

Научная статья

УДК 677.021

doi 10.34216/2587-6147-2021-2-52-56-61

Максим Михайлович Смирнов¹

Андрей Ростиславович Корабельников²

^{1,2}Костромской государственной университет, г. Кострома, Россия

¹maksensmirnov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1602-3798>

²prostokar@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4546-7515>

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Аннотация. Статья посвящена исследованиям и апробации способа получения нетканого материала из нано- и микроволокон, насыщенных углеродными нанотрубками, методом электроформования, изучению влияния ультразвуковой обработки раствора полимера и добавления углеродных нанотрубок на свойства раствора и морфологию получаемого материала. В результате исследования получены образцы материалов из растворов полиметилметакрилата (ПММА), обработанных и не обработанных ультразвуком, проведены органолептические и микроскопические исследования полученных образцов. Установлено снижение вязкости раствора полимера, обработанного ультразвуком, и значительное уменьшение диаметра волокон, полученных из таких растворов.

Ключевые слова: электроформование, нановолокнистые композиты, свойства растворов, углеродные нанотрубки, нетканый материал, ультразвук, вязкость

Для цитирования: Смирнов М. М., Корабельников А. Р. Получение композиционных волокнистых материалов методом электроформования из растворов полиметилметакрилата с добавлением углеродных нанотрубок // Технологии и качество. 2021. № 2(52). С. 56–61. <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2021-2-52-56-61>.

Original article

Maksim M. Smirnov¹, **Andrey R. Korabelnikov**²

^{1,2}Kostroma State University, Kostroma, Russia

OBTAINING COMPOSITE FIBROUS MATERIALS BY ELECTROSPINNING FROM SOLUTIONS OF POLYMETHYL METHACRYLATE WITH THE ADDITION OF CARBON NANOTUBES

Abstract. The article is devoted to the research and testing of a method for producing nonwoven material from nano- and microfibrils saturated with carbon nanotubes by the method of electrospinning, the study of the effect of ultrasonic treatment of a polymer solution and the addition of carbon nanotubes on the properties of the solution and the morphology of the resulting material. As a result of the study, samples of materials were obtained from solutions of polymethylmethacrylate, treated and not treated with ultrasound, organoleptic and microscopic studies of the obtained samples were carried out. A decrease in the viscosity of a polymer solution treated with ultrasound and a significant decrease in the diameter of fibres obtained from such solutions were found.

Keywords: electrospinning, nanofibre composites, properties of solutions, carbon nanotubes, non-woven material, ultrasound, viscosity

For citation: Smirnov M. M., Korabelnikov A. R. Obtaining composite fibrous materials by electrospinning from solutions of polymethyl methacrylate with the addition of carbon nanotubes. *Tekhnologii i kachestvo* = Technologies & Quality. 2021;2(52):56–61. (In Russ.) <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2021-2-52-56-61>.

Введение и постановка задачи исследования образцов материалов, получаемых из растворов ПММА 5 %, не обработанного УЗ, и ПММА 5 %, обработанного УЗ. Метод электроформования позволяет получать нано- и микроволокнистые материалы различного назначения [1, 2]. Нами проводились исследования по

получению нановолокнистых нетканых материалов из различных полимеров [3]. Были разработаны устройства для получения таких материалов [4, 5]. В результате этих исследований были определены технологические параметры электроформования и конструктивные параметры устройств для получения нано- и микроволокон.

© Смирнов М. М., Корабельников А. Р., 2021

В работе [6] нами изучалась возможность добавления углеродных нанотрубок в волокнистый материал на этапе его формирования. Особенностью процесса получения композитных волокон электроформованием является необходимость подготовки равномерной взвеси углеродных трубок (УНТ) в растворе полимера [6–8]. УНТ представляют собой одномерные (с внешним диаметром 8...80 нм) нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. За счет своей уникальной структуры удельная поверхность углеродных нанотрубок составляет 120...650 м²/г, что может обеспечивать очень высокую степень адсорбции [9, 10]. УНТ чаще всего поставляются в виде порошка, отдельные частицы которого состоят из комплексов углеродных нанотрубок. Для обеспечения электроформования комплексы нанотрубок должны быть разрушены в растворе полимера, после чего в растворе полимера образуется взвесь углеродных наночастиц. В качестве способа подготовки растворов с добавлением УНТ к электроформованию предлагается использование ультразвуковой обработки раствора. Этот

метод для отдельных рецептов полимерных растворов был апробирован нами ранее [6] и известен из работы [7].

