



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_43-9

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

¹Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

³Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

⁴Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: dilya92-22@mail.ru

Получение волокон акрилонитрилбутадиенстирола методом импульсного электроспиннинга

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

Ключевые слова: импульсный электроспиннинг; волокно; полимер; железо; акрилонитрилбутадиенстирол.

³Igimbaeva D., ^{1,2}Nazhipkyzy M., ^{1,2}Dabynov B.,
^{1,2}Aliyev E.T., ⁴Stakhov O.V., ³Mashan T., ^{1,2} Mansurov Z.A.

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

⁴Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

Preparation of acrylonitrile butadiene styrene fibers by pulse electrospinning

The paper represents the results on the preparation of polymer fibers of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) with the addition of iron as a modifying additive by pulse electrospinning. The virtue of the method of pulse electrospinning in comparison with classical electrospinning is to obtain fibers with a controlled length. To study the morphology of the fibers obtained samples were studied by optical and scanning electron microscopy. To prove the presence of iron inside the fibers, methods of elemental analysis and electron paramagnetic resonance were applied. Optimal conditions for obtaining fibers have been determined. The effect of technological parameters, concentrations of solutions of the polymer and modifying additives on the structure and morphology of the fibers were shown.

Key words: pulse electrospinning; fiber; polymer; iron; acrylonitrile butadiene styrene.

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

¹Жану мәселелерінің институты, Алматы қ., Қазақстан

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

³Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана қ., Қазақстан

⁴Ядролық физика институты, Алматы қ., Қазақстан

Импульсті электроспиннинг әдісі арқылы акрилонитрилбутадиенстиролдың талшықтарын алу

Ұсынылып отырған жұмыста импульсті электроспиннинг әдісі арқылы құрамына модифицирлеуші қоспа ретінде темір қосылған акрилонитрилбутадиенстирол (АВС) полимерінен талшықтарды алу бойынша нәтижелер келтірілген. Классикалық электрлік пішінделумен салыстырғанда импульсті электроспиннинг әдісінің артықшылығы бақыланатын ұзындықта талшықтар алу болып табылады. Алынған талшықтардың морфологиясын зерттеу үшін, үлгілер оптикалық және сканирлеуші электрондық микроскоптарда зерттелінді. Талшықтарда темірдің бар екендігінің дәлелі ретінде элементті талдау және электронды парамагнитті резонанс әдістері қолданылды. Талшықтарды алудың әдістемесі өңделініп, тиімді шарттар анықталынған, сонымен қатар, талшықтардың құрылымы мен морфологиясына технологиялық параметрлердің, полимер ерітіндісі мен модифицирлеуші қоспа концентрациясының әсері көрсетілген.

Түйін сөздер: импульсті электроспиннинг; талшық; полимер; темір; акрилонитрилбутадиенстирол.

Введение

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

Классический метод электроспиннинга является одной из методик, которая позволяет формировать непрерывные полимерные волокна с диаметром до нескольких нанометров. Это довольно сложный процесс, который зависит от множества молекулярных процессов в растворе и технологических параметров. Метод обеспечивает доступ к совершенно новым материалам, которые могут иметь сложную химическую структуру [7]. Волокна с комплексом архитектуры, такие, как ядро-оболочечные, полые волокна, могут быть получены с помощью специ-

альных методов электроспиннинга. Кроме того, можно производить структуры, начиная от одного волокна с заранее заданным расположением волокон. Электроспиннинг применяется в лабораториях, но и более широко – в промышленности. Диапазон применения в таких областях, как оптоэлектроника, сенсорная технология, катализ, фильтрация и медицина, очень широк [8].

На сегодняшний день более 50 синтетических или природных полимеров и полимерных смесей были успешно сформованы с помощью процесса электроспиннинга, по большей части в научно-исследовательских лабораториях [9]. Благодаря высоким эксплуатационным свойствам был выбран полимер акрилонитрилбутадиенстирол и растворитель ацетон для внедрения в него солей железа.

