ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2024, том 66, № 2, с. 146–152

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.39

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ГРАФИТОМ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2024 г. А. А. Атаханов[a], *, Н. Ш. Ашуров[a], Ж. Тураев[a], М. Абдуразаков[a], Н. Р. Ашуров[a], С. Ш. Рашидова[a], А. А.Берлин[b]

[a] *Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан 100128 Ташкент, ул. Кадыри, 7б*

[b] *Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

**e-mail: a-atakhanov@yandex.com*

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 01.03.2024 г.

Методом электроспиннинга получены нановолокна на основе полиакрилонитрила с графитом. Изучена структура, а также термические и электрические свойства нановолокон. Показано влияние реологических характеристик растворов и условий процесса электроспиннинга на структуру нановолокон. Выявлены изменения надмолекулярных структурных характеристик нановолокон при электроформовании.

DOI: 10.31857/S2308112024020058, **EDN:** MYVOQM

Благодаря своей морфологии, структуре и специфическим свойствам нановолокна находят широкое применение при получении материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками (высокая прочность, гибкость, тепло- и химическая стойкость и другие). В настоящее время электроспиннинг является самым передовым способом получения нановолокон из самых различных полимеров [1–5]. Электроспиннинг обеспечивает простой подход к формированию волокон диаметром от нанометровых до субмикронных размеров с высокой степенью ориентации и управляемыми свойствами [6, 7]. На сегодняшний день нановолокна используются в различных областях промышленности, в качестве катализаторов [8–11], каркасов для тканевой инженерии [12], агентов доставки лекарств [13, 14], антибактериальных препаратов для раневых повязок [15], материалов, чувствительных к суперпарамагнитным полям, фильтр-материалов, армирующих наполнителей нанокомпозитов [16].

Волокна полиакрилонитрила представляют собой наиболее распространенный вид промышленно освоенных карбоцепных синтетических волокон [17, 18]. Это связано с особыми свойствами волокон ПАН: низким коэффициентом теплопроводности, пушистостью, объемностью, которые делают волокна ПАН практически равноценными заменителями шерсти [19]. Кроме того, данный полимер при определенных условиях обладает способностью к циклизации, что определяет такой ассортимент производства ПАН, как технический жгутик, используемый в качестве сырья для углеродных волокон [20].

Также представляют как научный, так и практический интерес композитные материалы на основе ПАН с различными наполнителями, в том числе содержащие графит. ПАН-графитные композиты обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная прочность и жесткость, высокая теплопроводность

и электропроводность, а также устойчивость к коррозии. Эти свойства делают ПАН-графитные композиты перспективными материалами для различных технических и промышленных приложений.

В настоящей работе выявлены условия электроформования нановолокон полиакрилонитрила в присутствии частиц диспергированного графита, изучено влияние характеристик растворов и условий электроспининга на структуру нановолокон, а также исследованы электрические и термические свойства нановолокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полиакрилонитрил (Открытое акционерное общество "Навоиазот" (Узбекистан), молекулярная масса 152×10^3) и графит ("Sigma Aldrich", содержание углерода 99%, размер частиц 44 мкм ($\geqslant$ 99%)).

Смесь полимерного раствора с графитом приготавливали следующем образом: 0.8 г графита диспергировали в 5 мл диметилформамида в течение 20 мин в ультразвуковом диспергаторе (УЗДН-2Т) при частоте 44 кГц, затем дисперсию графита добавляли к предварительно приготовленному 8% раствору ПАН в ДМФА и перемешивали в течение 2 ч. Были приготовлены два состава, отличающиеся массовым содержанием графита: ПАН : графит (95 : 5) и ПАН : графит (50 : 50).

Поведение растворов исследовали в сдвиговом потоке, генерированном в системе коаксиальных цилиндров на приборе "Реометр MCR 92" ("Anton Paar", Austria) при температуре25, 30, 35, 40, 45, 50 и 55°C. Реологические данные обрабатывали с помощью программного обеспечения RheoCompass. Продольное течение суспензии генерировали в капиллярном вискозиметре Кувшинского.

Нановолокна на основе композита ПАН с графитом формовали на приборе "NanoNC eS-robots" ("NanoNC Co. Ltd", Korea) в следующих условиях: напряжение 15–27 кВ, расход раствора 10–45 мкл/мин, температура камеры 25–40°C, расстояние между анодом и катодом 10–15 см.

