

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ, В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Среди известных промышленных методов получения химических волокон электроформование нетканых волокнистых материалов занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью, гибкостью технологического процесса и разнообразием продукции [1].

ЭФ-волокна и материалы, полученные на их основе, применяются в целом ряде областей: медицине, биоинженерии, электронике, в фильтрации газов и жидкостей, в создании композиционных материалов и др. При этом в промышленных масштабах ЭФ-продукция производится лишь для создания различных фильтров и традиционных медицинских применений. У исследователей же наибольший интерес вызывает применение ЭФ-продукции в биоинженерии и медицине [3].

В химической технологии электроформовочные волокна нашли применение в фильтрации газов и жидкостей.

Для ЭФ-продукции фильтрация газов была и остается до настоящего момента главной сферой применения, в которой она по праву занимает ведущие позиции при решении целого ряда практических задач, где требуется высокая эффективность улавливания малых примесей. К таким задачам относится защита производственного персонала и окружающей среды от радиоактивных, токсичных и бактериальных аэрозолей, а также обеспечение чистоты и стерильности технологических газовых сред и атмосферы рабочих зон в производствах особо чистых веществ, лекарств, продуктов питания, биопрепаратов, материалов и изделий электронной и аэрокосмической техники [1].

Фильтры из нановолокон используются при очистке от атмосферной пыли воздуха, используемого в промышленном процессе каталитического окисления нафталина и о-ксилола во фталевый ангидрид – важный промежуточный продукт в производстве различных производных фталевой кислоты (сложных эфиров, фталимида, фталонитрила и др.), глифталевых и пентафталевых смол, красителей (фенолфталеина, флуоресцеина, родамина и антрахинона) и лекарственных средств (фталазола, фенилина). Бактериальные фильтры на основе гидролитически стойких волокнистых материалов ФП применяют в процессах асептического консервирования, глубинного выращивания микроорганизмов при производстве антибиотиков, аэробной ферментации и в иных микробиологических техно-

логиях [3]. Если в решении целого ряда практических задач фильтрации газов ЭФ-продукция играет существенную, а часто и решающую роль, то в фильтрацию жидкостей ее вклад ограничен. Это связано со сравнительно низкими значениями коэффициентов захвата гидрозольных частиц микронных и субмикронных размеров, обусловленного преимущественно единственным для них механизмами – зацеплением. Однако ЭФ фильтры используются в сочетании с мембранными и нуклепорными фильтрами, что повышает емкость таких двухслойных фильтров и увеличивает их временной ресурс. При этом волокнистый слой играет роль предварительного фильтра, накапливающего основную часть осадка в своем объеме, а мембранный или нуклепорный фильтры – роль высокоэффективного финишного. Такие фильтры применяют в производстве чистых веществ, реагентов, фотоматериалов, продуктов питания (масло, вино, соки), а также в авиации для очистки топлива и масел [3].

ЭФ-процесс позволяет получать нано- и субмикронные волокна, поэтому для применения в качестве армирующего компонента композиционных материалов ЭФ – волокна могут иметь ряд преимуществ перед традиционными полимерными, стеклянными и углеродными волокнами, диаметр которых составляет несколько мкм. Композиты на основе ЭФ-войлоков получают двумя способами: выкладывают пакет из нескольких слоев ЭФ-войлока, пропитывают связующим и формуют изделие, либо нарезают ЭФ-войлок на небольшие кусочки, перемешивают с жидким связующим и формуют изделие [4]. ЭФ-материалы для такого применения получают из ПАНа, полибензоимидазола, нейлона – 4,6 и добавляют в количестве 5–15% масс. к полимерной матрице. Это позволяет увеличить прочность на разрыв и при изгибе, а также модуль упругости на 20–40% по сравнению с исходным неармированным материалом. Однако более существенного увеличения механических характеристик введением ЭФ-материалов не удастся. Прежде всего, это связано с хаотичной ориентацией ЭФ-волокон, а для создания прочных композитов необходима направленная ориентация их в матрице.

Существует и ряд преимуществ использования ЭФ-волокон для получения композитов. Большое отношение поверхности к объему ЭФ-нановолокон позволяет использовать ЭФ-войлоки для улучшения межслойной прочности ламинатов. Так как диаметр ЭФ-нановолокон сравним или меньше длины волны видимого света, то возможно получение оптически прозрачных материалов в отличие от непрозрачных композитов на основе микронных волокон. Кроме того, перспективным для армирования пластиков может явиться получение индивидуальных непрерывных ЭФ-волокон с их последующим текстильным переделом, что, однако, требует, как научных, так и технологических решений [5].