В работах [7, 8] описывается процесс получения волокон, содержащих углеродные нанотрубки, однако для производства таких волокон не использовался метод электроформования, да и сами волокна имеют большую линейную плотность и диаметр (0,16 текс [8] и диаметр около 0,003 мм).

В связи с вышесказанным задачами нашего исследования являются апробация способа получения нетканого материала из нано- и микроволокон, насыщенных углеродными нанотрубками, изучение влияния ультразвуковой обработки раствора полимера и добавления углеродных нанотрубок на свойства раствора и морфологию получаемого материала.

Материалы и методы

Для экспериментальных исследований использовались УНТ марки «Таунит МД» трубчатой структуры (производство ООО «Нано-ТехЦентр», г. Тамбов). Характеристики представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристики УНТ марки «Таунит МД» [11]

Внешний диаметр	30...80 нм
Внутренний диаметр	10...20 нм
Длина	20 и более мкм
Количество примесей	Менее 5 %
Насыпная плотность	0,03...0,05 г/см ³
Удельная поверхность	180...200 м ² /г
Термостойкость	До 600 °С
Содержание нанουглерода	≥ 95 %

Для получения растворов полимеров использовался ПММА, дихлорэтан и ацетон. Состав смеси растворителей был изучен нами при проведении исследований [3]. Для проведения этих исследований использовалась смесь растворителей ацетона и дихлорэтана в соотношении 3:1. Рецепт приготовления растворов описан в работе [6], для исследований использовались растворы с различной концентрацией полимера в растворе, но в данной статье приведены сравнительные результаты для раствора, содержащего 5 % ПММА. В растворы добавлялись УНТ в количестве 0,025 и 0,05 % от исходной массы раствора. Растворы обрабатывались ультразвуком (УЗ) с помощью диспергатора УЗГ 13-0.1/22 в течение 20 мин. Определялась вязкость и поверхностное натяжение полученных растворов с помощью вискозиметра SV-10 (AND) и тензиометра ручного К6 (Kruss).

Электроформование волокнистого материала проводилось с помощью эксперименталь-

ной установки, описанной нами в работе [5], в которой реализуется фильерный способ образования волокон.

После получения образцов материала проводилась его органолептическая оценка, оценивался цвет получаемого материала, способность материала окрашивать поверхность листа бумаги при трении, а также мягкость полученного образца.

Далее проводился анализ образцов волокнистых материалов с помощью электронной микроскопии.

Для получения электронной микроскопии использовалась двулучевая система Quanta 3D 200i от FEITM (Нидерланды). Обработка микрофотографий и количественный анализ изображений волокон на микрофотографиях проводился с помощью САD-систем, без использования алгоритмов распознавания изображений.

Анализ результатов

В результате проведенных исследований нами был получен ряд образцов нетканых волокнистых материалов. Образцы из растворов, содержащих УНТ, имеют серый цвет, образцы, не содержащие УНТ, имеют белый цвет. Органолептическая оценка образцов полученных материалов показала, что образец не окрашивает при трении лист бумаги, что может говорить об отсутствии массового выделения УНТ из материала при механическом воздействии на него. Однако для обеспечения безопасности взаимодействия человека с материалами, содержащими УНТ, необходимы более полные исследования возможности выделения УНТ из нетканого материала при различных эксплуатационных

нагрузках. Все образцы, полученные из растворов, подвергнутых обработке ультразвуком, имеют меньшую жесткость, чем образцы, исходные растворы которых воздействию ультразвука не подвергались.

На рис. 1 приведены микрофотографии образцов материалов, получаемых из растворов ПММА 5%, не обработанного УЗ, и ПММА 5%, обработанного УЗ, сделанные при одинаковом увеличении. Процесс электроформования проводился при одинаковом расстоянии между принимающим и осаждающим электродами, изменялось напряжение между электродами в диапазоне 10 % от первоначального, для обеспечения необходимой производительности процесса.