Морфологию поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM – EVO MA 10 ("Zeiss", Germany). Ускоряющее напряжение 10.00 кВ, рабочее расстояние 8.5 мм. Изображения в различных масштабах были получены с использованием программного обеспечения SmartSE M.

ИК-спектроскопические исследования выполняли на приборе ИК-Фурье "Inventio-S" ("Bruker", Germany) в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 $см^{-1}$, разрешение 4 $см^{-1}$, соотношение сигнал: шум 30000: 1, скорость сканирования 16 спектров в секунду.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре "Miniflex 600" ("Rigaku", Япония) с монохроматизированным CuK_α-излучением с длиной волны $\lambda = 1.5418$ Å при напряжении 40 кВ и силе тока 15 мА. Образцы исследовали в виде нетканых материалов. Съемку выполняли в интервале углов $2\theta = 2^\circ–40^\circ$. Дифрактограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения SmartLab Studio II; использовали фиксированные щели, имеющие угол 1.25°. Эксперименты проводили в режиме отражения (Брегг–Брентано), применяя метод Ритвелда (Rietveld method) и функцию псевдо-Войта.

Термический анализ образцов выполняли на синхронном термоанализаторе "STA PT1600" ("LINSEIS", Германия) методами термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующий калориметрии. Измерения проводили воздушной атмосфере в динамическом режиме со скоростью нагревания 10°C/мин в интервале температур 25–800°C. На основе кривых термического анализа с помощью компьютерной программы Linseis TA Evaluation Software оценивали энтальпию плавления образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование реологических свойств растворов ПАН и их смесей с графитом в сдвиговых и продольных полях показало, что кривые течения носят неньютоновский характер, обусловленный деформационным упорядочением макромолекул ПАН с частицами графита в широком диапазоне градиентов скорости сдвигового поля (рис. 1).

Зависимость эффективной вязкости η_{eff} от градиента скорости сдвигового поля γ определена для изучаемых систем в широком температурном диапазоне. С использованием формулы Френкеля–Эйринга $\ln\eta_{eff} = \ln A + E_a/RT$ рассчитана энергия активации вязкого течения E_a, равная 17.02 кДж/моль для исходного ПАН, 17.03 кДж/моль для композиции ПАН–графит (95 : 5) 17.33 кДж/моль для композиции ПАН–графит (50 : 50). Значение энергии активации вязкого течения показывает отсутствие специфических взаимодействии макромолекул ПАН с частицами графита.

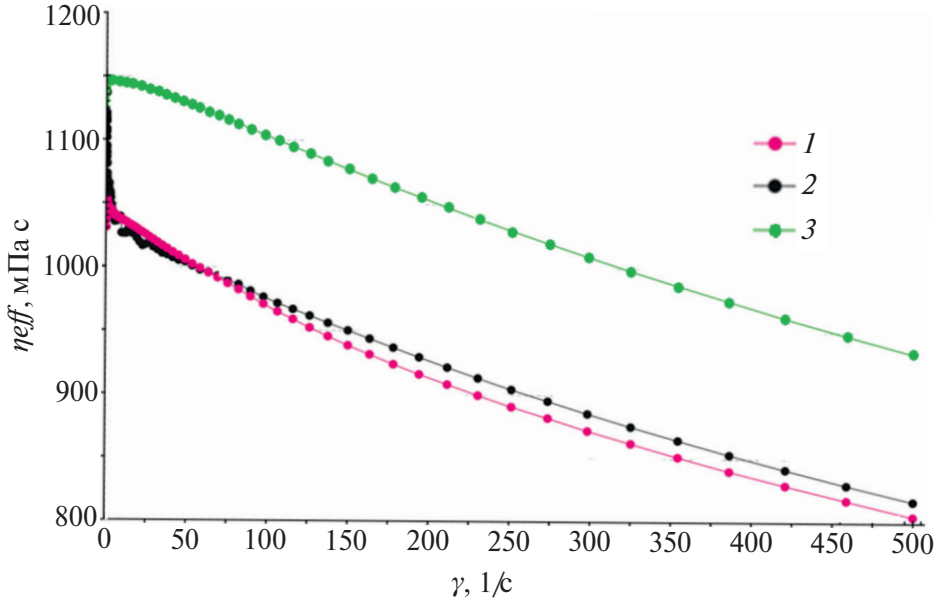

Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости η_{eff} от градиента скорости сдвигового поля γ в полулогарифмических координатах: *1* – ПАН, *2* – ПАН–графит (95 : 5), *3* – ПАН–графит (50 : 50) в ДМФА. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

При продольном течении суспензии также обнаружено выраженное неньютоновское течение (рис. 2), причиной которого является ориентационное упорядочение макромолекул в ламинарном продольном поле. Об этом свидетельствует достижение высокого коэффициента ориентации макромолекул ($\beta = 0.6–0.8$), который был косвенно измерен методом двулучепреломления.

