2000°C): *в* – поверхность, *г* – поперечный срез

Углеродный материал из нановолокнистого ПАН прекурсора обладает высокой электропроводностью, которая существенно зависит от температуры термообработки при карбонизации и графитации. С увеличением температуры обработки от 900 до 2000°C удельная объёмная электропроводность в плоскости материала повышается примерно на порядок, что указывает на возможность регулирования электропроводности углеродных волокон температурой проведения соответствующих процессов (рисунок 56).

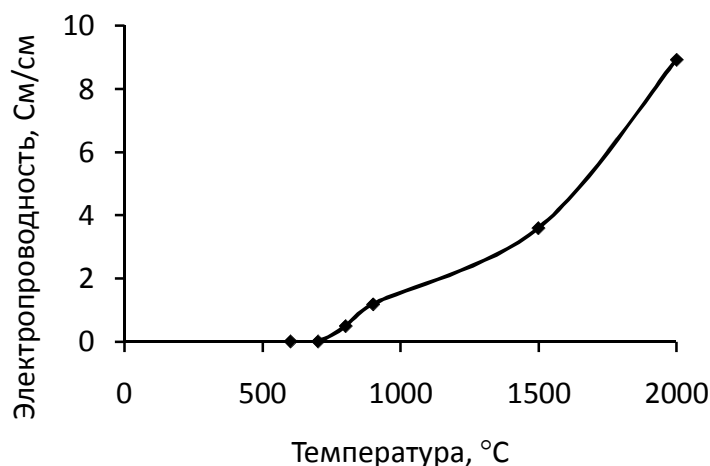


Рисунок 56 – Зависимость удельной объёмной электропроводности нановолокнистого материала от температуры термообработки

Исследована возможность использования полученного нановолокнистого углеродного материала в качестве наполнителя при получении углерод-углеродных электропроводящих пористых композитов для газодиффузионных подложек и носителей катализаторов газодиффузионных электродов топливных элементов [144]. С этой целью вначале были получены полимерные композиционные материалы с фенолоформальдегидной и полиакрилонитрильной матрицами, которые затем подвергали последовательно термообработке в условиях термоокисления (230°C), карбонизации (900°C) и графитации (2000°C).

Полученные углерод-углеродные композиционные материалы имеют поверхностную плотность на уровне 20 г/м^2 . При этом установлено, что удельная объёмная электропроводность полученных УУВК в среднем в 5 раз выше по сравнению с графитированным нановолокнистым материалом и зависит от природы матрицы. При использовании фенолоформальдегидной смолы электропроводность составляет 15 См/см , а полиакрилонитрила – 22 См/см . Наблюдаемое повышение электропроводности полученного углерод-углеродного композиционного материала обусловлено увеличением числа электрически контактирующих волокон за счёт плотного скрепления волокон

друг с другом электропроводящим графитированным связующим, что приводит к уменьшению электрического сопротивления в местах их контакта.

Комплекс свойств полученных углерод-углеродных композитов на основе волокнистого ПАН материала соответствует требованиям, предъявляемым к газодиффузионным подложкам топливных элементов. В связи с этим они могут быть использованы в качестве подложки для создания газодиффузионных электродов топливных элементов.

Выводы

1. Исследованы реологические свойства растворов полиакрилонитрила в апротонных растворителях и показано, что в условиях бескапиллярного электроформования наилучшей способностью к волокнообразованию обладают растворы с вязкостью 1,6–4,0 Па·с.

2. Оптимизированы составы формовочных растворов полиакрилонитрила и технологические параметры бесфильтрного электроформования нановолокон с диаметром 300–450 нм в условиях «Nanospider™».

3. Получены сравнительные данные о влиянии геометрических размеров нано- и микроволокнистых систем полиакрилонитрила, полученных бескапиллярным электроформованием и коагуляционным способом, на процессы термохимических и структурных превращений полимера. Показано, что для нановолокон процессы циклизации полиакрилонитрила начинаются при более низкой температуре (на 10–15°C) и протекают с меньшим тепловым эффектом в среднем на 60–70 Дж/г, что связано с меньшей макронеоднородностью структуры ультратонких волокон в поперечном сечении и более высокой удельной поверхностью.

4. Методом термогравиметрии установлено, что основные процессы разложения в воздушной среде нановолокнистого материала протекают в более узкой области температур по сравнению со стандартным полиакрилонитрильным волокном (250–550°C и 300–650°C соответственно), процессы коксообразования в инертной среде для наноматериала во многом определяются структурой получаемых волокон. Наибольшую термическую устойчивость проявляют нановолокнистые материалы, полученные из растворов в диметилацетамиде, коксовые остатки продуктов разложения которых в инертной среде до температуры 750°C соизмеримы с таковыми для стандартного полиакрилонитрильного волокна, что позволяет рекомендовать их для использования в качестве прекурсора углеродных волокон.

5. Показано, что выбранные условия проведения процессов термоокисления и карбонизации нановолокнистого полиакрилонитрильного прекурсора

обеспечивают выход углеродных волокон на уровне 55–60 % при 800°C и 50 % при 2000°C.

6. Из растворов ПАН, содержащих нитрат серебра, методом электроформования и последующей термообработки получен углеволокнистый наноматериал, предназначенный для создания фильтрующего материала с обеззараживающими свойствами.

7. Показано, что нановолокнистый ПАН материал, полученный электроформованием, может быть рекомендован в качестве прекурсора углерод-углеродных электропроводящих пористых композитов, используемых для создания газодиффузионных электродов топливных элементов.

Литература

- 1 Mechanical properties of individual electrospun polymer-nanotube composite nanofibers / Almecija D., Blond D., Sader J. E., Coleman J. N., Boland J. J. // Carbon. – 2009. – V. 47. – № 9. – P. 2253–2258.
- 2 Determination of mechanical properties of carbon nanotubes and vertically aligned carbon nanotube forests using nanoindentation / Qi H. J., Teo K. B. K., Boyce M. C., Milne W. I., Robertson J., Gleason K. K. // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2003. – V. 51. – № 11–12. – P. 2213–2237.
- 3 Nadarajah A., Lawrence J. G. / Development and commercialization of vapor grown carbon nanofibers: a review // Key Engineering Materials. – 2008. – № 380. – P. 193–206.
- 4 Gold nanoparticle/polymer nanofibrous composites by laser ablation and electrospinning / Deniz A. E., Vural H. A., Ortaç B., Uyar T. // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – № 19–20. – P. 2941–2943.
- 5 Controlled growth of carbon nanofibers using plasma enhanced chemical vapor deposition: Effect of catalyst thickness and gas ratio / Saidin M. A. R., Ismail A. F., Sanip S. M., Goh P. S., Aziz M., Tanemura M. // Thin Solid Films. – 2012. – № 520. – P. 2575–2581.
- 6 Матвеев А. Т., Афанасов И. М. Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова. – 2010. – 83 с.
- 7 An Introduction to Electrospinning and Nanofibers / Ramakrishna S., Fujihira K., Teo W. E., Lim T.-C., Ma Z. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. – 2005. – 396 p.
- 8 Process and apparatus for preparing artificial threads: pat. 1975504 USA; заявл. 05.12.30; опубл. 02.10.34. – 3 с.
- 9 Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. – М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова. – 2001. – 231 с.

