

Дәріс 10.

Электроспиннинг әдісі. Электроспиннинг әдісімен полимерлі және композитті талшықтарды синтездеу

Дәрістің жоспары:

- 1 Электроспиннинг әдісімен наноталшықтарды алу
- 2 Полимерлі және композитті талшықтарды синтездеу
- 3 Электроспиннинг әдісінің тәжірибелік қондырғысы

Электроспиннинг - полимерлердің ерітінділерінің немесе құймаларының электрлік зарядталған ағынында электростатикалық күш әсер етуінің нәтижесінде пайда болатын талшықтардың түзілу процесі. Электроспиннинг әдісінің жұмыс жасау принципі келесі ұстанымдарға негізделеді. Сұйықтығы бар (полимер ерітіндісі немесе балқымасы) металлды капиллярды электр өрісімен түйістіргенде, ол зарядталады да дөңес қалыпқа иелене бастайды .

Аса жіңішке талшықтар өзінің қолдануын көптеген салаларда тапты және әр түрлі техникалық бұйымдарды шығару, сүзгішті және электрліоқшаулаушы материалдар, арнайы киім дайындау, медицинада қолдану үшін талшықтарды өндіру пайдаланылады. Беткі қабатының жоғарғы үлесі, бактерия жойғыш, ионалмасу қабілеттілігі және т.б. арнайы қасиеттерге ие талшықтарды қолдану тез дамып келеді. Қазіргі уақытта талшықтарды алу саласының зерттеулері түрлердірілген және жіктелген талшықтарды алу, талшықтарды алу үшін жаңа полимерлерді синтездеу бағытында дамып келеді.

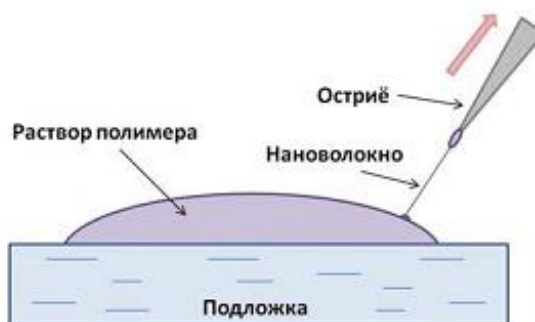
Электроспиннинг үздіксіз наноөлшемді талшықтарды өндірудің сенімді тәсілі болып табылады. Басқа әдістерге қарағанда, мәселен кезеңдерге бөлу және өздігінен құрастырылу, бұл әдіс нанометрден микрометрге дейінгі диаметрлі талшықтарды үздіксіз, шектеусіз ұзындықта өндіруге мүмкіндік береді, үдерістің қарапайымдылығымен және ең бастысы – әмбебаптылығымен сипатталады: ол көптеген материалдар, мысалы, полимерлер, керамика және композитті материалдар үшін қолжетімді. Өндірілген наноталшықтардың үлкен бос беткі қабатымен, тез құрылатын кеуектілігімен және қолданылудың қарапайымдылығымен сипатталады. Бұл сипаттамалар наноталшықтарды энергетикамен байланысты көптеген қосымшалар үшін теңдессіз етеді, мәселен жанармай элементтері, бояғыштармен сенсублизирленген күн элементтері, литий-ионды батареялар және асақүштік конденсаторлар, немесе биомедициналық қосымшалалар, мәселен дәрі-дәрмектердің бақылаулы босауы, маталы инженерия, биосенсорлар, еритін таңғыш материал және т.б.

Беткі қабатының ауданы көлемге деген жоғарғы қарым-қатынасы керамикалық наноталшықтар үшін қолданудың үлкен потенциалымен қамтамасыз етеді, оларды қазірден бастап әртүрлі салаларда: жоғарғы температуралы сенсорлы газдар құралдары, сутегі жинақтауыштары , адсорбенттер мен катализаторларды кеңінен пайдаланады. Көміртекті нанотүтікшелер немесе наноталшықтардан тұратын жаңа наноматериалдарды, металдың нанобөлшектерімен декорирленген (мысалы, мырыш пен қалайы), химиялық сенсорлар, сутегі сорбенттері, жанармай элементтерінің электрлік катализаторлары ретінде қолданудың болашағы зор.