Из кривых, приведенных на рис. 2, следует, что в области градиента скорости $\gamma = 20–100$ с$^{-1}$ наблюдается резкое повышение коэффициента ориентации макромолекул β. от 0.10 до 0.75,

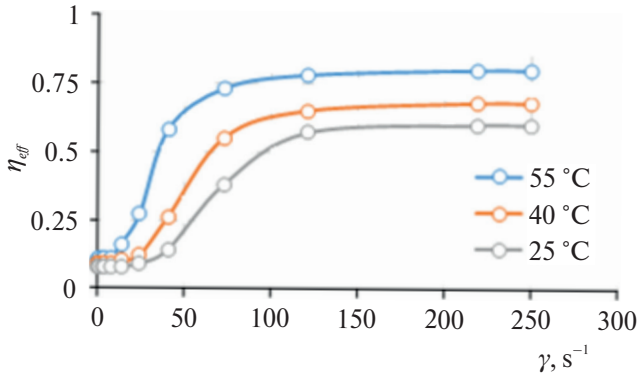

Рис. 2. Зависимость коэффициента ориентации макромолекул β от градиента скорости продольного поля γ для суспензии ПАН–графит (50 : 50) в ДМФА при температуре 25 (*1*), 40 (*2*) и 55°С (*3*).

характерное для динамических фазовых переходов клубок–развернутая цепь первого рода. В области $\gamma > 100$ с$^{-1}$ развернутые макромолекулы практически сохраняют достигнутые ориентированные состояния в продольном поле. Повышение температуры способствует снижению межмолекулярных взаимодействий, что препятствует достижению высокой степени ориентации макромолекул в продольном потоке.

На электронно-микроскопических снимках (рис. 3) наблюдаются волокна с размерами от 100 до 600 нм, причем в композициях видны неравномерно распределенные нано- и микрочастицы графита. В композиции ПАН–графит (50 : 50) частицы графита крупнее, что может быть связано с агломерацией частиц.

ИК-спектроскопические исследования нановолокон выявили некоторые изменения в интенсивности и положении полос поглощения ПАН после добавления графита. Как видно на спектрах (рис. 4), повышение содержания графита в образцах способствует появлению полос поглощения в области около 2850 см$^{-1}$ и уменьшению интенсивности полос поглощения в области волновых чисел 2240 и 1735 см$^{-1}$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что дифрактограммы нановолокон ПАН резко отличаются от дифрактограмм исходного образца и от дифрактограмм нановолокон из композиции