10 Chronakis I. S. / Micro-/Nano-Fibers by Electrospinning Technology: Processing, Properties and Applications // Micromanufacturing Engineering and Technology. – Boston: Elsevier. – 2010. – P. 264–286.

11 Brown P. J., Stevens K. Nanofibers and nanotechnology in textiles. – England: Woodhead Publishing Limited. – 2007. – 544 p.

12 Reneker D. H., Yarin A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers // Polymer. – 2008. – V. 49. – № 10. – P. 2387–2425.

13 URL: <http://www.elmarco.com/electrospinning/electrospinning-technology/> (дата обращения: 05.02.2013).

14 Mass production of nanofiber assemblies by electrostatic spinning / Zhou F.-L., Gong R.-H., Rorat I. // Polymer International. – 2009. – V. 58. – № 4. – P. 331–342.

15 Получение нановолокнистых материалов на основе хитозана методом электроформования (обзор) / Сони́на А. Н., Успенский С. А., Вихорева Г. А., Филатов Ю. Н., Гальбра́йх Л. С. // Хим. волокна. – 2010. – № 6. – С. 11–17.

16 Получение сорбционно-фильтрующего нетканого материала из ультратонких поливинилспиртовых карбонизованных волокон методом электроформования / Товмаш А. В., Полевов В. Н., Мамагулашвили В. Г., Черняева Г. А., Шепелев А. Д. // Хим. волокна. – 2005. – № 3. – С. 29–32.

17 The effect of carbon nanotube aspect ratio and loading on the elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube hybrid fibers / Wong K. K. H., Zinke-Allmand M., Hutter J. L., Hrapovic S., Luong J. H. T., Wan W. // Carbon. – 2009. – V. 47. – № 11. – P. 2571–2578.

18 Использование водорастворимых полимеров для переработки методом электроформования / Ры́лкова М. В., Бокова Е. С., Коваленко Г. М., Филатов И. Ю. // Хим. волокна. – 2012. – № 3. – С. 8–11.

19 Effect of annealing on aqueous stability and elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol) fibers / Wong K. K. H., Zinke-Allmang M., Wan W. // Journal of Materials Science. – 2010. – V. 45. – № 9. – P. 2456–2465.

- 20 Ketpang K., Park J. S. Electrospinning PVDF/PPy/MWCNTs conducting composites // *Synthetic Metals*. – 2010. – V. 160. – № 15–16. – P. 1603–1608.
- 21 Electrospinning zwitterion-containing nanoscale acrylic fibers / Brown R. H., Hunley M. T., Allen M. H., Long T. E. // *Polymer*. – V. 50. – № 20. – P. 4781–4787.
- 22 Fashandi H., Karimi M. Pore formation in polystyrene fiber by superimposing temperature and relative humidity of electrospinning atmosphere // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – № 25. – P. 5832–5849.
- 23 Sawada K., Sakai S., Taya M. Enhanced productivity of electrospun polyvinyl alcohol nanofibrous mats using aqueous N,N-dimethylformamide solution and their application to lipase-immobilizing membrane-shaped catalysts // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. – 2012. – V. 114. – № 2. – P. 204–208.
- 24 Han J., Branford-White C.J., Zhu L.-M. Preparation of poly(ϵ -caprolactone)/poly(trimethylene carbonate) blend nanofibers by electrospinning // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – V. 72. – № 1. – P. 214–218.
- 25 Cho D., Zhmayev E., Joo Y. L. Structural studies of electrospun nylon 6 fibers from solution and melt // *Polymer*. – 2011. – V. 52. – № 20. – P. 4600–4609.
- 26 Formation of core/shell ultrafine fibers of PVDF/PC by electrospinning via introduction of PMMA or BTEAC / Na H., Liu X., Li J., Zhao Y., Zhao C., Yuan X. // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – № 26. – P. 6340–6349.
- 27 Регулирование свойств уксуснокислотных формовочных растворов хитозана, определяющих способность их к электроформованию / Сони́на А. Н., Вихорева Г. А., Моргунов Г. К., Л. С. Гальбрайт // *Хим. волокна*. – 2012. – № 2. – С. 7–10.
- 28 Луканина К. И., Шепелев А. Д., Будыка А. К. Получение сверхтонких волокон из L- и D,L-изомеров полилактида методом электроформования // *Химические волокна*. – 2011. – № 5. – С. 8–13.
- 29 Forward K. M., Rutledge G. C. Free surface electrospinning from a wire electrode // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 183. – P. 492–503.

30 Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers / Jarusuwanapoom T., Hongrojjanawiwat W., Jitjaicham S., Wannatong L., Nithitanakul M., Pattamaprom C., Koombhongse P., Rangkupan R., Supaphol P. // *European Polymer Journal*. – 2005. – V. 41. – № 3. – P. 409–421.

31 Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю. Влияние характеристик прядильного раствора и параметров электроформования на скорость образования и диаметр волокон из хитозана // *Известия вузов (Химия и химическая технология)*. – 2011. – Т. 54. – Вып. 11. – С.109–112.

32 Theron S. A., Zussman E., Yarin A. L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions // *Polymer*. – 2004. – V. 45. – № 6. – P. 2017–2030.

33 Гуляев А. И., Филатов Ю. Н., Тенчурин Т. Х. Исследование электроформования ультратонких волокон из полидифениленфталида // *Вестник МИТХТ*. – 2009. – Т. 4. – № 5. – С. 80–84.

34 Wang C., Hsu C. H., Lin J. H. Scaling laws in electrospinning of polystyrene solutions // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – № 22. – P. 7662–7672.

35 Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe_3O_4 nanoparticles: fabrication and property analysis / Zhang D., Karki A. B., Rutman D., Young D. P., Wang A., Cocke D., Ho T. H., Guo Z. // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – № 17. – P. 4189–4198.

