



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) A4 (11) 29722
(51) B01D 39/16 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ИННОВАЦИОННОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2014/0664.1

(22) 14.05.2014

(45) 15.04.2015, бюл. №4

(72) Алиев Ерхан Тастемирович; Мансуров Зулхаир Аймухаметович; Рахметхан Памир; Дабынов Базар Мухаметрахимович; Нажипкызы Меруерт; Сысоев Валерий Андреевич

(73) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Институт проблем горения" Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан

(56) RU 2385177 C1, 27.03.2010 г

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОВОЛОКОН**

(57) Изобретение относится к технологии получения полимерных нановолокон методом электроформования, иначе, электроспиннинга.

Способ получения полимерных нановолокон путем электростатического формования раствора полимера либо полиметилметакрилата, либо ацетат целлюлозы, либо акрилонитрилбутадиенстирола в органическом растворителе либо дихлорэтане, либо ацетоне вязкостью 1-0,05 Па·с осуществляют при импульсном напряжении 20-50 кВ, раствор полимера в органическом растворителе пропускают через проволочное кольцо, расположенное в электрическом поле, создаваемым электродами - фильерой и подложкой, на которое подают импульсное напряжение 15-45 кВ с запаздыванием 0,5-1 миллисекунд, при этом расстояние между электродами 150-210 мм, а расстояние между кольцом и фильерой составляет 20-30 мм.

В результате реализации заявляемого способа из 2,5 мл раствора получают 18-33% полимерных волокон диаметром 0,1 мкм и длиной 0,1-50 мкм.

(19) KZ (13) A4 (11) 29722

Изобретение относится к технологии получения полимерных нановолокон методом электроформования, иначе, электроспиннинга.

Нановолокна широко применяют в таких областях как медицина, пищевая промышленность, технология материалов, охрана окружающей среды, энергетики и электроники в силу их особых характеристик: малый размер, высокое отношение поверхности к объему, высокая пористость и превосходные механические характеристики. Кроме того, для эффективного использования полимерных нановолокон важным параметром является их длина и диаметр. Электроспиннинг - это электроформование полимерных нановолокон при наложении высоковольтного напряжения на раствор полимера в органическом растворителе. Сущность метода электроформования заключается в получении при создании разности электрических потенциалов ультратонких (1-10 мкм) полимерных волокон из раствора волокнообразующего полимера с последующим осаждением волокон на подложку или без нее. Электроспиннинг - это наиболее простой и экономически эффективный способ изготовления полимерных нановолокон.

Известен способ получения волокнистого фильтрующего материала путем электростатического формования из раствора сополимера стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилбутадиенстирола в органическом растворителе содержащий волокна 6-10 мм в количестве 70-80% и волокна диаметром 1-2 мм в количестве 20-30% (Патент RU 2049525, МПК В01D 039/16, опубл. 1995.12.10).

Недостатком известного способа является невозможность получения нановолокон.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому, является способ получения полимерных нановолокон для фильтрующего материала путем электроформования волокна при напряжении 60-140 кВ из 5-20 мас.% раствора полимера в органическом растворителе, имеющего вязкость 3,5-5,0 Пуаз, а в качестве полимера используют хлорированные полиэтилен или полипропилен, имеющих степень хлорирования 64-66% и молекулярный вес $(2-15) \cdot 10^5$. При реализации известного способа получают полимерные нановолокна диаметром 1-10 мкм (РФ Патент №2385177, МПК В01D 39/16, опубл. 27.03.2010).

Недостатком известного способа является получение нановолокон с повышенным средним диаметром 1-10 мкм, невозможность получения нановолокон заданной длины, а также использование повышенного напряжения.

Задачей заявляемого технического решения ставится получение полимерных нановолокон, техническим эффектом которой является увеличение количества получаемых нановолокон минимизированных контролируемых размеров - диаметра и длины, а также использование пониженного напряжения для электростатического формования полимерной струи.

Задача решается тем, что способ получения полимерных нановолокон путем

электростатического формования раствора полимера либо полиметилметакрилата, либо ацетат целлюлозы, либо акрилонитрилбутадиенстирола в органическом растворителе либо дихлорэтано, либо ацетоне вязкостью 1-0,05 Па·с осуществляют при импульсном напряжении 20-50 кВ, раствор полимера в органическом растворителе пропускают через проволочное кольцо, расположенное в электрическом поле, создаваемым электродами - фильерой и подложкой, на которое подают импульсное напряжение 15-45 кВ с запаздыванием 0,5-1 миллисекунд, при этом расстояние между электродами 150-210 мм, а расстояние между кольцом и фильерой составляет 20-30 мм.

Существенным отличительным признаком заявляемого технического решения от известного является то, что электростатическое формование осуществляют при импульсном напряжении 20-50 кВ, раствор полимера - либо полиметилметакрилат, либо ацетат целлюлозы, либо акрилонитрилбутадиенстирола в органическом растворителе - либо дихлорэтано, либо ацетоне вязкостью 1-0,05 Па·с пропускают через проволочное кольцо, расположенное в электрическом поле, создаваемым электродами - фильерой и подложкой, на которое подают импульсное напряжение 15-45 кВ с запаздыванием 0,5-1 миллисекунд, при этом расстояние между электродами 150-210 мм, а расстояние между кольцом и фильерой составляет 20-30 мм.