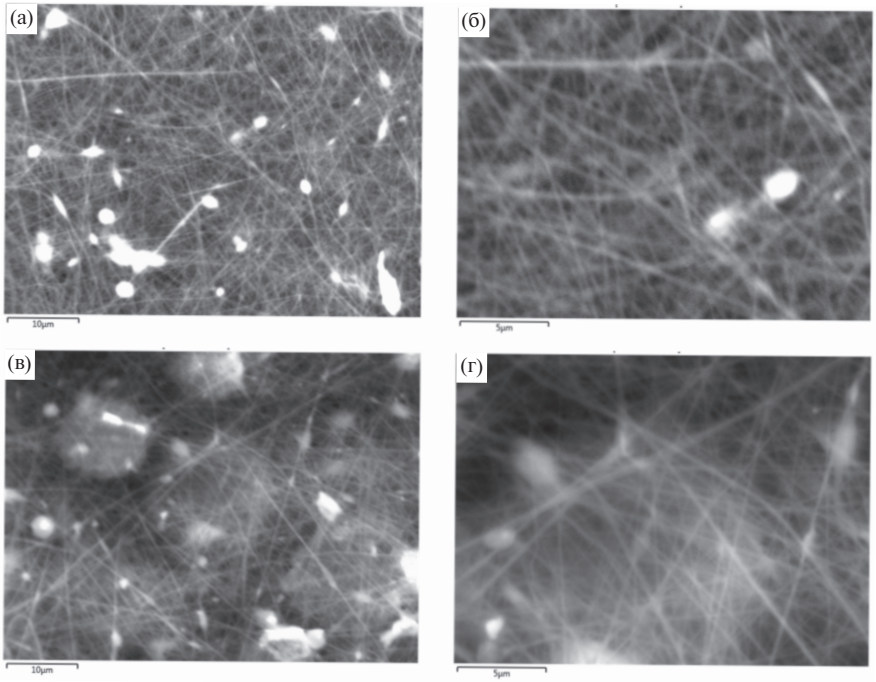

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки композиций нановолокон ПАН с графитом в соотношении 95 : 5 (а, б) и 50 : 50 (в, г).

ПАН–графит (50 : 50) (рис. 5). В процессе электроспиннинга под действием сильного электрического поля происходит ориентационное структурообразование, которое сопровождается скручиванием цепей [21, 22].

В нановолокнах наблюдаются изменения показателей кристаллической структуры, т.е. интенсивности I и ширины области когерентного рассеяния, межплоскостных расстояний, а также размеров кристаллитов [23, 24]. На дифрактограммах нановолокон ПАН присутствуют кристаллические рефлексы с максимумами при $2\theta = 8.49^{\circ}$, 17.03°, 22.38°, 25.6° и 28.37°. Наиболее интенсивный максимум (при угле $2\theta = 17.03^{\circ}$) относится к кристаллографическому рефлексу (200). Нановолокна имеют орторомбическую кристаллическую сингонию с параметрами решетки $a = 3.14$ Å,

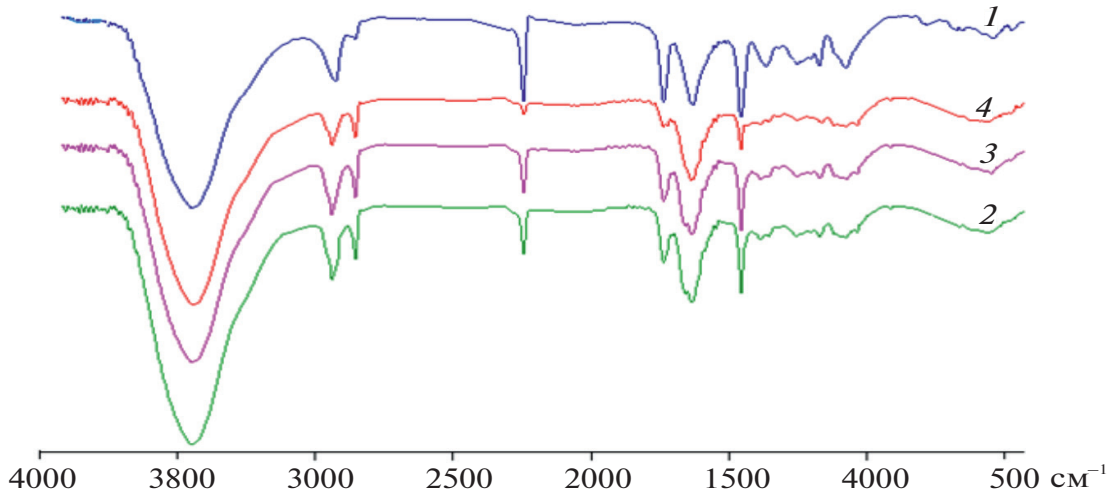

Рис. 4. ИК-спектры образцов ПАН и его композиции с графитом: *1* – исходный ПАН; *2* – нановолокна ПАН; *3*, *4* – нановолокна из композиции ПАН : графит = 95 : 5 (*3*) и 50 : 50 (*4*).