Керамикалық наноталшықтарды игеруде ZnO және SnO₂ сияқты материалдармен үлкен жетістіктерге жеткен. SnO₂ жоғарғы сезімтал материал ретінде кеңінен пайдаланылатыны белгілі, SnO₂ негізіндегі құралдар әр түрлі газдар мен қоспалардың ішінен түрлі газдарға өте жақсы сезімтал екендігі белгілі. Композитті материалдар арасында гетероқұрылымы бар SnO₂-ZnO материалдары өзінің құнының төмендігімен және SnO₂ мен ZnO нанокристалдардың анықталған кристалды графикалық үйлесімді болғаны үшін қолданылудың болашағы зор. ZnO/SnO₂ нанокөпозиттері оптоэлектроникада, фотокатализде, газды құралдар мен күн элементтерінде қолданылудың болашағы мол.

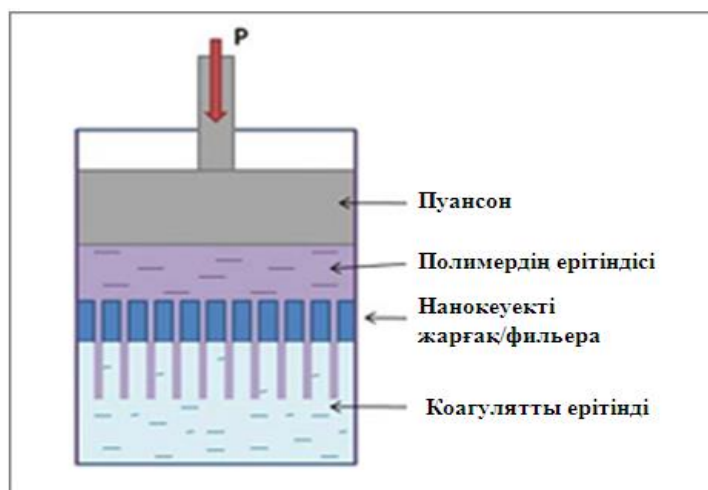
Қазіргі уақытта ұзын полимерлік наноталшықтардың құрылымдаудың бірнеше әдістері (бұған шайырдың олигомеріде кіреді) және созу, темплантты синтез, электрлік құрылымдау жолдары табылды.

Созу. Бұл әдіс микроманипулятордың жіңішке ұшының полимерлік қоспаның контактілік бетіндегі тамшысын созумен сипатталады. Кейіннен өзімен талшықты ілестіріп, ұшы шығарылады. Осы әдіспен, тұтқыр-сұйықтық қалыптағы, үлкен серпіліске шыдайтын наноталшық полимер өндіріледі. Еріткіштің булану жылдамдығына байланысты талшықтың ұзындығы анықталады (полимер ерітіндісін қалыптағанда) немесе шыны құйма (полимер құймасын қалыптағанда).



Сурет 10.1 – Наноталшық полимерін созу әдісімен өндірудің сызбасы

Темпланттық әдіс, бұл әдісте темпланттық етегі, яғни етегінің бағытталған 1D нанотесіктер экструзиялық полимердің бағытын анықтайды. Гидростактикалық қысымның нәтижесінде полимер ерітіндісі нанотесікті мембрана арқылы сығылады, және қалыптасқан НТ қатайтылған ерітіндігіге түседі. НТ диаметрі нанотесіктің диаметрімен анықталады. Нанокеукті мембрана ретінде кеукті оксидтер, мысалы лазерлік бұрғылау арқылы қалыптасқан алюминийдің анодталған оксиді, немесе фильерлі нанокеукті темір қолданылады.