Железосодержащие нановолокна с магнитными свойствами представляют широкий интерес для исследователей, так как меняются их размерные характеристики, объясняемые квантово-механическими законами и, соответственно, растут перспективы применения в качестве строительных блоков, в нанокomпьютерах будущего, магнитно-резонансной томографии, а также наноразмерных сенсорах, нанофотонике и т.д. [10, 11].

Проведенные нами исследования являются новыми, так как до этого времени были получены длинные волокна с помощью стандартного метода электроспиннинга, а использованный метод импульсного электроспиннинга позво-

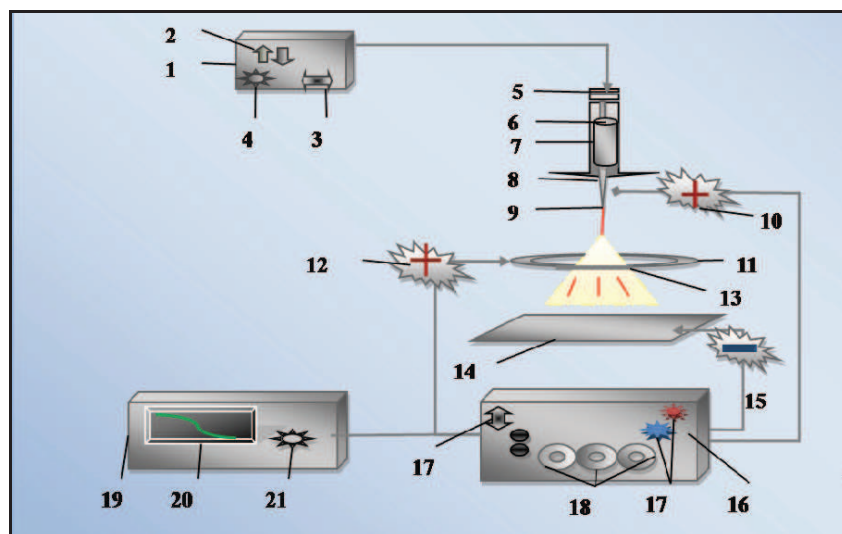
лил получить короткие волокна с улучшенными свойствами. Также были выбраны разные концентрации растворов соединений железа ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чтобы добиться контролируемой длины у волокон.

Эксперимент

В данной работе поставлена задача получения волокон на основе полимера АБС с добавлением железа в качестве модифицированной добавки. Эта задача тесно связана с исследо-

ванием условий образования волокон, которые содержат частицы железа при электроформовании полимера методом импульсного электроспиннинга.

Получение волокон состоит из следующих этапов: приготовление растворов (полимер с различными концентрациями; приготовление растворов железа различной концентрации); подготовка установки, настройка параметров прибора; исследование морфологии, структуры полученных волокон методами электронной микроскопии и элементного анализа.



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

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для импульсного электроспиннинга

Эксперименты по получению волокон проводились на установке импульсного электроспиннинга. На рисунке 1 представлено схематическое изображение экспериментальной установки, которая была использована для синтеза.

Взвешенную на аналитических весах навеску кристаллогидрата железа помещают в коническую колбу емкостью 50 мл и добавляют дистиллированную воду. Полученную смесь взбалтывают, а затем измеряется вязкость раствора с помощью вискозиметра. Подготовленный раствор набирается в шприц диаметром 0,6 мм, который вертикально устанавливается в прибор, снизу к шприцу подсоединяется игла. По-

ложительный контакт источника напряжения подключается к игле шприца, отрицательный – к подложке, третий положительный электрод подсоединяется к кольцу (рисунок 1, 11-кольцо), включают шаговый двигатель, который сверху с помощью толкателя продавливает раствор полимера. Раствор полимера продавливается через иглу шприца со скоростью 0,014 мл/мин в результате чего на кончике иглы образуются капли раствора полимера. Подключают импульсный источник питания и под действием импульсного напряжения между иглой, кольцом и подложкой, продавливаемые капли полимера образуют струи волокон, которые в области

кольца разрываются и образуют короткие волокна. Длину волокон можно изменять с помощью регулирования подаваемого напряжения, частоты импульсов высоковольтного импульсного источника питания. Осциллограф во время процесса регистрирует частоту, скорость подаваемых импульсов в виде сигнала. Регулируя время деления развертки можно ускорить пода-

ваемые импульсы. Волокна с контролируемой длиной осаждаются на заземленный квадратный алюминиевый коллектор. Образцы полученных волокон собираются на стеклянной или керамической подложке для дальнейших исследований.

