

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490649** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.09.26

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

(22) Дата подачи заявки
2024.03.04

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОВОЛОКОН**

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

(72) Изобретатель:

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

**Сахиев Саябек Куанышбекович,
Серик Айгерим Сериккызы,
Елеуов Мухтар Аuezович, 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 1,300,000 (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 $t^{\circ}=18-20^{\circ}\text{C}$ 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 $t^{\circ} = 220-225^{\circ}\text{C}$ в течение 60-65 мин, после чего кальцинируют в инертной атмосфере аргона при температуре $t^{\circ} = 800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 120-130 мин.

A1

202490649

202490649

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОВОЛОКОН

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

Известен фильтрующий материал по Пат. РФ №2049525, МПК В01D 39/16, опубл. 10.12.1995 г., известен способ получения фильтрующего материала, фильтрующий материал и средство для защиты органов дыхания по Пат. РФ №2385177, МПК В01D 39/16, опубл. в БИ №9, 2010 г., известен способ получения полимерных нановолокон по Инн. Пат. 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.Пат.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 1,300,000 (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 $t^{\circ}=18^{\circ}\text{C}-20^{\circ}\text{C}$ 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 $t^{\circ} = 220^{\circ}-225^{\circ}\text{C}$ в течение 60-65 мин, после чего кальцинируют в инертной атмосфере аргона при температуре $t^{\circ} = 800^{\circ}-850^{\circ}\text{C}$ 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 волокнообразующих 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 1,300,000 (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 $t^{\circ} = 18^{\circ}-20^{\circ}\text{C}$ 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 фильере (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 усилением. 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 $t^{\circ} = 220^{\circ}\text{--}225^{\circ}\text{C}$ в течение 60-65 мин, после чего кальцинируют в инертной атмосфере аргона при температуре $t^{\circ} = 800^{\circ}\text{--}850^{\circ}\text{C}$ 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 $t^{\circ} = 18^{\circ}\text{C}$ 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 $0,1 \text{ мкм}$. (размер нановолокон определён на оптическом микроскопе Zeica).

Полученные полимерные нановолокна подвергали двухэтапной кальцинации: термостабилизации при $t^\circ = 220^\circ\text{C}$ в течение 60 мин (на первом этапе) и кальцинации в инертной атмосфере аргона при $t^\circ = 800^\circ\text{C}$ 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 1,300,000 (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 $t^{\circ}=18^{\circ}\text{C}-20^{\circ}\text{C}$ 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 $t^{\circ} = 220^{\circ}-225^{\circ}\text{C}$ в течение 60-65 мин, после чего кальцинируют в инертной атмосфере аргона при температуре $t^{\circ} = 800^{\circ}-850^{\circ}\text{C}$ в течение 120-130 мин.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202490649**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

МПК:

D01D 5/00 (2006.01)
D01F 6/18 (2006.01)
D01F 9/08 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

СПК:

D01D 5/0007
D01F 6/18
D01F 9/08
B82B3/0009

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

D01D 5/00, D01F 6/18, D01F 9/08, B82B 3/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, EAPATIS, Patentscope**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2637952 C2 (РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ, ОТ ИМЕНИ КОТОРОЙ ВЫСТУПАЕТ ФОНД ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ (RU)) 2017-12-08 с. 7 строки 5 - с. 8 строки 27	1
A	RU 2718786 C1 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "СПИНПОЛИМЕР" (RU)) 2020-04-14 с. 11 строки 10 - с. 16 строки 18	1
A	EP 3604640 A1 (JNC CORPORATION и др.) 2020-02-05 пар. [0013]-[0048]	1
A	US 2015352767 A1 (KALRA VIBHA, TRAN CHAU) 2015-12-10 пар. [0063]-[0074], пар. [0083], пар. [0089]-[0100]	1
A	CN 107916461 A (SHAANXI SHENGMAI PETROLEUM CO., LTD.) 2018-04-17 весь документ	1

 последующие документы указаны в продолжении графы

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

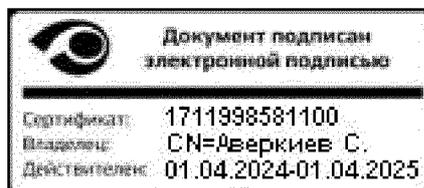
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 08 июля 2024 (08.07.2024)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев