

УДК 66.086.2

*Ч. Б. Даулбаев, Т. Дмитриев, Ф. Р. Султанов, З. А. Мансуров, Е. Т. Алиев***ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ
НА УСТАНОВКЕ "3D-ПРИНТЕР + ЭЛЕКТРОСПИННИНГ"**

Показана возможность получения трехмерных наноразмерных полимерных волокон. Полученные волокна ориентированы, что позволяет создавать трехмерные объекты. Предложенный способ допускает укладку строго направленных нановолокон из ПММА-полимера с диаметром от 50 до 500 нм. Применение различных типов электродов позволяет варьировать размер нановолокон. Ориентированные полимерные нановолокна были использованы для построения биокаркасов для биологических клеток.

Ключевые слова: 3D-принтер, электроформирование, наноразмерные волокна, нанообъекты.

Введение. На сегодняшний день существуют различные методы получения наноматериалов. В свою очередь 3D-печать достигла той стадии, когда желаемый продукт может быть сделан независимо от сложности его формы. Применение такой технологии для нанофабрикации позволит получать наноразмерные вещества с необходимой геометрической структурой. Мы предлагаем новейший метод, который включает в себя процесс электроформирования нановолокон под действием электрического поля высокого напряжения и 3D-технологии. Основной трудностью использования электроформирования для нанофабрикации является внутренняя нестабильность электрифицированных наноструй, испытывающих взаимное кулоновское отталкивание. В нашем методе мы решаем эту проблему, используя электроды различного типа, которые представляют собой модификации "Н-образной" формы, а также два параллельных "I I" электрода. Данный подход позволяет менять направления линий электрического поля, что необходимо для получения ориентированных нановолокон. Предложенный метод позволяет укладывать строго направленные нановолокна диаметром от 50 до 500 нм, выстраивая из них "наностены". Эта технология нанофабрикации с использованием 3D-принтера найдет свое применение в различных областях, таких как производство нанофильтров, наноробототехника, нанoeлектроника, медицина, в частности, получение каркаса для биологических клеток.

Применение 3D-технологий для нанофабрикации позволит производить наноразмерные объекты, кроме того, наноструктуры или микроструктуры могут быть использованы в качестве подложек и, таким образом, сложность формы объекта может быть реализована на наноуровне. Примером прямых процессов осаждения на наноуровне является перьевая нанолитография (Dip Pen Nanolithography — DPN). Данный метод позволяет "рисовать" коллекции молекул в линию с шириной в десятки нанометров [1]. Электроформирование является привлекательным процессом для нанесения наноразмерных объектов, которые используют нановолокна, испускаемые из капли жидкости под действием сильного электрического поля [2]. Стоит отметить, что контролировать форму струи и скорость диффузии молекул полимера, содержащихся в ограниченном объеме растворителя, очень трудно.

Изготовление 3D-объектов путем прямого осаждения функциональных материалов является предметом интенсивного изучения в макромасштабном производстве в течение последних лет. 3D-печать является перспективной технологией производства, позволяя получать продукты любой сложности и делая производство экономически более выгодным.

Метод электроспиннинга является простым и доступным способом для получения наноразмерных объектов, используя нановолокна, испускаемые из капли жидкости под действием сильного электрического поля. Основной трудностью использования электроспиннинга для нанопроизводства является внутренняя нестабильность электрифицированных наноструй, испытывающих взаимное кулоновское отталкивание [3, 4].

Институт проблем горения. Республика Казахстан, 050012, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172; э-почта: ZMansurov@kaznu.kz. Поступила 29.03.2016.

Интерес к наноразмерным материалам вызван тем, что их механические свойства, такие как предел прочности, прочность на разрыв, на изгиб и на сжатие, модули упругости возрастают при уменьшении размеров частиц и достигают теоретического предела при достижении наноуровня [5]. Используя различные конструкции и модификации аппаратуры, методом электроспиннинга в настоящее время получают нановолокна из самых разных материалов — полимеров, композитов, полупроводников, металлов, керамики [6].

В процессе электроспиннинга струя вытягивается электростатическими силами и силами тяжести, в то время как поверхностное натяжение, вязкость и инерция также играют свою роль. В процессе разжижения струи поверхностная плотность заряда изменяется, что в свою очередь влияет на электрическое поле. После того, как струя переходит от конуса Тейлора в почти прямую линию, движение жидкой струи подвергается различным силам, таким как кулоновская сила электрического поля, приложенная внешним электрическим полем, силы поверхностного натяжения, гравитационная сила и сила сопротивления воздуха [7]. Опираясь на работу Д. А. Сэвилл о электрогидродинамических процессах, которые протекают в конусе Тейлора, состояние струи можно представить в виде четырех стационарных уравнений: законов сохранения массы и электрического заряда, уравнения моментов сил, закона Кулона для электрического поля. Таким образом, струя электроспиннинга может быть представлена следующими уравнениями [8]:

закон сохранения масс записывается следующим выражением

$$\pi R^2 v = Q, \quad (1)$$

где Q является постоянным объемным расходом, R — радиус струи и v — осевая скорость жидкости внутри струи;

закон сохранения заряда может быть выражен формулой

$$\frac{d}{dz} (2\pi R \sigma v + \pi R^2 K E) = 0, \quad (2)$$

где σ — поверхностная плотность заряда, K — проводимость струи, E — напряженность электрического поля;

уравнение моментов имеет вид

$$\frac{d(\pi R^2 \rho v^2)}{dz} = \pi R^2 + \frac{d}{dz} \left(\pi R^2 (-P + \tau_{zz}) + \frac{\gamma}{R} \left(2\pi R \left(\frac{dR}{dz} \right) \right) + 2\pi R \left(t_z^e - t_z^e \left(\frac{dR}{dz} \right) \right) \right), \quad (3)$$

где ρ — плотность жидкости, τ и t — показатели вязкости в осевом направлении и тангенциальной составляющей соответственно, γ — поверхностное натяжение;

Кулоновский интеграл для тангенциальных электрических сил внутри струи определяется следующим выражением:

$$E - \ln \frac{1}{x} \left[\frac{\beta}{2} \frac{d^2(R^2 E)}{dz^2} - \frac{1}{\epsilon_{\text{air}}} \frac{d(\sigma R)}{dz} \right] = E_{\infty}. \quad (4)$$

Как видно из уравнений, напряженность электрического поля является одним из основных параметров образования струи, в наших же экспериментах используется импульсный генератор электрического поля, что, в свою очередь, затрудняет количественные расчеты.

Экспериментальная часть. Полимерные волокна получали на установке "3D-принтер + электроспиннинг" в Институте проблем горения и в Техасском университете Далласа. Установка состояла из 3D-принтера, источника высокого напряжения, защитного кожуха, шприцевого насоса. Напряжение 10 кВ подавалось на кончик иглы и на электрод, расстояние между ними составляло 15 см. В работе были использованы различные типы электродов, что позволило нам получить ориентированные волокна толщиной порядка 200 нм. На рис. 1 представлено схематичное изображение установки "3D-принтер + электроспиннинг". 3D-принтер был модифицирован, а именно, экструдер был заменен на капилляр, в который из насоса подавался раствор полимера. Высокое напряжение подавалось на два электрода, один из которых находился на печатной плате 3D-принтера, а вторым был капилляр.

Стоит отметить, что электроды, используемые в наших экспериментах, имели разные геометрические формы, на рис. 2 представлены их схематические изображения. Видоизменения были необходимы для изменения линий электрического поля, что в свою очередь позволило получать ровные "стены" из полимерных волокон.

На данном этапе работы, когда осуществляется печать волокнами, были получены простейшие фигуры. В дальнейшем планируется проведение экспериментов с тремя типами полимеров, а также работы по получению нескольких слоев из различных типов полимеров.

Результаты и их обсуждение. В результате работы авторами были получены наноразмерные пленки из различных типов полимеров. На рис. 3 представлены снимки, полученные на электронном микроскопе при трех различных типах электродов подложки. Электроды отличались лишь геометрической формой. Отличие полученных волокон объясняется тем, что при различных типах электродов электрическое поле меняется, что в свою очередь влияет на образование наноразмерных полимерных волокон. На снимках видна ориентация волокон, размер которых составляет ~200 нм. Размер же полученной пленки зависит только от размера первого электрода, в нашем эксперименте мы получали пленки размером 5 × 5 см.

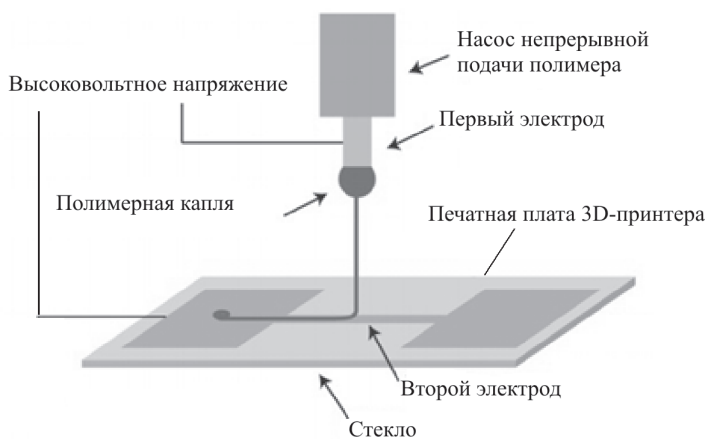
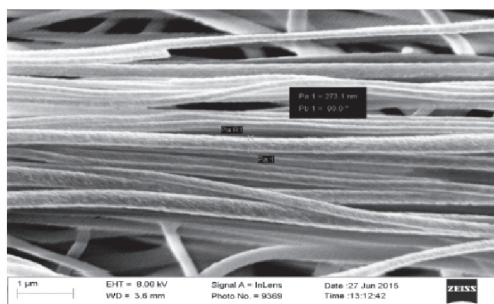
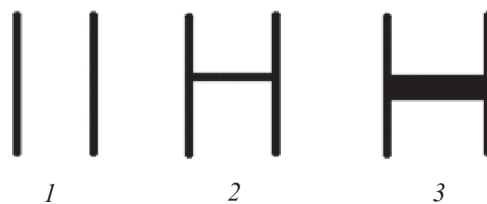
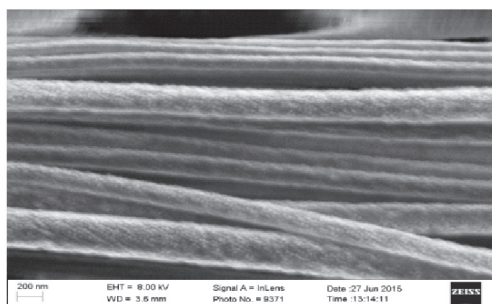


Рис. 1. Схематичное изображение экспериментальной установки

Рис. 2. Изображения электродов на печатной плате 3D-принтера

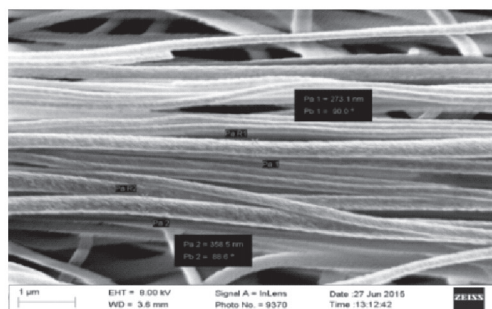


а



б

Рис. 3. Изображения, полученные на электронном микроскопе (а, б, в соответствуют электродам 1, 2, 3 на рис. 2)