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

Таблица 1

Параметры раствора АБС/ацетон					
Концентрация (%)	0,5	1	2	3	5
Параметры модифицирующей добавки					
Концентрация раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (моль/л)	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038
Концентрация раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (моль/л)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Параметры электродов					
Игла	+	+	+	+	+
Коллектор (подложка)	-	-	-	-	-
Межэлектродное расстояние (см)	17	17	17	17	17
Параметры источника напряжения					
Напряжение (кВ)	52	52	52	52	52
Частота импульсов (кГц)	5	5	5	5	5
Параметры осциллографа					
Время деления развертки (мкс)	20	20	20	20	20
Время деления второго канала (мкс)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Результаты и обсуждение

Для установления наличия волокон и описания мест разрыва полученные образцы исследовали на оптическом микроскопе. Снимки оптического и сканирующего электронного микроскопа были получены в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби. На рисунке 2 представлены снимки волокон без модифицирующих добавок, описывающие места разрыва, начиная от 3 до нескольких десятков микрон.

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

Было исследовано влияние расстояния между кончиком иглы и коллектором на морфологию волокон. Увеличение и уменьшение расстояния имеет прямое влияние на время отрыва, напря-

женность электрического поля, что отражается на длине волокна, времени испарения растворителя. Чтобы найти оптимальное расстояние между кончиком иглы и коллектором провели серию опытов на уровне 10, 15, 17 и 20 см.

Для всех параметров импульса напряжения, прикладываемого к установке электроспиннинга, когда расстояние между кончиком иглы и коллектора равно 10 см, ускорение струи такое сильное, что прямые струи попадают в коллектор, и, следовательно, волокна не получают, наблюдается эффект распыления. В то же время возрастает напряженность электрического поля, что также увеличивает ускорение струи в коллекторе. Возрастание расстояния до 15 см приводит к снижению эффекта электростатического поля к заряженной струе. При этом расстоянии на коллектор собираются волокна. С увеличением расстояния растет скорость вылета струи и длина волокон. Увеличение расстояния приводит к улучшению результатов: заряженная

струя успевает оборваться. При расстоянии 20 см, силы электростатического поля недостаточно сильны, чтобы преодолеть поверхностное натяжение и образовать струю. Установлено, что оптимальное расстояние между

кончиком иглы и коллектором для данного исследования составляет 17 см. Методом сканирующей электронной микроскопии были получены снимки образцов волокон с модифицирующей добавкой $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (рисунок 3).

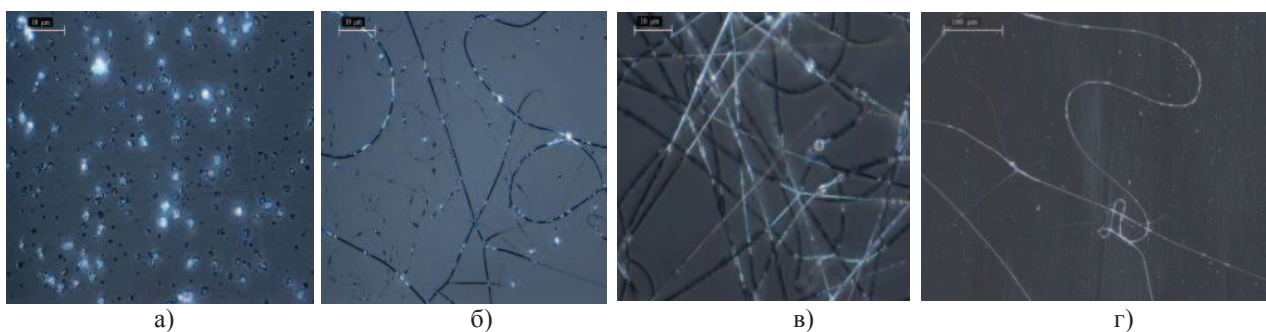


Рисунок 2 – Снимки волокон акрилонитрилбутадиенстирола в ацетоне при различных концентрациях растворов а) 1%, б) 2%, в) 3%, г) 5% без модифицирующих добавок

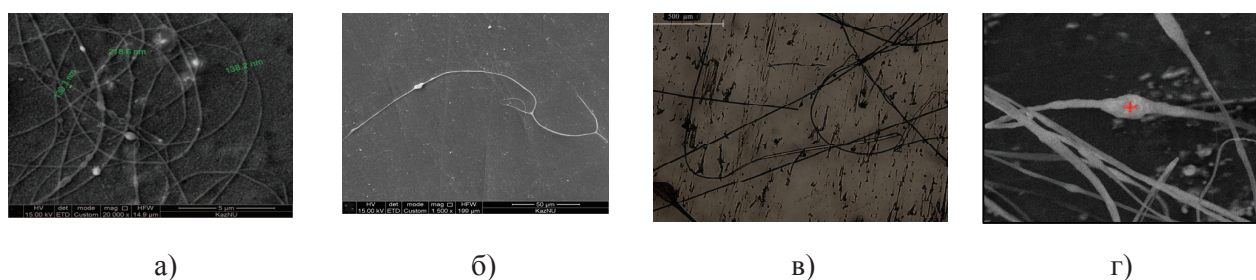


Рисунок 3 – Снимки волокон СЭМ акрилонитрилбутадиенстирола в ацетоне при различных концентрациях а) 1%, б) 2%, в) 3%, г) 5% растворов с содержанием железа

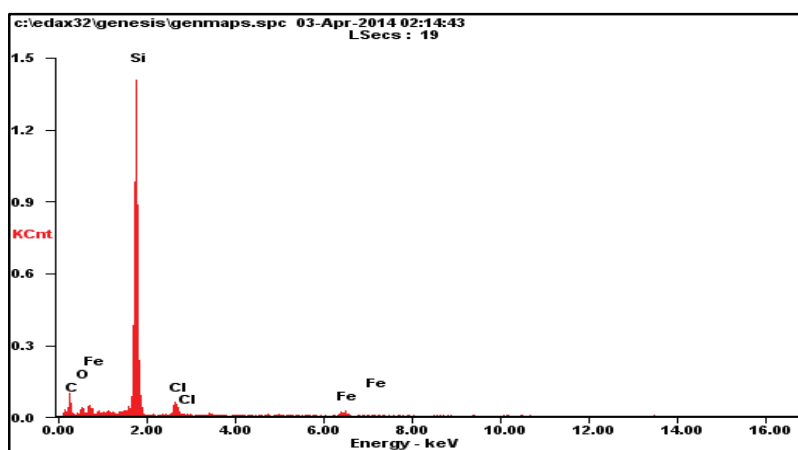


Рисунок 4 – Элементный анализ волокон АБС/ацетон с содержанием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
C	24.36	43.59
O	3.78	5.08
Si	59.41	45.47
Cl	4.85	2.94
Fe	7.61	2.93
Matrix	Correction	ZAF

Как видно из рисунка 3а), по результатам сканирующего электронного микроскопа было доказано образование волокон акрилонитрилбутадиенстирола с модифицирующей добавкой железа с повторностью в несколько десятков микрон.

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

Экспериментальные данные свидетельствуют, что необходимо выбрать оптимальную концентрацию раствора железа, так как волокна

при высокой вязкости растворов не разрываются и появляются отчетливые капсулы с железом, при низкой концентрации модифицирующей добавки в исходном растворе процентное содержание железа снижается, капсул не наблюдается, и они содержатся в структуре волокна, что доказано точечным элементным анализом. Установлено, что с увеличением скорости шагового двигателя увеличивается длина и диаметр волокон. Это связано с тем, что влияние частоты импульса, определяющего длину волокна при частоте выше 1Гц обрыв не осуществляется, получают обычные длинные и непрерывные волокна.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было установлено наличие магнитных свойств у полученных железосодержащих волокон. ЭПР был проведен в Институте ядерной физики.