Для достижения технического эффекта поставленной задачи - получение полимерных нановолокон минимизированных контролируемых размеров - диаметра и длины в заявляемом способе на фильеру - металлическую капиллярную иглу подают импульсное напряжение 20-50 кВ, в отличие от известного способа, при котором напряженность поля, воздействующего на струю полимера, обеспечивают подачей на фильеру переменного напряжения 60-140 кВ. Струю полимера осаждают на коллектор - заземленную подложку. Между фильерой и коллектором появляется разность потенциалов, а полимер в фильере становится электростатически заряженным. В результате, капли раствора испытывают два основных вида электростатических сил. Одним из них являются кулоновские силы между поверхностными зарядами. Другой - усилие, создаваемое внешним электростатическим полем. Под действием этих электростатических взаимодействий, поверхность раствора на конце капилляра искажается и образует коническую форму, известную как конус Тейлора. Струи раствора, попадая во внешнее электрическое поле, подвергаются воздействию различных сил, таких как кулоновские, электрические, вязкоупругие, гравитационные, сопротивление воздуха и силы поверхностного натяжения. Импульсное напряжение, подаваемое на фильеру инициирует электростатическое поле между фильерой и поверхностью заземленного коллектора.

В момент наличия электрического поля между фильерой и коллектором струя раствора полимера вытягивается под действием вышеописанных сил и

равномерно распределяются по поверхности заземленного коллектора в виде нановолокон. В момент отсутствия электрического поля нановолокна не образуются. Таким образом, заявляемый способ обеспечивает «нарезание» полимерных нановолокон, в отличие от известного способа, при котором переменное напряжение, подаваемое на фильеру позволяет формировать струи полимерного раствора в виде длинных нитевидных нановолокон.

Электрофицированные струи выбрасываются от конуса Тейлора только тогда, когда напряжение на фильере выше порогового значения. Поэтому можно «нарезать» нановолокна, контролируя приложенное импульсное напряжение так, чтобы оно было выше или ниже, чем порог. Все вышеизложенное определяет использование в заявляемом способе импульсного напряжения, в отличие от известного способа с использованием переменного напряжения.

Электроформованием в заявляемом способе «нарезают» полимерные нановолокна заданных размеров, регулируя скорость подачи раствора, его вязкость и подаваемое импульсное напряжение на фильеру. Низкое напряжение, ближе к критическому, в отличие от известного, понижает ускорение струи раствора. Слабое диэлектрическое поле увеличивает время полета струи, при этом формируются волокна с меньшим диаметром в отличие от известного. (S. Zhao, X. Wu, L. Wang, Y. Huang, «Electrospinning of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose//Tetrahydrofuran Solution», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, no. 1, pp.242-246, Jan. 2004).

Расстояние между фильерой и коллектором зависит от подаваемого импульсного напряжения. Оптимальное расстояние между фильерой и коллектором, подобранное экспериментально, находится в пределах 170-210 мм. При расстоянии между фильерой и коллектором в пределах 170-210 мм силы электрического поля достаточно сильны для начала струи. Кроме того, струя раствора имеет достаточную длину для того, чтоб растворитель испарился прежде, чем она попадет на коллектор.

Величина импульсного напряжения, подаваемого на фильеру, а также расстояние между фильерой и коллектором, время импульса подаваемого напряжения, соответственно ширина импульса подобраны экспериментально таким образом, чтобы решить поставленную задачу и достичь желаемого технического результата - получение нановолокон контролируемых минимальных размеров.

Импульсное напряжение, обеспечивает контролируемые прямоугольные импульсы с амплитудой до 20-50 кВ и шириной от 60 до 120 микросекунд. Ширина импульса подаваемого напряжения определяет длину нановолокон. Соответствующий интервал времени между импульсами требуется для нарезания нановолокон. Для получения нановолокна заданных размеров управляют параметрами импульса напряжения. (Y.M. Shin, M.M. Hohman, M.P. Brenner, G.C.

Rutledge, «Electrospinning A Whipping Fluid Jet Generates Submicron Polymer Fibers» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 8, pp.1149-1150, 2001) (D.A. Saville, «Stability of electrically charged viscous cylinders», *Phys. Fluids*, vol. 14, pp.1095-1099, June 1971).

При прохождении струи полимерного раствора через проволочное кольцо, расположенное в электрическом поле, между фильерой и подложкой, на которое подают импульсное напряжение 15-45 кВ, приводит к увеличению ее поляризации. Следствием увеличения поляризации струи полимерного раствора, а также подача напряжения на проволочное кольцо с запаздыванием, является усиление нестационарных колебательных процессов и ослабление Вандер - Вальсовых сил в ней, что приводит к увеличению количества получаемых нановолокон минимизированных контролируемых размеров. Время запаздывания подобрано экспериментально и является необходимым и достаточным для интенсивного «нарезания» нановолокон диаметром 0,1-1,5 мкм и длиной 0,1-50 мм.