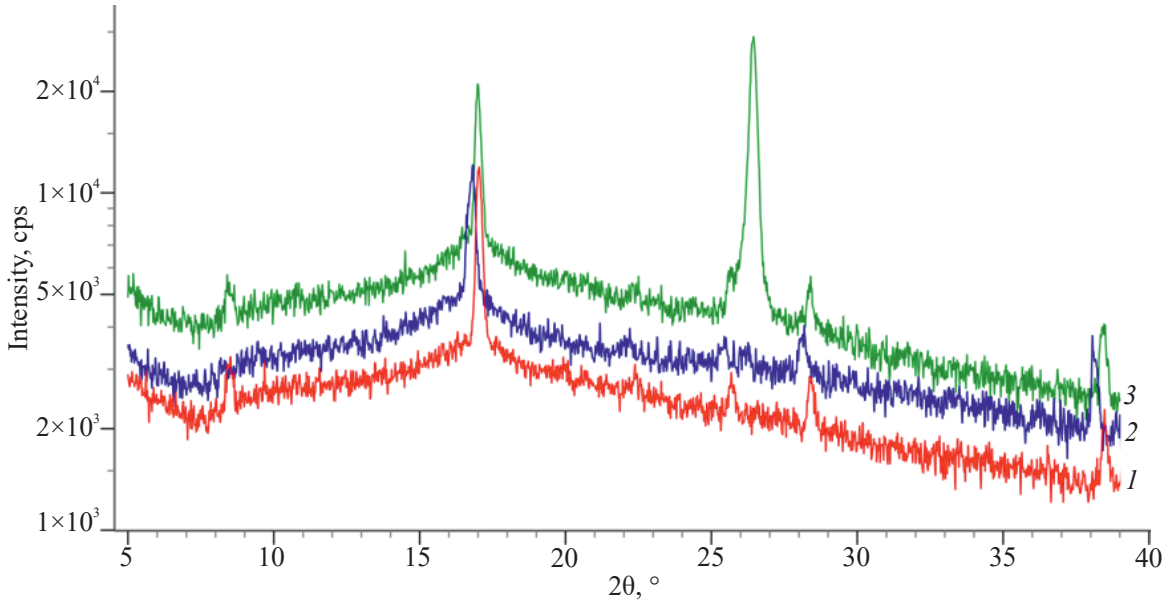

Рис. 5. Дифрактограммы образцов ПАН и его композиции с графитом: *1* – нановолокна ПАН; *2, 3* – нановолокна из композиции ПАН : графит = 95 : 5 (*2*) и 50 : 50 (*3*).

$b = 10.4$ Å, $c = 2.39$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00°$. Наблюдается также вторая фаза с параметрами решетки $a = 2.70$ Å, $b = 2.70$ Å, $c = 10.41$ Å, $\alpha = \beta = 90.00°$, $\gamma = 120.00°$, обладающая гексагональной сингонией (рис. 5).

На дифрактограммах нановолокон ПАН–графит присутствуют все кристаллические рефлексы, относящееся к нановолокнам ПАН, а также кристаллический рефлекс при $2\theta = 26.4°$, соответствующий графиту. Как следует из данных, графит имеет гексагональную сингонию с параметрами решетки $a = 2.46$ Å, $b = 2.46$ Å, $c = 6.72$ Å, $\alpha = \beta = 90.00°$, $\gamma = 120.00°$.

На дифрактограммах нановолокон композитов ПАН–графит наиболее интенсивный максимум наблюдается при угле $2\theta = 26.4°$, который относится к кристаллографическому рефлексу (002) графита с гексагональной сингонией (рис. 5). Добавление графита приводит к увеличению степени кристалличности полимера. Это может быть связано с тем, что графит способствует ориентации