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

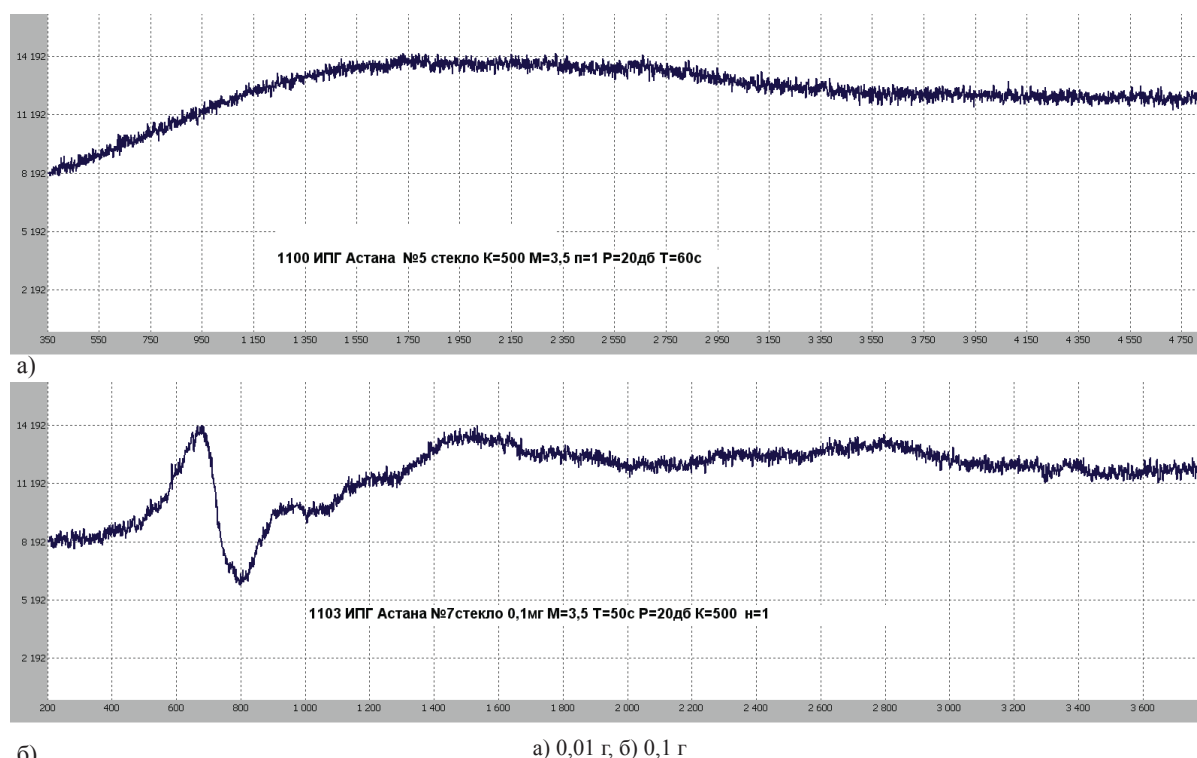


Рисунок 5 – Спектры ЭПР модифицированных железосодержащих волокон

Заключение

Таким образом, показана возможность получения модифицированных волокон акрило-

нитрилбутадиенстирола методом импульсного электроспиннинга с диаметром волокон от 80 до 1000 нм, а также формование непрерывных волокон с помощью увеличения концентрации

раствора АБС. При варьировании технологических параметров можно контролировать длину волокон от 0,2-0,3 мм. Определены условия и изучено влияние параметров процесса, а также реализовано внедрение железа в качестве модифицирующей добавки в структуру волокна, что подтверждается исследованиями. Спектрометрические данные характеризуют наличие ферромагнитного резонанса в полученных волокнах.