В последние годы нановолокна, полученные путем электроформования, широко изучались для использования в качестве катализаторов. Эти нановолокна изготавливают из различных полимеров, металлов, оксидов и солей путем электроформования, иногда с последующей обработкой после электроформования (например, прокаливанием и химическим восстановлением). Хотя некоторые из этих нановолокон сами по себе являются довольно эффективными катализаторами химических реакций, многие из них используются в качестве вспомогательных материалов для активных катализаторов, включая ферменты, наночастицы металлов и оксидные наноструктуры. Большая площадь поверхности и оптимальная химия поверхности электроформованных нановолокон значительно улучшают взаимодействие катализатора с носителем и улучшают их активность, селективность, стабильность и возможность повторного использования в катализе. В результате катализаторы на основе электроформования из нановолокна продемонстрировали большой потенциал в ряде важных химических процессов [6].

Катализатор на основе NiO и Co₃O₄

Создание благородных и недорогих катализаторов с высокой каталитической эффективностью для реакции электрокаталитического выделения водорода играет важную роль в устойчивом преобразовании и хранении энергии. Выделение водорода в двухфазных системах органическим растворимым электронодонорным декаметилферроценом эффективно катализируется катализаторами из нановолокон Co₃O₄ и NiO, которые изготавливаются с помощью недорогого и простого метода электро-спиннинга. Каталитическая активность этих металлоксидных нановолокон была исследована с помощью двухфазных реакций и четырехэлектродной циклической вольтамперометрии на границе вода / 1,2-дихлорэтан. Скорость реакции выделения водорода в нановолоконных катализаторах также сравнивают с объемными формами этих металлоксидных катализаторов. Скорость реакции увеличивается в 74, 152, 284 и 384 раза при использовании объемных и нановолоконных форм Co₃O₄ и NiO соответственно по сравнению с некатализируемой реакцией. Более высокую каталитическую активность металлооксидных нановолокон можно объяснить повышенным отношением поверхности к объему, выявленным в волокнистых структурах [7].

Катализатор на основе Cu (0) и углеродных нановолокон

Композитный катализатор из углеродных нановолокон (Cu/CNF) был разработан методом электроформования на основе гомогенного полимерного раствора и высокотемпературной карбонизации. Недавно разработанный катализатор был тщательно охарактеризован с помощью ряда методов определения характеристик. На катализаторе Ульмана проводили

сочетание N-гетероциклических соединений, реакции N-арилирования и широкого ряда арилгалогенидов, и катализатор проявлял превосходную каталитическую активность, селективность и рециклируемость [8].

Катализатор на основе Ag и Mn нанесенных на ZrO₂

Нановолокна мезопористого диоксида циркония синтезировали методом электроспиннинга и прокаливания при 600 °С. Оксиды Ag и Mn наносились по отдельности или одновременно на нановолокна ZrO₂ методами пропитки. Структуру материалов на основе нановолокон, нанесенных на ZrO₂, исследовали методами рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HR-TEM), энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Оксиды Ag и Mn были равномерно нанесены на поверхность нановолокон ZrO₂. Металлические частицы Ag и Mn₂O₃ образуются на нановолокнах ZrO₂ при их раздельном осаждении, тогда как кодовое расположение Ag и Mn изменяет степень окисления оксидов Mn на поверхности катализатора. Нанесенные катализаторы были оценены по их эффективности окисления сажи и бензола. Совместное осаждение Ag и Mn снижает температуру выключения при окислении бензола. Характеристики окисления сажей были сопоставимы для катализаторов Ag / ZrO₂, Mn / ZrO₂ и Ag-Mn / ZrO₂ в режиме плотного контакта, тогда как Ag / ZrO₂ проявлял наибольшую активность, и активность снижалась при уменьшении содержания Ag в режиме слабого контакта [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и Газ, 1997, с. 3, 200.
2. Sigmund W, Yuh J, Park H, Maneeratana V, Pyrgiotakis G, Daga A, et al. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems. // J. Am. Ceram. Soc., 2006, p. 395
3. Получение нановолокон методом электроформования А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов, с. 64–67
4. Bergshoef MM, Vancso Gj. Transparent nanocomposites with ultra-thin, electrospun Nylon-4,6 fiber reinforcement. // Adv. Materials, 1999, 11:1362-1365.
5. Получение нановолокон методом электроформования А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов, с. 73-74
6. Ping Lu, Simone Murray, Min Zhu Electrospinning: nanofabrication and applications, 2019, p. 695
7. Gizem Yanalak, Abdalaziz Aljabour, Emre Aslan, Faruk Ozel, Mustafa Ersoz electrochimica acta, Volume 291, 20 November 2018, Pages 311-318