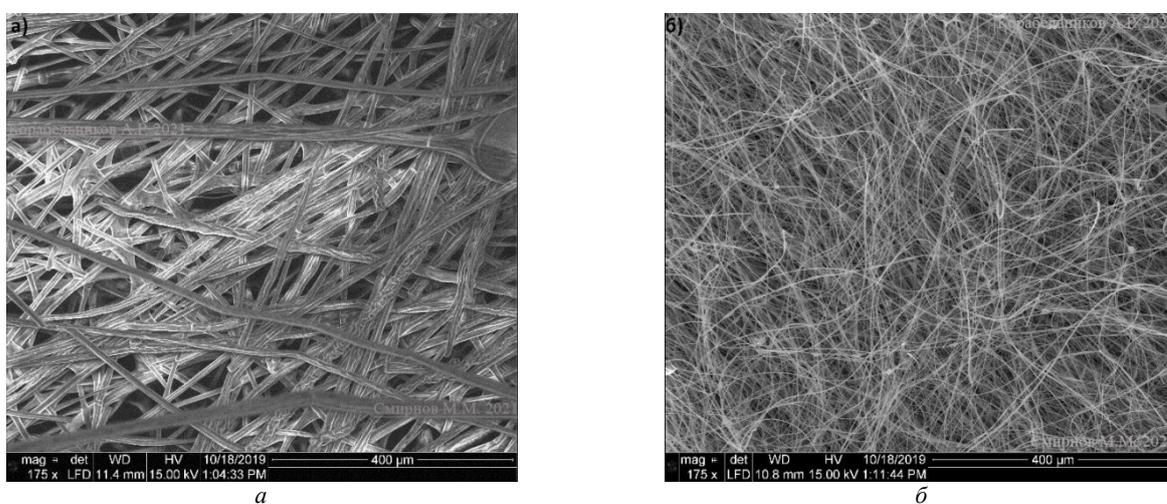


Рис. 1. Изменение морфологии материалов, получаемых из растворов:
а – ПММА 5 % ; б – ПММА 5 %, обработанного ультразвуком

На рис. 2 и 3 приведены диаграммы распределения волокон по диаметру в материале. Из диаграмм и микрофотографий видно, что в случае обработки раствора ультразвуком перед электроформованием снижается диаметр волокон, уменьшается их линейная плотность, уменьшается размер пор между отдельными волокнами, органолептическая оценка показывает, что жесткость таких материалов снижается. Значения вязкости и поверхностного натяжения растворов с обработкой ультразвуком и без обработки ультразвуком приведены в табл. 2. Вязкость раствора после обработки ультразвуком снижается в 2,8 раза, поверхностное натяжение остается неизменным. Таким образом, можно сказать, что обработка раствора ПММА ультра-

звуком приводит к снижению вязкости раствора и, как результат, к снижению диаметра волокон. Следует отметить, что снижение вязкости и изменение геометрических волокон может быть связано с изменением размера молекул полимера и изменением их диссоциации в растворе, но для этого необходимы дополнительные исследования.

На рис. 4 представлены микрофотографии полученных образцов без добавления УНТ и с добавлением УНТ в количестве 0,025 %.

На фотографиях видно, что волокна в образце, содержащем УНТ, имеют утолщения на своей поверхности. Эти утолщения часто носят периодический характер и имеют неправильную форму.

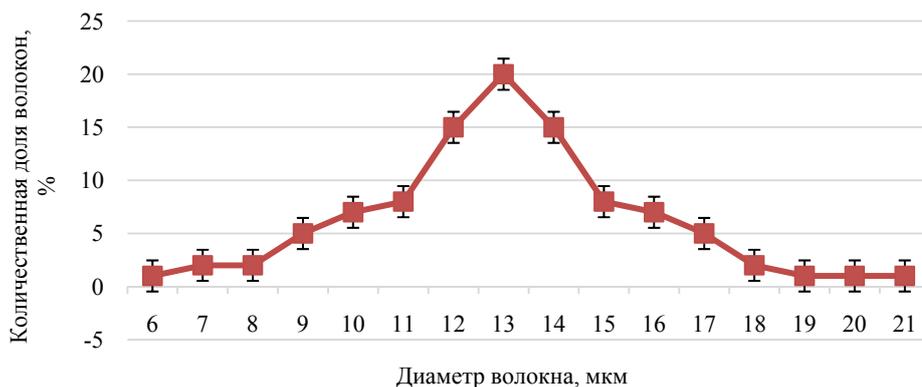


Рис. 2. Гистограмма распределения волокон по диаметру в материале, полученном из ПММА 5 %