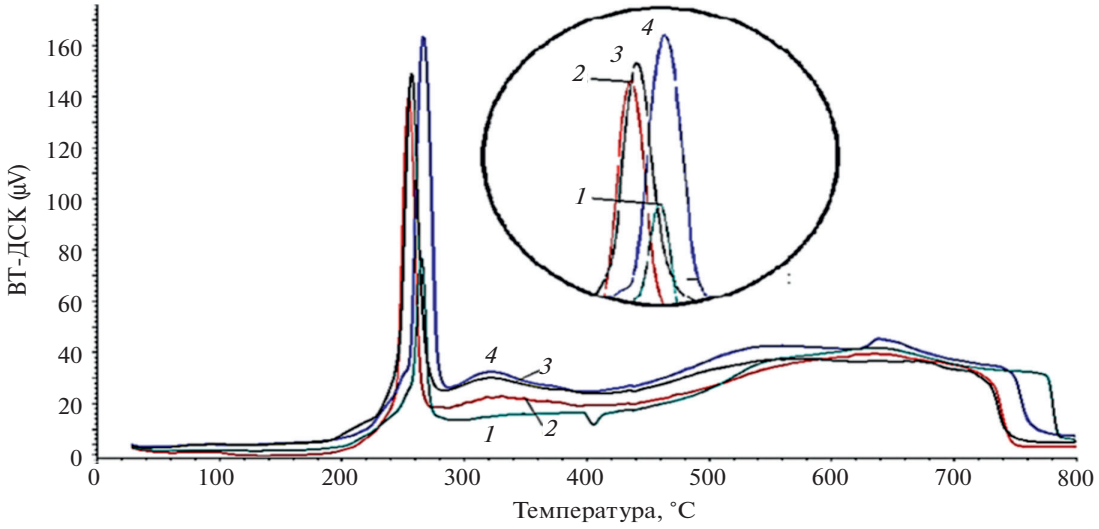

Рис. 6. Кривые ДСК исходного волокна ПАН (*1*), нановолокна ПАН (*2*), нановолокна ПАН : графит = 95 : 5 (*3*) и 50 : 50) (*4*) с увеличенным фрагментом в области протекания процесса циклизации.

макромолекул под действием электростатического поля. Двумерный графит или же графен во время формирования нановолокон из композитов ПАН–графит остается между ориентированными паракристаллическими доменами, что приводит к увеличению степени кристалличности.

Исследования термических характеристик волокон ПАН показали, что термограммы исходного волокна ПАН характеризуются наличием экзотермического эффекта с максимумом при 266.4°C, а также умеренными (с 290 до 500°C) и относительно сильными (с 500 до 720°C) деструкционными процессами гетерогенного характера (рис. 6) [25–27].

Большое содержание добавленного графита приводит к дополнительному восстановлению термостойкости, частичному подавлению циклизации (причиной которого может быть сильное уменьшение доли ПАН) и активизации деструкционных процессов.

По результатам обработки экспериментальных термограмм в табл. 1 приведены характеристики влияния электропрядения и добавок частиц графита на термическое поведение волокнистого полиакрилонитрильного материала.

В табл. 2 по данным динамической термогравиметрии представлены температуры исследованных образцов при фиксированных величинах потери массы, с помощью которых можно оценить их относительную термостойкость. Эти данные могут представить интерес с практической точки зрения, так как при температурах, близких к 300°C, потери массы невелики и еще не приводят к сильным разрушениям.

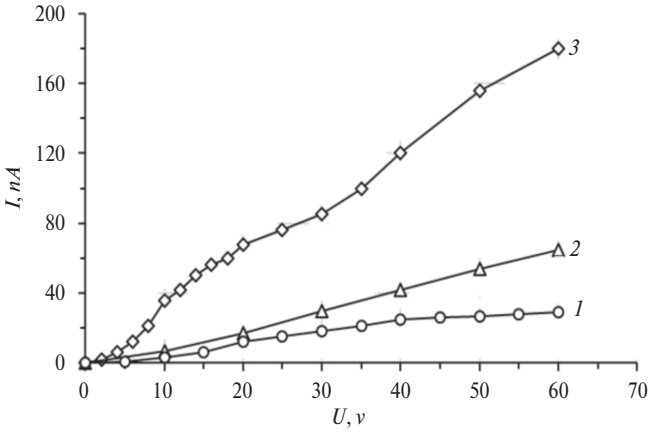

Рис. 7. Зависимость постоянного тока I от напряжения U для нановолокон на основе ПАН (*1*), композита ПАН : графит = 95 : 5 (*2*) и 50 : 50 (*3*).

Термостойкость исследованных образцов оценивали по термогравиметрическим кривым. В связи с тем, что измерения проводились в воздушной среде, точнее следует говорить о стойкости образцов к термоокислительной деструкции. Ее определяли характеристическими температурами T_{25}, T_{30}, T_{35}, T_{40}, T_{50} и T_{60}, при которых происходит потеря 25, 30, 35, 40, 50 и 60% массы в одних и тех же условиях эксперимента (скорость нагревания, среда и т.д.) [28].