36 Ji L., Medford A. J., Zhang X. Electrospun polyacrylonitrile/zinc chloride composite nanofibers and their response to hydrogen sulfide // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – № 2. – P. 605–612.

37 Получение антимикробного волокнистого материала методом электроформования / Мальковская Ю. П., Юданова Т. Н., Гальбрайх Л. С., Лакунин К. Ю., Щерик Н. А., Киселева Л. С., Кувшинова Е. О. // *Хим. волокна*. – 2011. – № 6. – С. 17–20.

38 Матюшин А. Н., Гальбрайх Л. С., Кравченко Я. В. Свойства разбавленных растворов смесей полимеров, предназначенных для получения нано-

волокнистых материалов повышенной гидрофобности методом электроформования // Химические волокна. – 2012. – № 2. – С. 3–6.

39 Investigation of fundamental parameters affecting electrospun PVA/CuS composite nanofibers / Wang C., Yuan J., Niu H., Yan E., Zhao H. // Pigment and Resin Technologies. – 2009. – V. 38. – № 1. – P. 25–32.

40 Chronakis I. S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process – a review // Journal of Materials Processing Technology. – 2005. – V. 167. – № 2–3. – P. 283–293.

41 PBO fiber as precursor material for carbon fiber / Purkayastha S., Pandian P., Pinesh K. B., Shinde R., Yelle N. R., Timble N. B. // Chemical Fibers International. – 2010. – V. 60. – № 1. – P. 27–29.

42 Исследование сорбционной активности материала на основе ультратонких волокон Eudragit E в процессе выделения ионов меди / Соколов В. В., Симаненкова Л. М., Кильдеева Н. Р., Гридина Н. Н., Новиков А. В. // Хим. волокна. – 2012. – № 2. – С. 45–48.

43 Соколов В. В., Кильдеева Н. Р., Филатов Ю. Н. Получение ультратонких волокон из растворов сополиакрилметакрилата Eudragit E методом электроформования // Хим. волокна. – 2011. – № 6. – С. 12–16.

44 Симаненкова Л. М., Кильдеева Н. Р. Получение ультратонких волокон из уксуснокислотных растворов аминокислотсодержащего полиэлектролита методом электроформования // Хим. волокна. – 2012. – № 4. – С. 33–36.

45 Preparation of polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN/DMF/H₂O / Yu X., Xiang H., Long Y., Zhao N., Zhang X., Xu J. // Materials Letters. – 2010. – V. 64. – № 22. – P. 2407–2409.

46 Stretching-induced orientation of polyacrylonitrile nanofibers by an electrically rotating viscoelastic jet for improving the mechanical properties / Liao C.-C., Wang C.-C., Chen C.-Y., Lai W.-J. // Polymer. – 2011. – V. 52. – № 10. – P. 2263–2275.

47 Влияние молекулярной массы на процесс электроформования волокнистых материалов, полученных из растворов полиакрилонитрила / Тен-

чури́н Т. Х., Буда́ка А. К., Рыкуно́в В. А., Шепелев А. Д., Дуфлот В. Р. // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5. – № 6. – С. 91–98.

48 Gu S. Y., Ren J., Vancso G. J. Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers // *European Polymer Journal*. – 2005. – V. 41. – № 11. – P. 2559–2568.

49 He J.-H., Wan Y.-Q., Yu J.-Y. Effect of concentration on electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers // *Fibers and Polymers*. – 2008. – V. 9. – № 2. – P. 140–142.

50 Nataraj S. K., Yang K. S., Aminabhavi T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers – a state-of-the-art review // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – V. 37. – № 3. – P. 487–513.

51 Исследование процесса растяжения жидкой полимерной струи в электрическом поле из растворов полиакрилонитрила / Тенчу́рин Т. Х., Буда́ка А. К., Гуляев А. И., Рыкуно́в В. А., Филатов Ю. Н. // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6. – № 1. – С. 37–42.

52 Saeed K., Park S.-Y. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotubes/polyacrylonitrile nanofibers // *Journal of Polymer Research*. – 2010. – V. 17. – № 4. – P. 535–540.

53 Enhanced stability effect in composite polymeric nanofibers containing titanium dioxide and carbon nanotubes / Kedem S., Rozen D., Cohen Y., Paz Y. // *Journal of Physical Chemistry*. – 2009. – V. 113. – № 33. – P. 14893–14899.

54 Poly(p-xylylene) nanotubes by coating and removal of ultrathin polymer template fibers // Hou H., Jun Z., Reuning A., Schaper A., Wendorff J. H., Greiner A. // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – № 7. – P. 2429–2431.

55 Electrospun polymer nanofibres with small diameters / Huang C., Chen S., Lai C., Reneker D. H., Qui H., Ye Y., Hou H. // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – № 6. – P. 1558–1563.

56 Electrospun aliphatic poly(carbonate)s nanofibers as tailored tissue scaffold materials / Welle A., Kröger M., Döring M., Niederer K., Pindel E., Chronakis I. S. // *Biomaterials*. – 2007. – V. 28. – № 13. – P. 2211–2219.

57 Электроформование волокнистых материалов из модифицированных растворов полиэфируретанов / Лаврентьев А. В., Бокова Е. С., Коваленко Г. М., Филатов И. Ю., Щуров П. М. // Хим. волокна. – 2012. – № 3. – С. 16–19.

58 Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers / Huang Z. M., Zhang Y. Z., Ramakrishna S., Lim C. T. // Polymer. – 2004. – V. 45. – № 15. – P. 5361–5368.

59 Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S. Structure and property of electrospun PLLA single nanofibers // Nanotechnology. – 2005. – V. 16. – № 2. – P. 208–213.

60 Morphology and thermal properties of PAN copolymer based electrospun Nanofibers / Dhakate S. R., Gupta A., Chaudhari A., Tawale J., Mathur R. B. // Synthetic Metals. – 2011. – V. 161. – № 5–6. – P. 411–419.

61 Nanostructured fibers via electrospinning / Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart M., Greiner A., Wendorff J. H. // Advanced Materials. – 2001. – V. 13. – № 1. – P. 70–72.

62 Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process // Macromolecules. – 2004. – V. 37. – № 2. – P. 573–578.

63 Ma G., Jang P., Nie J. Preparation of porous ultrafine PAN fibers by electrospinning / Polymer for Advanced Technologies. – 2009. – V. 20. – № 20. – P. 147–150.

