

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047913**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.09.27

(21) Номер заявки
202490649

(22) Дата подачи заявки
2024.03.04

(51) Int. Cl. **D01D 5/00** (2006.01)
D01F 6/18 (2006.01)
D01F 9/08 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОВОЛОКОН**

(43) **2024.09.26**

(96) **KZ2024/014 (KZ) 2024.03.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**РЕСПУБЛИКАНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ
"ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ"
МИНИСТЕРСТВА ЭНЕРГЕТИКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН (KZ)**

(56) RU-C2-2637952
RU-C1-2718786
EP-A1-3604640
US-A1-2015352767
CN-A-107916461

(72) Изобретатель:
**Сахиев Саябек Куанышбекович,
Серик Айгерим Сериккызы,
Елеуов Мухтар Ауезович, Куспанов
Женисбек Боранбайулы, Бисенова
Мадина Аянкызы, Идрисов Нурлан
Вячеславович, Даулбаев Чингис
Баянович, Кадыров Жаннат
Нургалиевич (KZ)**

(57) Изобретение относится к технологии получения полимерных нановолокон методом электроформования (электроспиннинга) при наложении высоковольтного напряжения на раствор полимера в органическом растворителе. Технический результат от использования предлагаемого изобретения заключается в расширении функциональных возможностей и в улучшении технических характеристик, в том числе в возможности получения углеродных нановолокон с высокой степенью кристалличности и фотокаталитической активностью материала углеродных нановолокон. В качестве полимера используют полиакрилонитрил (ПАН) средней молекулярной массы 1300000 (от Sigma Aldrich), а в качестве растворителя используют диметилформамид (ДМФ), при подготовке раствора полимера в растворителе навеску ПАН растворяют в ДМФ в соотношении 1:1 при перемешивании раствора магнитной мешалкой при температуре $t=18-20^{\circ}\text{C}$ в течение 30-35 мин, к полученному раствору добавляют нанопорошок титаната стронция (SrTiO_3) в соотношении 1:1 к растворенной навеске ПАН в ДМФ, электростатическое формование осуществляют при импульсном напряжении 18-20 кВ при расстоянии между электродами 150-160 мм, а полученные полимерные нановолокна дополнительно термостабилизируют при температуре $t=220-225^{\circ}\text{C}$ в течение 60-65 мин, после чего кальцинируют в инертной атмосфере аргона при температуре $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 120-130 мин.

B1

047913

047913

B1

Изобретение относится к технологии получения полимерных нановолокон методом электроформования (электроспиннинга) при наложении высоковольтного напряжения на раствор полимера в органическом растворителе.

Известен фильтрующий материал по патенту РФ № 2049525, МПК В01D 39/16, опубл. 10.12.1995, известен способ получения фильтрующего материала, фильтрующий материал и средство для защиты органов дыхания по патенту РФ № 2385177, МПК В01D 39/16, опубл. в БИ № 9, 2010 г., известен способ получения полимерных нановолокон по Инн. патента РК № 28904, МПК В01D 39/16, В82В 1/00, 3/00, опубл. в БИ № 9, 2014 г., общим недостатком которых являются ограниченные функциональные возможности.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения полимерных нановолокон по Инн. патента РК № 29722, МПК В01D 39/16, опубл. в БИ № 4, 2015 г. Данное техническое решение принято за прототип к предлагаемому.

Известный способ получения полимерных нановолокон осуществляется путём электростатического формования при высоковольтном импульсном напряжении полимера в органическом растворителе, при котором пропускают раствор полимера через проволочное кольцо, расположенное в созданном между электродами - фильерой и подложкой - электрическом поле.

Недостатком известного способа являются ограниченные функциональные возможности и низкие технические характеристики.

Технический результат от использования предлагаемого изобретения заключается в расширении функциональных возможностей и в улучшении технических характеристик, в том числе в возможности получения углеродных нановолокон с высокой степенью кристалличности и фотокаталитической активностью материала углеродных нановолокон.

Указанный технический результат достигнут за счёт того, что в способе получения полимерных нановолокон путём электростатического формования при высоковольтном импульсном напряжении полимера в органическом растворителе, при котором пропускают раствор полимера через проволочное кольцо, расположенное в созданном между электродами - фильерой и подложкой - электрическом поле, в качестве полимера используют полиакрилонитрил (ПАН) средней молекулярной массы 1300000 (от Sigma Aldrich), а в качестве растворителя используют диметилформамид (ДМФ), при подготовке раствора полимера в растворителе навеску ПАН растворяют в ДМФ в соотношении 1:1 при перемешивании раствора магнитной мешалкой при температуре $t=18-20^{\circ}\text{C}$ в течение 30-35 мин, к полученному раствору добавляют нанопорошок титаната стронция (SrTiO_3) в соотношении 1:1 к растворенной навеске ПАН в ДМФ, электростатическое формование осуществляют при импульсном напряжении 18-20 кВ при расстоянии между электродами 150-160 мм, а полученные полимерные нановолокна дополнительно термостабилизируют при температуре $t=220-225^{\circ}\text{C}$ в течение 60-65 мин, после чего кальцинируют в инертной атмосфере аргона при температуре $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 120-130 мин.

Нановолокна в силу своих особых технических характеристик, а именно из-за малых размеров, большого значения отношения поверхности к объёму, высокой пористости и хороших механических характеристик, предполагают широкое применение в медицине, пищевой промышленности, электронике, технологии материалов, охране окружающей среды и других областях.