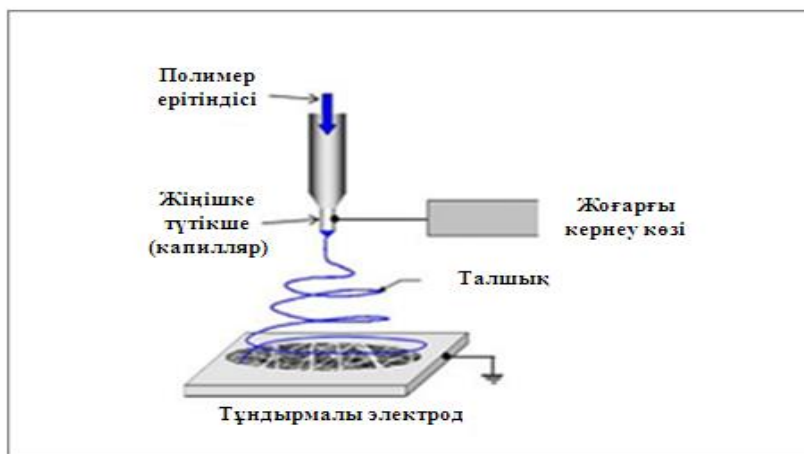


Сурет 10.2 – Темпланттық әдіспен наноталшық алудың сызбасы

Электрлік қалыптау (ЭҚ) – бұл электр зарядталған полимерлік ерітінді немесе құйманы ағынын электростатикалық күш әсерінен НТ қалыптау пайда болады.

Электр кернеуі бірден бастап 100 кВ дейін (біздің жағдайымызда 20 кВ) мөлшерлеуіш көмегімен капилляр (тар түтік) арқылы берілетін полимерлі ерітіндісіне (балқытпасына) салынады. Жоғары кернеу полимерлі ерітіндісінде аттас электр зарядын индукциялайды, нәтижесінде кулондық электростатикалық арақатынас, полимерлі ерітіндісін сору арқылы жіңішке ағынға әкеледі.

Полимерлі ағынның электростатикалық үдерісінде сору тұтқырлығы мен беткі кермесінің мәні және электр заряды тығыздығы (немесе электростатикалық өрісінің кернеулігі) талшығында анықталған арақатынас кезінде тым жіңішке ағынның бір қатар тармақтануы мен өзгерістер болуы мүмкін.



Сурет 10.3 – Электрлік алыптау әдісі арқылы алынатын наноталшық полимерлерінің сызбасы

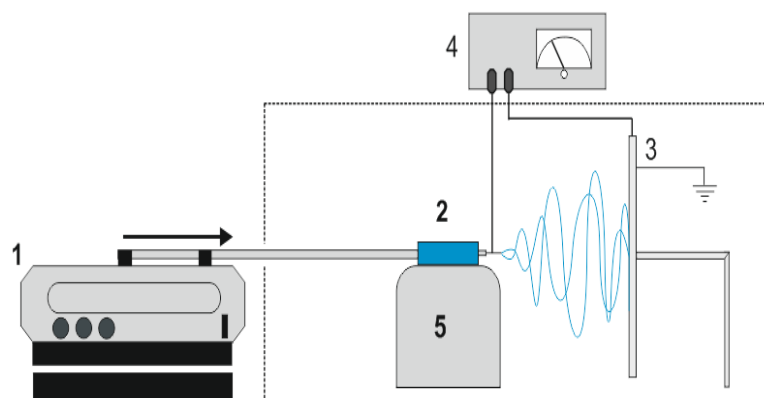
Алынған ағын еріткіштің булануы есебінен немесе салқындату нәтижесінен талшыққа айналу арқылы қатып қалады. Ал қарама-қарсы қатынасы бар электрлік шамасына электростатикалық күштің әсерінен жерге тұйықталған төсемге жылжиды. ЭЖ кезінде капилляр жерге тұйықталған болса, ал отырғызылатын төсемге жоғары кернеу беріледі де полярлы кері болу мүмкін екендігін атап өтеміз. Отырғызылатын электрод (коллектор) жақсы электрлік өтімділігімен болуы қажет, әртүрлі нысанда болуы мүмкін: білік, жалпақтық немесе цилиндр түрінде, сондай-ақ тұтас немесе тор көз, қатты немесе сұйық, стационарлық немесе жылжымалы түрде болуы мүмкін.

Электроспиннинг әдісінің негізі: Шприцке сұйықтық құйылады: полимер ерітіндісі, қоймалжың сұйықтық немесе балқытпа; содан соң сұйықтық насосының көмегімен инеден тұрақты жылдамдықпен (0,05 мл/с) сығылады.

Сұйықтығы бар инеге жоғарғы кернеу (20 кВ) жалғанған кезде, сұйықтық зарядтаулы болып келеді, молекулалар арасындағы электростатикалық итеру күші беткі керіліс күшін жеңеді де тамшы созылады.