64 Li D., Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? // Advanced Materials. – 2004. – № 16. – P. 1151–1170.

65 Басманов П. И., Кириченко В. Н., Филатов Ю. Н., Юров Ю. Л. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова. – М.: Наука. – 2003. – 271с.

66 A review on nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites / Huang Z. M., Zhang Y. Z., Kotaki M., Ramakrishna S. // Composites Science and Technology. – 2003. – V. 63. – № 15. – P. 2223–2253.

67 Hinds W. C. Aerosol Technology. Properties, behaviour and measurement of Airborne Particles. – New York: John Wiley & Sons. – 1999. – 483 p.

68 Agarwal S., Greiner A., Wendorff J. H. Electrospinning of manmade and biopolymer nanofibers – progress in techniques, materials and applications // Advanced Functional Materials. – 2009. – V. 19. – № 18. – P. 2863–2879.

69 Electrospinning of degradable elastomeric nanofibers with various morphology and their interaction with human fibroblasts / Borg E., Frenot A., Walkenström, Gisselält K., Gatenholm P. // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – V. 108. – № 1. – P. 491–497.

70 Surface engineering of electrospun polyethyleneterephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering / Ma Z., Kotaki M., Yong T., He W., Ramakrishna S. // Biomaterials. – 2005. – V. 26. – № 15. – P. 2527–2536.

71 Nanofiber alignment and direction of mechanical strain affect the ECM production of human ACL fibroblast / Lee C. H., Shin H. J., Cho I. H., Kang Y. M., Kim I. A., Park K. D., Shin J. W. // Biomaterials. – 2005. – V. 26. – № 11. – P. 1261–1270.

72 Bowlin G. Natural bandages from fibrinogen // Medical Textiles. – 2003. – V. 13. – P. 4.

73 Palladium nanoparticles by electrospinning from poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl₂ solutions. Relations between preparation conditions, particle size, and catalytic activity / Demir M. M., Gulgun M. A., Menciloglu Y. Z., Erman B., Abramchuk S. S., Makhaeva E. E., Khokhlov A. R., Matveeva V. G., Sulman M. G. // Macromolecules. – 2004. – V. 37. – № 5. – P. 1787–1792.

74 Frenot A., Chronakis I. S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning // Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 8. – № 1. – P. 64–75.

75 Encapsulation and selective recognition of molecularly imprinted theophylline and 17beta-estradiol nanoparticles within electrospun polymer nanofibers

// Chronakis I. S., Jakob A., Hagström B., Ye L. // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – № 21. – P. 8960–8965.

76 Encapsulation and exfoliation of inorganic lamellar fillers into polycaprolactone by electrospinning / Romeo V., Gorrasí G., Vittoria V., Chronakis I. S. // *Biomacromolecules*. – 2007. – V. 8. – № 10. – P. 3147–3152.

77 Nanostructured polyaniline sensors / Huang J., Virji S., Weiller B. H., Kaner R. B. // *Chemistry – A European Journal*. – 2004. – V. 10. – № 6. – P. 1314–1319.

78 Gouma P. I. Nanostructured polymorphic oxides for advanced chemosensors // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2003. – V. 5. – № 2. – P. 147–154.

79 Synthesis and characterization of micro/nanoscale $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ fibers by electrospinning / Wang Y., Furlan R., Ramos I., Santiago-Aviles J. J. // *Applied Physics*. – 2004. – V. A 78. – P. 1043–1047.

80 Kim C., Yang K. S. Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83. – № 6. – P. 1216–1218.

81 Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator / Choi S.-S., Lee Y. S., Joo C. W., Lee S. G., Park J. K., Han K.-S. // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 50. – P. 339–343.

82 Wang M., Hsieh A. J., Rutledge G. C. Electrospinning of (MMA-co-MMA) copolymers and their layered silicate nanocomposites for improved thermal properties // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – № 10. – P. 3407–3418.

83 A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Huang Z. M., Zhang Y. Z., Kotaki M., Ramakrishna S. // *Composites Science and Technology*. – 2003. – V. 63. – № 15. – P. 2223–2253.

84 Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия. – 1974. – 376 с.

85 Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. А. А. Конкина. – М.: Химия. – 1978. – 424 с.

86 Варшавский В. Я. Углеродные волокна. – М.: Варшавский. – 2007. – 500 с.

87 Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Под ред. Г. И. Кудрявцева. – М.: Химия. – 1992. – 236 с.

88 Yusof N., Ismail A. F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2012. – V. 93. – P. 1–13.

89 Effect of functional groups of carbon nanotubes on the cyclization mechanism of polyacrylonitrile (PAN) / Park O.-K., Lee S., Joh H.-I., Kim J. K., Kang P.-H., Lee J. H., B.-C. Ku // Polymer. – 2012. – V. 53. – № 11. – P. 2168–2174.

90 Xue Y., Liu J., Liang J. Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization / Polymer Degradation and Stability. – 2013. – V. 98. – № 1. – P. 219–229.

91 A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers / Qin X., Lu Y., Xiao H., Wen Y., Yu T. // Carbon. – 2012. – V. 50. – № 12. – P. 4459–4469.

92 Improving preferred orientation and mechanical properties of PAN-based carbon fibers by pretreating precursor fibers in nitrogen / Qin X., Lu Y., Xiao H., Hao Y., Pan D. // Carbon. – 2011. – V. 49. – № 13. – P. 4598–4600.

93 Лысенко А. А. Основы ресурсосберегающих технологий получения активированных углеродных волокон, их свойства и применение: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06. – Санкт-Петербург. – 2007. – 285 с.

94 Effect of carbonization temperature on the structure and microwave absorbing properties of hollow carbon fibres / Xie W., Cheng H., Chu Z., Chen Z., Long C. // Ceramics International. – 2011. – V. 37. – № 6. – P. 1947–1951.

95 Anodic oxidation on structural evolution and tensile properties of polyacrylonitrile based carbon fibers with different surface morphology / Li Z., Wang J., Tong Y., Xu L. // Journal of Materials Science & Technology. – 2012. – V. 28. – № 12. – P. 1123–1129.