в

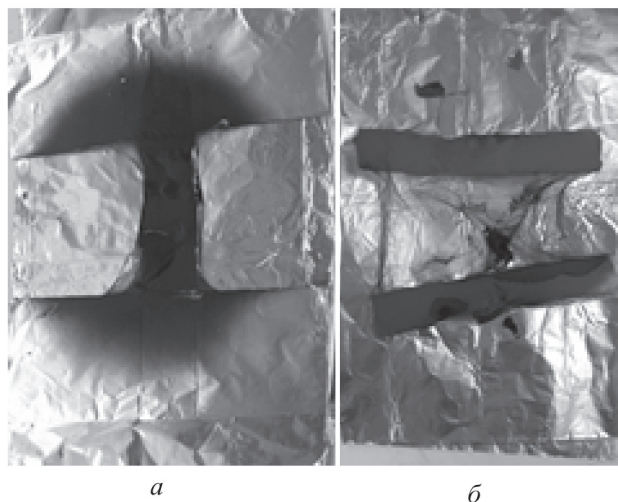


Рис. 4. Изображение карбонизированных полимерных пленок: а, б — полимерные пленки, полученные на двух типах электродов (1, 3 на рис. 2), в качестве одного из электродов использовали алюминиевую фольгу

Эксперименты по печати полимерными волокнами довольно сложная инженерная задача, для решения которой требуется большое количество экспериментов. Получение трехмерных наноразмерных объектов запланировано на октябрь 2017 г. На рис. 4 изображены пленки, полученные из наноразмерных полимерных волокон, которые в дальнейшем были карбонизированы и добавлены в электроды суперконденсаторов, что значительно уменьшило их сопротивление. Работы в данном направлении проводятся в Институте проблем горения. Планируется провести ряд работ по изготовлению каркаса для роста биологических клеток, была предложена идея создания полимерной сетки, в которую будут помещены биологические клетки, что будет благоприятно влиять на их рост и развитие.

Заключение. Изучен процесс получения полимерных пленок методом электроспиннинга, была предложена идея использования 3D-принтера совместно с установкой электроспиннинга, что позволило напечатать простейшие наноразмерные объекты полимерными волокнами. Показано, что наноразмерные 3D-объекты могут быть получены с помощью электроспиннинга. Полученные наноразмерные 3D-объекты были использованы для получения электродов в суперконденсаторах, что уменьшило их сопротивление.

Изменение электрических линий поля электростатическими или магнитными дефлекторами позволит реализовать быструю 3D-печать сложной формы, которая может быть использована для производства наночипов, в наноробототехнике.

Литература

1. Minhee Lee and Ho-Young Kim. Toward nanoscale three-dimensional printing: Nanowalls built of electrospun nanofibers. *Langmuir*. 2015. Vol. 30, No. 5. Pp. 1210–1214.
2. Luo C. J., Stoyanov S. D., Stride E., Pelan E., Edirisinghe M. Electrospinning versus fiber production methods: from specifics to technological convergence. *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. Pp. 4708–4735.
3. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2003. Vol. 63. Pp. 2223–2253.
4. Frenot A. and Chronakis I. S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 8, No. 64. Pp. 1259–1309.
5. Theron A., Zussman E., Yarin A. L. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibers. *Nanotechnology*. 2001. Vol. 12, No. 3. Pp. 384–390.
6. Koski A., Yim K., Shivkumar S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. Pp. 493–507.
7. Subbiah T., Bhat G. S., Tock R. W., Parameswaran S., Ramkumar S. S. Electrospinning of Nanofibers. *J. Appl. Polymer Sci.* 2005. Vol. 96. Pp. 557–569.
8. Матвеев А. Т., Афанасов И. М. *Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов по специальности "Композиционные наноматериалы"*. Москва: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010.