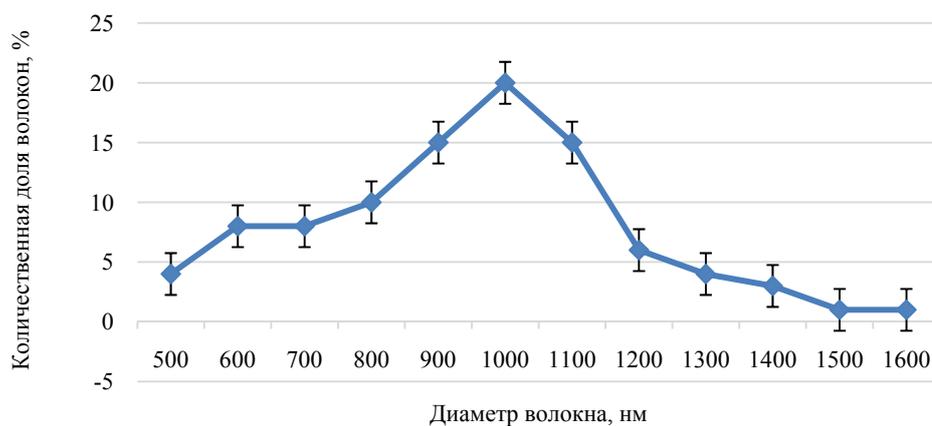


Рис. 3. Гистограмма распределения волокон по диаметру в материале, полученном из ПММА 5 %, предварительно обработанного ультразвуком

Т а б л и ц а 2

Характер и параметры процесса электроформования растворов ПММА

Раствор	Вязкость, мПа·с	Поверхностное натяжение, мН/м	Средний диаметр волокон, нм
ПММА 5%	74,7	28,1	6000...21 000
ПММА 5% + УЗ	26,6	28,1	500...1600
ПММА 5% + УЗ + УНТ 0,025 %	27,1	28,2	500...1600
ПММА 5% + УЗ + УНТ 0,050 %	27,2	28,1	500...1600

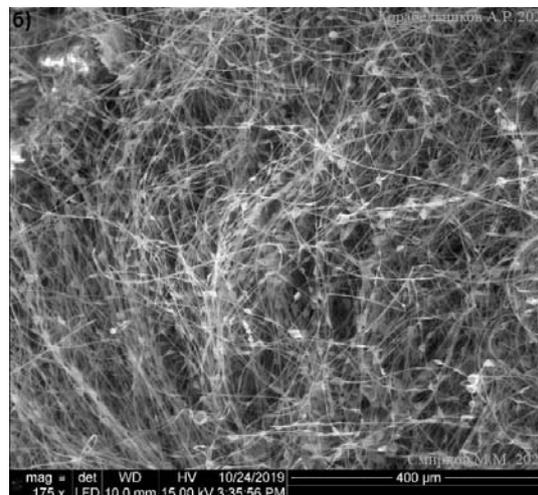
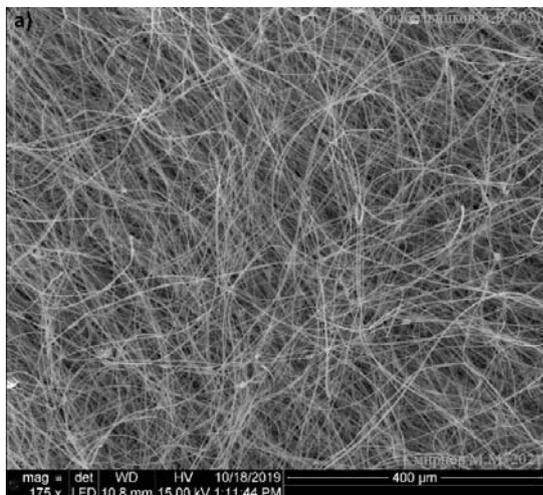


Рис. 4. Изменение морфологии материалов, получаемых из растворов:

а – ПММА 5 %, обработанный ультразвуком; б – ПММА 5 %, обработанный ультразвуком, с добавлением УНТ 0,025 %

На рис. 5 приведены микрофотографии образцов, сделанных с большим увеличением. Видно, что утолщения на волокнах имеют неправильную форму, эти дефекты делают слой волокон неравномерным по площади и могут являться концентраторами очагов неравномерного течения газовых потоков через такой материал, что может создать положительный эффект при использовании таких материалов в качестве газовых фильтров. Как видно из рис. 4, при использовании растворов, не содержащих УНТ, таких утолщений не образуется, из чего можно предположить, что подобные утолщения в данном случае вызваны добавлением УНТ в раствор. УНТ или их агломераты являются концентраторами, вокруг которых образуются эти утолщения в волокнах. Для доказательства этого предположения и определения количественных показателей содержания УНТ в образцах