- 96 Wang Y., Yin W. Chemical modification for PAN fibers during heat-treatment process // *Physics Procedia*. – 2011. – V. 18. – P. 202–205.
- 97 Evolution of the skin-core structure of PAN-based carbon fibers with high temperature treatment / Su C.-J., Gao A.-J., Luo S., Xu L.-H. // *Carbon*. – 2013. – V. 51. – P. 436–437.
- 98 Лысенко В. А. Научные основы создания углероднаполненных электропроводящих пористых композитов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06. – Саратов. – 2013. – 300 с.
- 99 Qin X.-H. Structure and property of electrospinning PAN nanofibers by different preoxidation temperature / *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – V. 99. – № 2. – P. 571–575.
- 100 Chakrabarti K. Controlled lowering of graphitization temperature of electrospun poly(acrylonitrile) based carbon fiber by carbon nanotube embedment / *Materials Letters*. – 2010. – V. 64. – № 14. – P. 1607–1610.
- 101 Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers / *Synthetic Metals*. – 2005. – V. 155. – № 1. – P. 157–161.
- 102 Исследование процесса окисления полиакрилонитрильных волокон / Беляева О. А., Кривцов Д. И., Габерлинг А. В., Варшавский В. Я. // *Химические волокна*. – 2012. – № 5. – С. 7–12.
- 103 Zhang W.-X., Wang Y.-Z., Sun C.-F. Characterization on oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers prepared by electrospinning / *Journal of Polymer Research*. – 2007. – V. 14. – № 6. – P. 467–474.
- 104 Монастырская Е. Г. Разработка процессов получения и исследование свойств активированных углеволокнистых материалов из пека: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.15. – Мытищи. – 1996. – 151 с.
- 105 Activated carbon fibers from electrospinning of polyacrylonitrile/pitch blends / Bui N.-N., Kim B.-H., Yang K. S., Dela Cruz M. E., Ferraris J. P. // *Carbon*. – 2009. – V. 47. – № 10. – P. 2538–2539.

106 Esrafilzaden D., Morshed M., Tavanai H. An investigation on the stabilization of special polyacrylonitrile nanofibers as carbon or activated carbon nanofiber precursor / *Synthetic Metals*. – 2009. – V. 159. – № 3–4. – P. 267–272.

107 Electrospinning zwitterions-containing nanoscale acrylic fibers / Brown R. H., Hunley M. T., Allen M. H. Jr., Long T. E. // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – № 20. – P. 4781–4787.

108 Morphological characterization of electrospun carbon nanofibers mats of polyacrylonitrile containing heteropolyacid / Nataraj S. K., Kim B. N., Yun J. H., Lee D. H., Aminabhavi T. M., Yang K. S. // *Synthetic Metals*. – 2009. – V. 159. – № 14. – P. 1496–1504.

109 Chen I.-H., Wang C.-C., Chen C.-Y. Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite/polyacrylonitrile and cobalt ferrite/carbon nanofibers by electrospinning / *Carbon*. – 2010. – V. 48. – № 3 – P. 604–611.

110 Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties / Zhou Z., Lai C., Zhang L., Qian Y., Hou H., Reneker D. H., Fong H. // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – № 13. – P. 2999–3006.

111 Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350–600°C / Jing M., Wang C.-G., Wang Q., Bay Y.-J., Zhu B. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – V. 92. – № 9. – P. 1737–1742.

112 Esrafilzaden D., Jalili R., Morshed M. Crystalline order and mechanical properties of as-electrospun and past-treated bundles of uniaxially aligned polyacrylonitrile nanofiber / *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – V. 110. – № 5. – P. 3014–3022.

113 Zhang L., Hsieh Y.-L. Carbon nanofibers with nanoporosity and hollow channels from binary systems / *European Polymer Journal*. – 2009. – V. 45. – № 1. – P. 47–56.

114 Тенчулин Т. Х. Влияние молекулярной массы полиакрилонитрила на свойства и характеристики волокнистых структур, полученных методом

электроформования: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. – Москва. – 2011. – 141 с.

115 Free standing thin webs of porous carbon nanofibers of polyacrylonitrile containing iron-oxide by electrospinning / Nataraj J., Aminabhavi T. M., Yang K. S. // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – № 2. – P. 218–220.

116 The synthesis of titanium carbide – reinforced carbon nanofibers / Zhu P., Hong Y., Liu B., Zou G. // Nanotechnology. – 2009. – V. 20. – № 25. – P. 255603.

117 Ji L., Medford A. J., Zhang X. Electrospun polyacrylonitrile/zinc chloride composite nanofibers and their response to hydrogen sulfide / Polymer. – 2009. – V. 50. – № 2. – P. 605–612.

118 Дружинина Т. В., Зубкова Н. С. Методическая разработка к лабораторному практикуму по курсу «Сорбционно-активные волокнистые материалы». – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина. – 2001. – 42 с.

119 ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введ. 1991-01-01. М.: Изд-во стандартов. – 1989. – 100 с.

120 Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. – 1965. – 216 с.

121 Cappella B., Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy // Surface Science Reports. – 1999. – № 1. – P. 34.

122 Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. – Нижний Новгород: Институт физики микроструктур. РАН. – 2004. – 110 с.

123 Дружинина Т. В., Горбачёва И. Н., Редина Л. В. Методические указания к лабораторному практикуму по дисциплине «Химия и технология нетрадиционных методов получения волокон». – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина. – 2000. – 64 с.

124 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Состав и свойства растворов полиакрилонитрила для процессов электроформования нановолокон // Хим. волокна. – 2012. – № 4. – С. 23–27.

125 Sidorina A. I., Druzhinina T. V. Composition and properties of polyacrylonitrile solutions for nanofibre electrospinning processes. – Fibre Chem. – 2012. – Vol. 44. – № 4. – P. 221–226.

126 Папков С. П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. – М.: Химия, 1972. – 312 с.

127 Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. – 440 с.

128 Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning / Wang Y., Yang Q., Shan G., Wang C., Du J., Wang S., Li Y., Chen X., Jing X., Wei Y. // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – № 24–25. – P. 3046–3049.

129 Проводимость растворов полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде / Веттегрень В. И., Кулик В.Б., Савицкий А. В., Щербаков И. П., Фетисов О. И., Усов В. В. // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – Вып. 2. – С. 36–40.

130 Druzhinina T. V., Sidorina A. I., Tatarnikova E. S. Obtaining polyacrylonitrile fiber material by spinneretless electrospinning. – Fibre Chem. – 2012. – Vol. 43. – № 5. – P. 327–331.

131 Васина (Сидорина) А. И., Татарникова Е. С., Дружинина Т. В. Основные закономерности процесса электроформования ультратонких полиакрилонитрильных волокон // Студенты и молодые учёные КГТУ – производству: материалы 63-й межвузовской научно-технической конференции молодых учёных и студентов / Костромской гос. технол. Ун-та, 2011. Т. 2. – Кострома: Изд-во Костром. гос. технол. ун-та. – 2011. – С. 70–71.