Сравнительный анализ электропроводности в зависимости от состава образцов показал, что электрический ток, протекающий в электрической цепи, линейно увеличивается с растом электрического напряжения (рис. 7). Повышение содержания графита в образцах способствует

Таблица 1. Влияние электропрядения и добавок графита на процесс циклизации волокнистого полиакрилонитрильного материала

Образец	Температура максимума T_{max}, °C	Температурный интервал ΔT, °C	Интенсивность пика (при T_{max}) I, мкВ	Потеря массы Δm, %
Исходное волокно ПАН	266.4	18.2	71	6
Нановолокно ПАН	255.9	28.2	137	19
Нановолокно ПАН : графит = 95 : 5	259.0	16.7	147	14
Нановолокно ПАН : графит = 50 : 50	267.7	22.1	163	9

Таблица 2. Температуры образцов, отвечающие фиксированным значениям потери массы

Образец	T_{25}, °C	T_{30}, °C	T_{35}, °C	T_{40}, °C	T_{50}, °C	T_{60}, °C
Исходное волокно ПАН	489.0	532.5	543.7	550.1	583.0	616.4
Нановолокно ПАН	318.5	410.9	461.3	498.7	550.9	575.2
Нановолокно ПАН : графит = 95 : 5	422.2	476.5	503.4	525.7	559.5	583.9
Нановолокно ПАН : графит = 50 : 50	457.9	497.6	515.6	531.0	538.4	557.1

увеличению электрического тока в цепи. Это показывает, что электропроводность образцов напрямую зависит от содержания графита.

Таким образом, изучены реологические свойства растворов ПАН и его композитов с графитом и определены энергии активации вязкого течения. Получены нановолокна на основе ПАН и его композитов с графитом и выявлено, что нановолокна имеют диаметры от 100 до 600 нм; в композитах наблюдаются также нано- и микрочастицы графита. Присутствие графита способствует увеличению термической стойкости и электропроводности нетканых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
2. *Alosime E.M.* // Nanoscale Res. Lett. 2023. V. 18. № 12.
3. *Bhat G.S.* // J. Nanomater. Mol. Nanotechnol. 2016. V.5. № 1.
4. *Hagewood J.F.* // Int. Fiber J. 2004. V. 19. P.48.
5. *Reneker D.H., Chun I.* // Nanotechnology. 1996. V. 7. P. 216.
6. *Dzenis Y.A.* // Science. 2004. V. 304. № 5679. P.1917.
7. *Greiner A., Wendorff J.H.* // Angew. Chem. Int. Ed.. 2007. V. 46. P.5670.
8. *Yu Z., Borg O., Chen D., Enger B.C., Frøseth V., Rytter E., Wigum H., Holmen A.* // Catal. Lett. 2006. V. 109. P.43.
9. *Tiwari A., Dhakate S.R.* // Int. J. Biol. Macromol. 2009. V. 44. № 5. P.408.
10. *Singha A.S., Rana R.K.* // Adv. Mater. Lett. 2010. V. 1. P. 156.
11. *Chen L., Pang X., Yu G., Zhang J.* // Adv. Mater. Lett. 2010. V. 1. № 1. P. 75.
12. *Yoshimoto H., Shina Y.M., Teraia H., Vacanti P.* // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 2077.
13. *Zeng J., Xu X., Chen X., Liang Q., Bian X., Yang L., Jing X.* // J. Control. Release. 2003. V. 92. № 3. P. 227.
14. *Yu D.G., Zhu L.M., White K., White C.B.* // Health. 2009. V. 1. № 2. P. 67.
15. *Pornsopone V., Supaphol P., Rangkupan R., Tantayanon S.* // J. Polym. Res. 2007. V. 14. P. 53.
16. *Kim K., Luu Y.K., Chang C., Fang D., Hsiao B.S., Chu B., Hadjiargyrou M.* // J. Control. Release. 2004. V. 98. № 1. P. 47.
17. *Huang Z.H., Zhang Y.Z., Kotaki S., Ramakrishna S.* // Compos. Sci. Technol. 2003. V. 63. № 15. P. 2223.
18. *Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Якушкин М.С.* // Вестн. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 3.
19. *Zhang L., Aboagye A., Kelkar A., Lai C., Fong H.* // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P.463.
20. *Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A.* // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. № 8. P. 1421.
21. *Kholmuminov A.A., Ashurov N.Sh., Yunusov M.Yu., Yugai S.M., Ashurov N.R., Rashidova S.Sh.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 1. P. 39.
22. *Kim C., Yang S.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 6. P. 1216.
23. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Наука, 1961.
24. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
25. *Wendland W.W.* Thermal Methods of Analysis. New York: Wiley, 1974.
26. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
27. *Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А., Окин М.А., Панькин Н.А.* // Термический анализ. Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2017. Ч. 1.
28. Практикум по физике и химии полимеров/ Под ред. В. Ф. Куренкова М.: Химия, 1990. С. 253.