необходимо проведение дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

Нами получены нано- и микроструктурные волокнистые композиционные материалы из ПММА, содержащие УНТ. Установлено, что обработка раствора ультразвуком перед электроформованием приводит к снижению его вязкости и уменьшению диаметров волокон, получаемых в процессе электроформования, снижению жесткости получаемого волокна (по результатам органолептической оценки). Добавление углеродных нанотрубок в раствор полимера приводит к тому, что получаемый материал имеет серый цвет, а волокна в нем содержат утолщения, которые предположительно образуются в результате внедрения нанотрубок или их агломератов в волокно. Такие материалы могут быть использованы для фильтрации газов.

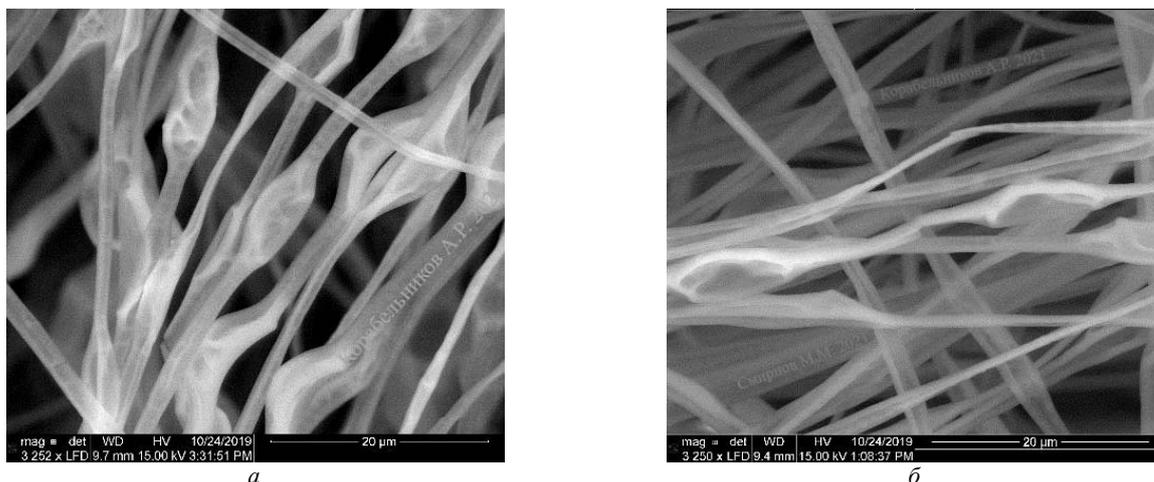


Рис. 5. Изменение морфологии материалов, получаемых из растворов:
 а – ПММА 5 %, обработанного УЗ, с добавлением УНТ 0,025 %;
 б – ПММА 5 %, обработанного УЗ, с добавлением УНТ 0,05 %

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / под ред. В. Н. Кириченко. М. : Нефть и газ, 1997. 298 с.
2. Корабельников А. Р., Шутова А. Г. Область применения и перспективы развития нановолокнистых материалов // Вестник Костромского государственного технологического университета. 2014. № 1(32). С. 48–51.
3. Влияние концентрации раствора полимера на размер и морфологию волокон, получаемых методом электроформирования / А. Р. Корабельников, А. Г. Шутова, М. М. Смирнов, К. А. Семенова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2015. № 5(358). С. 109–112.
4. Патент РФ на полезную модель № 133529. МПК D01D 5/00(2006.01) B82B 3/00(2006.01). Устройство для получения полимерных нано- и микроволокон / Корабельников А. Р. ; патентообладатель Корабельников А. Р. Заяв. 2013116218/12 от 09.04.2013. Оpubл. 20.10.2013.
5. Смирнов М. М., Корабельников А. Р., Тихомиров С. А. Разработка экспериментального оборудования для электроформования фильерным способом // Технологии и качество. 2020. № 3(49). С. 16–20.