132 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Влияние состава и реологических свойств растворов полиакрилонитрила на их способность к волокнообразованию в условиях электроформования // Тезисы докладов Международной

научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ-2011) – М.: ФГБОУ ВПО «МГТУ им. А. Н. Косыгина». – 2011. – С. 117–118.

133 Дружинина Т. В., Сидорина А. И., Татарникова Е. С. Получение полиакрилонитрильного волокнистого материала бесфильтренным способом электроформования // Химические волокна. – 2011. – № 5. – С. 3–7.

134 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Термоокисление ультратонких полиакрилонитрильных волокон // Нанотехнологии и наноматериалы: материалы III Международной научно-технической конференции. – М.: Изд-во МГОУ. – 2012. – С. 258–259.

135 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Электроформование и термические свойства ультратонких полиакрилонитрильных волокон // Химическая технология (Сборник тезисов докладов): IV Всероссийская конференция по химической технологии, Всероссийская молодежная конференция по химической технологии, Всероссийская школа по химической технологии для молодых ученых и специалистов, Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции и сорбции. – М.: Т. 2. – 2012. – С. 176–177.

136 Сидорина А. И. Получение и термические свойства нановолокнистого материала из полиакрилонитрила // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: материалы Всероссийской молодежной конференции, посвященной 80-летию Московского государственного открытого университета имени В. С. Черномырдина. – М.: Изд-во МГОУ. – 2012. – С. 96–97.

137 Gu S.-Y., Ren J., Wu Q.-L. Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers // Synthetic Metals. – 2005. – V. 155. – № 1. – P. 157–161

138 Zhang W.-X., Wang Y.-Z., Sun C.-F. Characterization on oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers prepared by electrospinning // Journal of Polymer Research. – 2007. – № 14. – P. 467–474.

139 Углерод-углеродные композиты на основе прекурсоров, полученных электростатическим формованием / Лысенко В. А., Дружинина Т. В., Лысенко А. А., Сальникова П. Ю., Сидорина А. И. // Хим. волокна. – 2013. – № 1. – С. 22–26.

140 Carbon-carbon composites based on precursors obtained by electrostatic spinning / Lysenko V. A., Druzhinina T. V., Lysenko A. A., Sal'nikova P. Yu., Sidorina A. I. // Fibre Chem. – 2013. – Vol. 45. – № 1. – P. 21–24.

141 Дружинина Т. В., Истомин А. В. Закономерности термохимических превращений при окислении волокнистой композиции *м-,п*-арамида-полиакрилонитрил. – Хим. волокна. – 2013. – № 3. – С. 10–16.

142 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Новый материал из полиакрилонитрильных волокон // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Современные наукоёмкие технологии и перспективные материалы текстильной и лёгкой промышленности» (ПРОГРЕСС-2012) – Иваново: ИГТА. – 2012. – Часть 1. – С. 209–210.

143 Гарф Е. В., Пакшвер А. Б. Технические расчеты в производстве химических волокон. – М.: Химия. – 1978. – 256 с.

144 Лысенко В. А. Современные направления дизайна газодиффузионных подложек топливных элементов // Хим. волокна. – 2008. – № 3. – С. 44–50.

«СОГЛАСОВАНО»

Зав. кафедрой технологии
химических волокон и
наноматериалов
ФГБОУ ВПО «Московский
государственный университет
дизайна и технологии»
д. х. н. проф. Гальбрайх Л. С.

« 10 » декабря 2013 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВПО «Московский
государственный университет
дизайна и технологии»
д. т. н. проф. Шустов Ю. С.

« 12 » декабря 2013 г.



Лабораторный

регламент на выпуск разовой партии

нановолокнистого полиакрилонитрильного материала на установке
бескапиллярного электроформования «Nanospider™» NS LAB 200S

Составители:

Профессор каф. ТХВиН

Дружина д. х. н. проф. Дружинина Т. В.
« 26 » 11 2013 г.

Аспирант каф. ТХВиН

Сидорина Сидорина А. И.
« 26 » ноября 2013 г.

Оглавление

	С.
1 Общая характеристика процесса.....	3
2 Характеристика изготавливаемой продукции.....	3
3 Характеристика основного сырья, материалов и полуфабрикатов.....	4
4 Пример страницы рабочего журнала.....	5
5 Описание процесса получения нановолокнистого полиакрилонитрильного материала методом бескапиллярного электроформования	6
6 Параметры процесса.....	10
7 Нормы расхода основных видов сырья для получения 100 см ² нановолокнистого полиакрилонитрильного материала.....	11
8 Контроль процесса.....	11
9 Контроль готовой продукции.....	11
10 Охрана окружающей среды и безопасность труда при работе на установке.....	12

1 Общая характеристика процесса

Технологический регламент предназначен для выпуска разовой партии нановолокнистого полиакрилонитрильного материала на лабораторной установке бескапиллярного электроформования «Nanospider™» NS LAB 200S фирмы «ElMarco» (Чешская Республика) кафедры технологии химических волокон и наноматериалов ФГБОУ ВПО «МГУДТ».

Получаемая продукция представляет собой нановолокнистый полиакрилонитрильный материал, предназначенный для использования в качестве прекурсора углеродных волокон.

2 Характеристика изготавливаемой продукции

Нановолокнистый полиакрилонитрильный материал, полученный методом бескапиллярного электроформования, имеет белый цвет. Свойства материала представлены в таблице:

Показатель	Размерность	Значение показателя
Толщина полотна	мкм	150±50
Плотность полотна	г/м ²	20,0±5,0
Диаметр волокон	нм	400±50
Отклонение диаметра волокна	%	±30
Влагосодержание	%	3,5±0,5

3 Характеристика основного сырья, материалов и полуфабрикатов

№ п/п	Наименование сырья, материалов и полу-продуктов	ГОСТ или ТУ	Показатели, обязательные для проверки перед использованием	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
3.1	Полиакрилонитрил	ТУ 6-02-0020956-3-88	Не анализируется	
3.2	Волокно полиакрилонитрильное синтетическое нитрон Н-1	ТУ 2272-003-82666421-2009	Не анализируется	
3.3	Диметилацетамид*	ТУ 2636-113-44493179-08	Плотность, г/см ³	0,940±0,005
3.4	Подложка (нетканый полипропиленовый материал типа Спанбонд) с антистатиком, ширина 40 см		Не анализируется	
3.5	Фольга алюминиевая	ГОСТ 745-79	Не анализируется	