Исследования с применением модифицирующих добавок железа наглядно иллюстрируют перспективность метода импульсного электроспиннинга для инкапсулирования, получения жидкокристаллических, фотогальванических устройств, катализаторов, уплотнительных материалов как добавок в композитные материалы, сверхпроводники, а также при изготовлении нанороботов и наномашин.

Список литературы

- 1 Nanofibers. Overview of achievements. – 2013. – Available at www.newchemistry.ru.
- 2 Microfiber – new perspectives nonwovens industry. – 2013. – Available at www.newchemistry.ru.
- 3 Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». Москва, 2010. – 83 с.
- 4 Quintero F., Mann A.B., Pou J., Lusquiños F., Riveiro A. Rapid production of ultralong amorphous ceramic nanofibers by laser spinning // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol.90. – P.2-8.
- 5 Rina B. Design of an IGBT-Based Pulsed Power Supply for Non-continuous-mode Electrospinning // *Proceedings of the Industry Applications Society Annual Meeting (IAS), 2010 IEEE*. – Waterloo, Ontario, Canada, 2010. – P.8-20.
- 6 Santana E., Kemell M. The preparation of reusable magnetic and photocatalytic composite nanofibers by electrospinning and atomic layer deposition // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol.20. – P.2-10.
- 7 Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Lim T.C. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. – Singapore: World Scientific Publishing Co, 2005. – P.2-10.
- 8 Филатов Ю.Н. Электроформование волоконистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под редакцией В.Н. Кириченко. – М.: Нефть и газ, 1997. – С.12-89.
- 9 Huang Y., Zhang Z., Kotaki M. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // *Composites Science and Technology*. – 2003. – Vol.63. – P.2223-2253.
- 10 Graeser M. Magnetically Anisotropic Cobalt and Iron Nanofibers via Electrospinning // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol.19. – P.20-29.
- 11 Aliyev Y.T., Dabynov B., Mansurov Z.A. Development of pulse electrospinning setup and getting micron length of fiber // *Abstracts of the International Conference “Electrospinning, Principles, Possibilities and Practice”*. – London, UK, 2013. – P.3.

References

- 1 (2013) Nanofibers. Overview of achievements. Available at www.newchemistry.ru.
- 2 (2013) Microfiber – new perspectives nonwovens industry. Available at www.newchemistry.ru.
- 3 Matveev AT, Afanasov IM (2010) Preparation of Nanofibers by Electrospinning. Textbook for students of “Composite nanomaterials” specialty [Poluchenie nanovolokon metodom elektroformovaniya. Uchebnoe posobie dlya studentov po spetsialnosti “Kompozitsionnyie nanomaterialyi”]. Moscow. P.83. (In Russian)
- 4 Quintero F, Mann AB, Pou J, Lusquiños F, Riveiro A (2011) *Appl Phys Lett* 90:2-8. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2722202>
- 5 Rina B (2010) Design of an IGBT-Based Pulsed Power Supply for Non-continuous-mode Electrospinning. *Proceedings of Industry Applications Society Annual Meeting (IAS), 2010 IEEE*. – Waterloo, Ontario, Canada. P.8-20.
- 6 Santana E, Kemell M (2009) *Nanotechnology* 20:2-10. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/3/035602>
- 7 Ramakrishna S, Fujihara K, Teo WE, Lim TC (2005) *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co, Singapore. P.2-10. ISBN 978-981-256-415-3
- 8 Filatov YN (1997) *Electrospinning fibrous materials [Electroformovaniye voloknistykh materialov]*, Edited by Kirichenko VN. Oil and Gas, Moscow, Russia. P.12-89. (In Russian)
- 9 Huang Y, Zhang Z, Kotaki M (2003) *Compos Sci Technol* 63:2223-2253. [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- 10 Graeser M (2007) *Adv Mater* 19:20-29. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200700849>
- 11 Aliyev YT, Dabynov B, Mansurov ZA (2013) Development of pulse electrospinning setup and getting micron length of fiber. *Abstracts of the International Conference “Electrospinning, Principles, Possibilities and Practice”*, London, UK. P.3.