6. Полимерные нановолокнистые материалы с функциональными присадками, полученные электроформованием / А. Р. Корабельников, А. Г. Шутова, М. М. Смирнов, С. А. Тихомиров, А. А. Телицын // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2017. № 3(369). С. 264–269.
7. Получение полиакрилонитрильных волокон, наполненных углеродными нанотрубками / С. А. Жданок, Д. А. Житенева, С. С. Янченко, А. А. Лысенко, В. А. Лысенко // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2011. № 2. С. 25–30.
8. Житенева Д. А., Асташкина О. В., Фридман Л. И. Полиакрилонитрильные волокна, наполненные углеродными нанотрубками. Получение и свойства // Химические волокна. 2015. № 2. С. 25–27.
9. Углеродные нанотрубки: морфология и свойства / А. А. Михалчан, В. А. Лысенко, Н. Ш. Мурадова, Д. А. Житенева, Е. В. Саклакова, А. А. Лысенко // Химические волокна. 2010. № 5. С. 18–22.
10. Промышленное производство углеродного наноструктурного материала «Таунит» / А. Ткачев, С. Мищенко, В. Негров, Н. Меметов, А. Пасько, С. Блинов, Д. Турлаков // Наноиндустрия : научно-технический журнал. 2007. № 2. С. 24–26.
11. УНТ серии «Таунит» // ООО «НаноТехЦентр» : офиц. сайт. URL: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit> (дата обращения: 12.02.2021).

REFERENCES

1. Filatov Yu. N. Elektroformovanie voloknistykh materialov (EFV-process) / pod red. V. N. Kirichenko. M. : Neft' i gaz, 1997. 298 s.
2. Korabel'nikov A. R., Shutova A. G. Oblast' primeneniya i perspektivy razvitiya nanovoloknistykh materialov // Vestnik Kostromskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. № 1(32). S. 48–51.
3. Vliyanie koncentracii rastvora polimera na razmer i morfologiyu volokon, poluchaemykh metodom elektroformirovaniya / A. R. Korabel'nikov, A. G. SHutova, M. M. Smirnov, K. A. Semenova // Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti. 2015. № 5(358). С. 109–112.
4. Patent RF na poleznuyu model' № 133529. MPK D01D 5/00(2006.01) B82B 3/00(2006.01). Ustrojstvo dlya polucheniya polimernykh nano- i mikrovolokon / Korabel'nikov A. R. ; patentoobladatel' Korabel'nikov A. R. Zayav. 2013116218/12 ot 09.04.2013. Opubl. 20.10.2013.
5. Smirnov M. M., Korabel'nikov A. R., Tihomirov S. A. Razrabotka eksperimental'nogo oborudovaniya dlya elektroformovaniya fil'ernym sposobom // Tekhnologii i kachestvo. 2020. № 3(49). S. 16–20.
6. Polimernye nanovoloknistye materialy s funkcional'nymi prisadkami, poluchennye elektroformirovaniem / A. R. Korabel'nikov, A. G. SHutova, M. M. Smirnov, S. A. Tihomirov, A. A. Telicyn // Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti. 2017. № 3(369). С. 264–269.
7. Poluchenie poliakrilonitril'nykh volokon, napolnennykh uglerodnymi nanotrubbkami / S. A. Zhdanok, D. A. Zhiteneva, S. S. Yanchenko, A. A. Lysenko, V. A. Lysenko // Izvestiya vuzov. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti. 2011. № 2. S. 25–30.
8. Zhiteneva D. A., Astashkina O. V., Fridman L. I. Poliakrilonitril'nye volokna, napolnennye uglerodnymi nanotrubbkami. Poluchenie i svoystva // Himicheskie volokna. 2015. № 2. S. 25–27.
9. Uglerodnye nanotrubki: morfologiya i svoystva / A. A. Mihalchan, V. A. Lysenko, N. Sh. Muradova, D. A. Zhiteneva, E. V. Saklakova, A. A. Lysenko // Himicheskie volokna. 2010. № 5. S. 18–22.
10. Promyshlennoe proizvodstvo uglerodnogo nanostrukturnogo materiala «Таунит» / А. Ткачев, S. Mishchenko, V. Negrov, N. Memetov, A. Pas'ko, S. Blinov, D. Turlakov // Nanoindustriya : nauchno-tekhnicheskij zhurnal. 2007. № 2. S. 24–26.
11. UNT serii «Таунит» // ООО «NanoТехСентр» : ofic. sajт. URL: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit> (data obrashcheniya: 12.02.2021).

Статья поступила в редакцию 03.03.2021
Принята к публикации 27.05.2021