* Выбор диметилацетамида в качестве растворителя обусловлен более высокой термической устойчивостью получаемого нановолокнистого полиакрилонитрильного материала в условиях термоокисления и карбонизации

4 Пример страницы рабочего журнала

№ партии	Дата	Масса полимера, г	Объём растворителя, см ³	Вязкость формовочного раствора, Па·с	Относительная влажность, %	Масса материала до сушки, г	Масса материала после сушки, г	Содержание остаточного растворителя, %

5 Описание процесса получения нановолокнистого
полиакрилонитрильного материала методом бескапиллярного
электроформования

Процесс получения нановолокнистого полиакрилонитрильного материала на установке бескапиллярного электроформования «Nanospider™» NS LAB 200S включает следующие операции:

- приготовление формовочного раствора полиакрилонитрила в диметилацетамиде и подготовка его к формованию;
- проведение процесса электроформования на установке «Nanospider™» NS LAB 200S;
- сушка нановолокнистого материала;
- анализ свойств полученного материала.

Общая схема процесса получения нановолокнистого полиакрилонитрильного материала представлена на рисунке.

Приготовление формовочного раствора и подготовка его к формованию

Для получения одной партии нановолокнистого полиакрилонитрильного материала в количестве 30 г при использовании для электроформования 12 %-ного раствора полимера в диметилацетамиде необходимо приготовить следующее количество раствора:

12 г – 100 г раствора

30 г – Q г раствора

$$Q = \frac{30 \times 100}{12} \times 1,1 = 275 \text{ г раствора,}$$

где 1,1 – коэффициент, учитывающий 10 % потерь раствора при фильтрации, обезвоздушивании и на стадии формования.

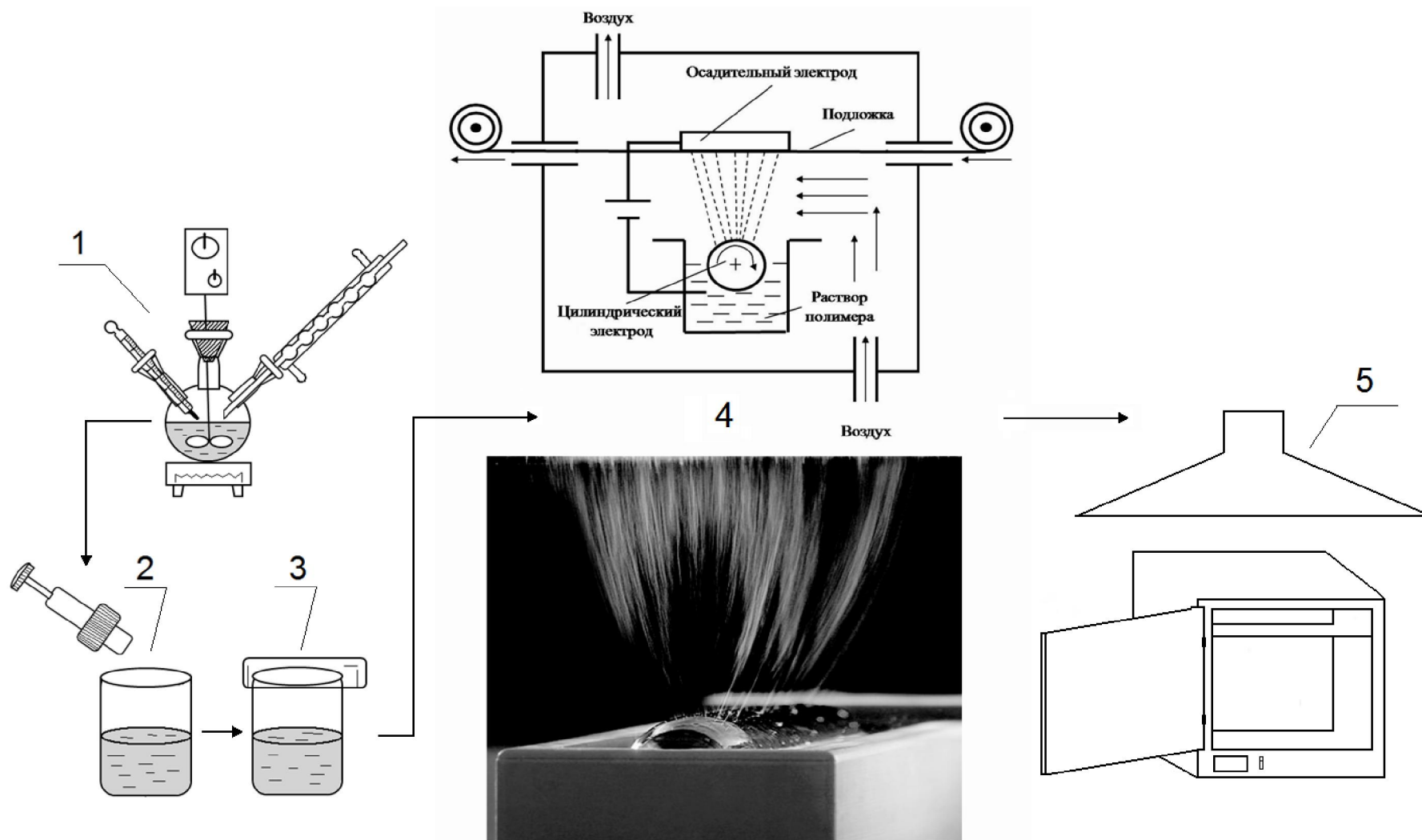


Рисунок – Общая схема получения нановолокнистого полиакрилонитрильного материала на установке «Nanospider™»
 1 – приготовление формовочного раствора; 2 – фильтрация формовочного раствора; 3 – обезвоздушивание формовочного раствора; 4 – электроформование; 5 – сушка нановолокнистого материала

Для получения 275 г раствора расход полимера составит:

12 г – 100 г раствора

x г – 275 г раствора

$$x = \frac{12 \times 275}{100} = 33 \text{ г полимера.}$$

Расход растворителя диметилацетамида:

$$275 - 33 = 242 \text{ г или } 242 / 0,940 = 257 \text{ см}^3,$$

где 0,940 – плотность диметилацетамида, г/см³.

На аналитических весах с точностью 0,01 г взвешивают 33 г полимера. Цилиндром отмеряют необходимый объём растворителя 257 см³. Полученные значения записывают в технологический журнал.