Эффективность использования полимерных нановолокон зависит от их длины и диаметра. Требуемые полимерные размеры нановолокон (1,0-10,0 мкм) из растворов волокно образующих полимеров с последующим осаждением волокон на подложку могут быть получены электроспиннингом - технологическим методом электроформования полимерных нановолокон при наложении высоковольтного напряжения на раствор полимера в органическом растворителе.

В соответствии с предлагаемым способом получения полимерных нановолокон осуществляют электростатическое формование при высоковольтном импульсном напряжении раствора полимера в органическом растворителе. При этом в качестве полимера используют полиакрилонитрил (ПАН) средней молекулярной массы 1300000 (от Sigma Aldrich), а в качестве растворителя используют диметилформамид (ДМФ). При подготовке раствора полимера в растворителе навеску ПАН растворяют в ДМФ в соотношении компонентов 1:1 при интенсивном перемешивании раствора магнитной мешалкой при температуре $t=18-20^{\circ}\text{C}$ в течение 30-35 мин до получения прозрачного раствора. К полученному раствору добавляют нанопорошок титаната стронция (SrTiO_3) в соотношении компонентов 1:1 (SrTiO_3 к растворенной навеске ПАН в растворителе).

Полученный раствор помещают в шприцевый насос инжекторной системы. На фильеру (металлическую капиллярную иглу) подают импульсное напряжение 18-20 кВ. Струю полимера осаждают на коллектор - заземлённую подложку при расстоянии между электродами (фильерой и подложкой) 150-160 мм, в результате чего между электродами появляется разность потенциалов, а раствор полимера в фильере становится электростатически заряженным. Капли раствора полимера находятся под воздействием двух основных видов электростатических сил - кулоновских сил между поверхностными зарядами и создаваемым внешним электростатическим полем усилием. Действие данных электростатических воздействий приводит к искажению поверхности раствора на конце капилляра. Образуется коническая форма струи раствора. В электрическом поле между электродами (фильерой и коллектором) под действием

внешних сил струя раствора полимера вытягивается и равномерно распределяется по поверхности заземлённого коллектора в виде нановолокон требуемых размеров. Расстояние между фильерой и коллектором найдено эмпирически и равно 150-160 мм. Полученная длина струи раствора достаточна для испарения растворителя до его попадания на коллектор.

Полученные полимерные нановолокна дополнительно термостабилизируют при температуре $t=220-225^{\circ}\text{C}$ в течение 60-65 мин, после чего кальцинируют в инертной атмосфере аргона при температуре $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 120-130 мин. Происходит окислительное дегидрирование волокон с образованием хромофорных сопряжённых связей $-\text{C}=\text{N}-$, что приводит к получению однородных углеродных нановолокон средним диаметром 250-300 нм с высокой удельной площадью поверхности волокон, оптическими свойствами графена и эффективным разделением электронно-дырочных пар.

Пример реализации предложенного способа.

При подготовке раствора полимера в органическом растворителе 0,6 г ПАН растворили в 6,0 мл ДМФ при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой при $t=18^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. К полученному раствору полимера добавили нанопорошок SrTiO_3 весом 0,6 г. Вязкость полученного раствора 1,0 Па·с. К фильере электроспиннинговой установки мод. ES-HZ-11 (с иглой диаметром 0,6 мм) приложили импульсное высоковольтное напряжение 18 кВ шириной импульсов 60 мкс. При расстоянии между электродами 150 мм из фильеры выдавливали раствор полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФ) с добавленным в него порошком SrTiO_3 со скоростью $0,1 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Раствор в виде тонкой нити вытекал из дозирующего устройства, и после испарения растворителя сухие нановолокна осаждались на противоположно заряженной подложке (приёмном электроде). Из 18 мл раствора получены нановолокна диаметром 0,1 мкм (размер нановолокон определён на оптическом микроскопе Zeica).

Полученные полимерные нановолокна подвергали двухэтапной кальцинации: термостабилизации при $t=220^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин (на первом этапе) и кальцинации в инертной атмосфере аргона при $t=800^{\circ}\text{C}$ в течение 120 мин (на втором этапе), в результате получены однородные углеродные нановолокна средним диаметром 250 нм чёрного цвета.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения полимерных нановолокон путём электростатического формования при высоковольтном импульсном напряжении полимера в органическом растворителе, при котором пропускают раствор полимера через проволочное кольцо, расположенное в созданном между электродами -фильерой и подложкой - электрическом поле, отличающийся тем, что в качестве полимера используют полиакрилонитрил (ПАН) средней молекулярной массы 1300000 (от Sigma Aldrich), а в качестве растворителя используют диметилформамид (ДМФ), при подготовке раствора полимера в растворителе навеску ПАН растворяют в ДМФ в соотношении 1:1 при перемешивании раствора магнитной мешалкой при температуре $t=18-20^{\circ}\text{C}$ в течение 30-35 мин, к полученному раствору добавляют нанопорошок титаната стронция (SrTiO_3) в соотношении 1:1 к растворённой навеске ПАН в ДМФ, электростатическое формование осуществляют при импульсном напряжении 18-20 кВ при расстоянии между электродами 150-160 мм, а полученные полимерные нановолокна дополнительно термостабилизируют при температуре $t=220-225^{\circ}\text{C}$ в течение 60-65 мин, после чего кальцинируют в инертной атмосфере аргона при температуре $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 120-130 мин.