Расстояние между проволочным кольцом и фильерой, а также напряжение, подаваемое на него, подобраны таким образом, чтоб достичь оптимального усиления нестационарных колебательных процессов в струе полимерного раствора для получения максимального количества нановолокон минимизированных контролируемых размеров.

Время полета струи раствора зависит от расстояния между фильерой и коллектором, вязкости органического растворителя и напряженности электрического поля, определяемого подаваемым импульсным напряжением на фильеру. Расстояние между фильерой и коллектором подобраны экспериментально для достижения технического эффекта. При расстоянии между фильерой и коллектором в пределах 150-210 мм силы электрического поля достаточно сильны для начала струи. Кроме того, струя раствора имеет достаточную длину для того, чтоб растворитель испарился прежде, чем она попадет на коллектор.

Параметры получаемых полимерных волокон в результате реализации заявляемого способа и соответствующие импульсное напряжение, вязкость подаваемого раствора и расстояние между фильерой и коллектором сведены в таблицу №1.

Способ получения полимерных нановолокон путем электростатического формования выполняют следующим образом.

Для получения нановолокон используют фильеру в виде иглы диаметром 0,6 мм. К фильере прикладывают импульсное высоковольтное напряжение от 20 до 50 кВ. Из фильеры выдавливают раствор либо полиметилметакрилата, либо ацетат целлюлозы, либо акрилонитрилбутадиенстирола в органическом растворителе - либо дихлорэтано, либо ацетоне вязкостью 1-0,05 Па·с и осаждают на подложку. Раствор пропускают через проволочное кольцо, расположенное в электрическом поле, создаваемым электродами - фильерой и подложкой. На кольцо

подают импульсное напряжение 15-45 кВ с запаздыванием 0,5-1 мс. Расстояние между электродами составляет 150-210 мм, а расстояние между кольцом и фильерой - 20-30 мм.

В результате реализации заявляемого способа из 2,5 мл раствора получают 18-33% полимерных волокон диаметром 0,1 мкм и длиной 0,1-50 мкм.

Пример 1

Для получения нановолокон используют фильеру в виде иглы диаметром 0,6 мм. К фильере прикладывают импульсное высоковольтное напряжение от 20 кВ и шириной импульса 60 мксек. Из фильеры выдавливают раствор ацетат целлюлозы с ацетоном вязкостью 1 Па·с со скоростью 0,1 мл/мин. Под действием электрического поля происходит умножение сил поверхностного натяжения раствора, в результате чего он вытекает в виде тонкой нити из

дозировочного устройства, являющегося полюсом высокого напряжения, и расщепляется на множество более тонких нитей. В процессе испарения растворителя нити превращаются в сухие волокна, которые осаждаются на противоположно заряженном приемном электроде - подложке.

Раствор пропускают через проволочное кольцо, расположенное в электрическом поле, создаваемым электродами - фильерой и подложкой. На кольцо подают импульсное напряжение 15 кВ с запаздыванием 0,5 мс. Расстояние между электродами составляет 150 мм, а расстояние между кольцом и фильерой - 20 мм.

В результате реализации заявляемого способа из 2,5 мл раствора получают 21% полимерных волокон диаметром 0,1 мкм и длиной 0,1 мкм.

Размеры и количество получаемых нановолокон, определяют на оптическом микроскопе типа Leica.

Таблица 1

Условия получения полимерных волокон и их параметры	полимерный раствор		
	АЦ+А	ПММА+ДХЭ	ABS+А
Вязкость раствора, Па·с	1,00	0,8	0,05
Импульсное напряжение, подаваемое на фильеру, кВ	20	50	25
Импульсное напряжение, подаваемое на кольцо, кВ	15	30	45
Время запаздывания подачи напряжения, мс	0,5	0,8	1,0
Количество нановолокон получаемых размеров из 2,5 мл раствора, %	21	18	33
Расстояние между фильерой и подложкой, мм	150	160	210
Расстояние между фильерой и кольцом, мм	20	25	30
Диаметр волокон, мкм	од	1,0	1,5
Длина волокон, мкм	0,1	20,0	50,0

ПММА+ДХЭ (полиметилметакрилат+дихлорэтан)

АЦ+А (ацетат целлюлозы+ацетон)

ABS (акрилонитрилбутадиенстирола+ацетон)

Примеры №2, 3 таблицы №1 выполняют аналогично примеру №1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения полимерных нановолокон путем электростатического формования раствора полимера в органическом растворителе, **отличающийся** тем, что электростатическое формование осуществляют при импульсном напряжении 20-50 кВ, раствор полимера в

органическом растворителе вязкостью 1-0,05 Па·с пропускают через проволочное кольцо, расположенное в электрическом поле, создаваемым электродами - фильерой и подложкой, на которое подают импульсное напряжение 15-45 кВ с запаздыванием 0,5-1 мс, расстояние между электродами 150-210 мм, а расстояние между кольцом и фильерой составляет 20-30 мм, при этом в качестве полимера используют либо полиметилметакрилат, либо ацетат целлюлозы, либо акрилонитрилбутадиенстирола, а в качестве органического растворителя - либо дихлорэтан, либо ацетон.