Навеску полимера и растворитель переносят в трёхгорлую круглодонную колбу объёмом 500 см³, где происходит набухание полимера в течение 30–40 минут при комнатной температуре. Окончание набухания определяют по полному смачиванию полимера растворителем.

Растворение полимера проводят при непрерывном перемешивании механической мешалкой в трёхгорлой круглодонной колбе, снабжённой обратным холодильником, при температуре 80°C в течение 2–5 часов.

По окончании полного растворения полимера формовочный раствор фильтруют через металлические сетки и хлопчатобумажную ткань при помощи фильтр-шприца и обезвоздушивают в статических условиях в течение 24 часов.

Затем определяют вязкость формовочного раствора на ротационном вискозиметре «Rheotest-2.1» (фирма MLW, Германия) в ячейке конус–плоскость. Полученное значение записывают в технологический журнал.

*Проведение процесса электроформования на установке «Nanospider™»
NS LAB 200S*

Вначале проводят закрепление подложки – приёмного устройства нановолокнистого материала. Загрузка тканевой подложки в верхнюю протягивающую часть установки осуществляется путём наматывания ткани на вал,

закрепляющийся в гнездах в верхней части установки. После чего ткань протягивается через формовочную камеру под воздуховодом и верхним электродом через цилиндрическую систему приёма в зоне наматывания, и конец ткани закрепляется на цилиндре.

Приготовленный раствор полиакрилонитрила переносится в формовочный лоток «Nanospider™», куда предварительно устанавливают формовочный электрод, соединив шестерню на конце электрода с передаточным механизмом внутри лотка. После этого формовочный лоток устанавливают в камеру формования, где его фиксируют при помощи защёлки, расположенной в основании, куда устанавливается лоток.

Проверяют и записывают в технологический журнал относительную влажность воздуха в камере электроформования, которая должна быть не более 40 %.

После блокировки дверцы формовочной камеры производят включение установки электроформования. Далее на пульте управления процессом формования задают должный уровень напряжения, при котором процесс электроформования идёт стабильно. Для 12 %-ного раствора полиакрилонитрила в диметилацетамиде стабильность процесса обеспечивает подача напряжения на уровне 35 кВ.

После завершения процесса электроформования, отключения установки и снятия остаточного заряда с формовочного электрода из камеры формования извлекается формовочный лоток и подложка с полученным нановолокнистым материалом.

Отделённый от подложки нановолокнистый материал взвешивают на аналитических весах с точностью 0,01 г. Полученное значение записывают в технологический журнал.

Нановолокнистый материал высушивают в сушильной камере при температуре 120°C в течение 1 часа. Затем на аналитических весах с точностью 0,01 г взвешивают высушенный нановолокнистый материал. Полученное значение записывают в технологический журнал и рассчитывают содержание

растворителя в нановолокнистом материале со стадии формования по формуле:

$$C_{\text{ДМАО}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100, \%,$$

где m_1 – масса нановолокнистого материала после формования, г;

m_2 – масса нановолокнистого материала после сушки, г.

Полученное значение записывают в технологический журнал.

Анализ свойств полученного материала

Отбирают пробу нановолокнистого материала для определения наличия дефектов в виде склеек и пробоев, толщины и поверхностной плотности нановолокнистого холста, распределения по диаметру элементарных волокон и содержания влаги.

6 Параметры процесса

№ п/ п	Стадия процесса	Показатель	Размер- ность	Регламентируе- мые показатели с допустимыми от- клонениями
1	Взвешивание по- лимера, замер объёма раствори- теля	Масса полимера	г	33,00±0,01
		Объём растворите- ля	см ³	257±1
2	Приготовление формовочного раствора	Температура	°С	80±5
		Продолжитель- ность	ч	не менее 2
		Вязкость	Па·с	3,9±0,1
3	Проведение про- цесса электрофор- мования	Относительная влажность воздуха	%	≤40
		Напряжение	кВ	35±2
4	Сушка нановолок- нистого материала	Температура	°С	120±5
		Продолжитель- ность	ч	2,0±0,1

7 Нормы расхода основных видов сырья для получения
100 см² нановолокнистого полиакрилонитрильного материала

№ п/п	Наименования основных видов сырья	Норма расхода, г/100 см ²
1	Полиакрилонитрил	0,275
2	Диметилацетамид	2,015
3	Подложка (полипропилен) с антистатиком шириной 40 см	1 м

8 Контроль процесса

Стадия процесса	Контролируемые параметры
Приготовление формовочного раствора	Температура раствора
	Вязкость раствора
Проведение процесса электроформования	Относительная влажность воздуха в камере
	Напряжение
Сушка нановолокнистого материала	Температура в сушильной камере
	Продолжительность
	Содержание остаточного растворителя в волокнистом материале со стадии формования

9 Контроль готовой продукции

№ п/п	Показатель	Размерность	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
1	Толщина полотна	мкм	150±50
2	Плотность полотна	кг/м ²	0,020±0,005
3	Диаметр волокон	нм	400±50
4	Отклонение диаметра волокна	%	±30
5	Влагосодержание	%	3,5±0,5

10 Охрана окружающей среды и безопасность труда при работе на установке

К основным вредным веществам при получении нановолокнистого полиакрилонитрильного материала относится диметилацетамид – растворитель полиакрилонитрила, ПДК которого составляет 3 мг/м^3 (максимально разовая), 1 мг/м^3 (среднесменная). Диметилацетамид выделяется на стадиях формования и сушки нановолокнистого материала. Для обеспечения минимального попадания паров диметилацетамида, образующихся при формировании нановолокнистого материала, в помещение лаборатории установка бескапиллярного электроформования «Nanospider™» NS LAB 200S полностью герметизирована и оснащена системой вытяжной вентиляции. Процесс сушки нановолокнистого полиакрилонитрильного материала проводят при непрерывной циркуляции газовой смеси в сушильной камере, оборудованной вытяжным зонтом.

С целью защиты оператора от поражения электрическим током высокого напряжения все выходы установки электроформования оснащены аварийными выключателями, остаточный заряд с формовочного электрода после завершения процесса формования снимается при помощи специального прута разрядки. Вокруг установки на расстоянии 1 м от её корпуса находится зона с угрозой воздействия высокого напряжения, которая полностью освобождена от посторонних предметов.

Установка бескапиллярного электроформования «Nanospider™» NS LAB 200S соответствует требованиям стандарта качества и безопасности ИСО. Для защиты от воспламенения открытые части установки электроформования выполнены из самозатухающих материалов. Установка производит минимальный уровень шумового загрязнения при отводе газовой смеси.