Өрістің кернеулік мәні шамадан тыс шарықтау шегіне жеткенде, сұйықтықтың ағыны тамшы бетінен үзіледі. Егер сұйықтықтағы молекулалардың ұстасуы әжептеуір көп болса, онда ағын үзілмейді (басқа жағдайда сұйықтықтың электрлі шашырауы болады).

Ағын қалыптасу үдерісінде кебеді және қалыптасқан талшық бетіне ауысады. Электрлі статикалық итеру күштерінің әсерінен талшық одан ары жинақтауышқа жиналмағанша созылады. Талшықтың бұндай жұқаруы мен ұзаруы қайта шығарғыш сипаттамалары бар біртегіс наноталшықтың қалыптасуына алып келеді.



1 – шприцтік насос, 2 – сұйықтығы бар шприц, 3 – жерлендірілген жинақтауыш, 4 – жоғарғы кернеу көзі, 5 – шприц ұстағышы.

Сурет 10.4 – Электроспиннинг әдісімен наноталшықтарды алу үшін сынамалы қондырғының негізгі сызбасы.

Әдістің маңызды ерекшеліктері

- Еріткішті таңдау: Бұл әдісте еріткіш маңызды роль атқарады, өйткені еріткіш тез булануы керек, түзілген талшықтар қатайғанша өлшемі нанометрге дейін жеткенше максималды созылу керек және талшықтар коллекторға жеткенше қатаюы керек.
- Полимер ерітіндісінің тұтқырлығы мен беттік керілуінің оңтайлы мәнін таңдау қажет: олар ағынның пайда болуын қамтамасыз ету үшін тым үлкен болмау керек немесе полимер ерітіндісінің капиллярлық саптамадан еркін ағып кетуіне жол бермеу үшін тым аз болмау керек.
- Электр кернеуі капиллярлық саптамадан ерітіндінің ағынын қалыптастыру және ұстап тұру үшін полимер ерітіндісінің тұтқырлығы мен беттік керілуіне сәйкес келуі керек, көп жағдайда 10-60кВ құрайды.
- Капиллярлық саптама мен шөгінді субстрат электродының арасындағы қашықтық электрлік бұзылудың алдын алу үшін тым аз болмауы керек, бірақ ол коллекторға жеткенше талшықтың кебуіне жеткілікті үлкен болуы керек, әдеби мәліметтер бойынша 1кВ/см.

Электростатикалық өрістегі сұйық ағынның пайда болуының классикалық теориясы

Дж. М. Бозе тар капилляр арқылы өтетін сұйықтыққа потенциалдар айырмасын берген кезде тамшылардың пайда болу жылдамдығы артатынын атап өтті. Белгілі бір жағдайларда шашыраған тамшылардың бұлтты пайда болады, оның алдында сұйық жіп пайда болады. И.В. Петрянов-Соколов және В. И. Козловтың алғашқы еңбектерінде төменде келтірілген электр өрісіндегі сұйық ағындардың пайда болуы туралы алғашқы зерттеулерге толық талдау жасалды. Ағынның тербелісі және оның тамшыларға ыдырауы теориясын алғаш рет Рейли жасаған. Бұл теорияға сәйкес, беткі кернеуге байланысты цилиндрлік ағын ішкі қысымды сезінеді

$$P = \frac{\sigma_0}{r}$$

Мұндағы σ_0 – беттік керілу, r – ағынның радиусы

Кездейсоқ бұзылулардың әсерінен ағынның бетінде тербелістер пайда болады, бұл толқынның пайда болуына әкеледі. Толқын ұзындығы аз беттің тербелісі – ағын шеңберінің қысқа ұзындығы – тербелмелі ағынның бетінің жалпы ұлғаюына әкеледі. Сондықтан ағынның тұтастығын сақтау үшін қуат беру қажет. Ағынның цилиндрлік ағынның бетінен үлкен беті бар тамшыларға ыдырауы энергетикалық тұрғыдан тиімсіз. Егер ағында толқын ұзындығы ағынның шеңберінен ұзын болатын тербелістер пайда болса, онда бұл тербелістер ағынның бетінің азаюына әкеледі. Бұл жағдайда ағынның беті цилиндрлік ағынның бетінен кіші тамшыларға бөлінуі энергетикалық тұрғыдан тиімді және ол өздігінен жүреді.

Рейли идеалды сұйықтықты қарастырды және тұрақты тербелістің толқын ұзындығы λ_i :

$$\lambda_i = 9.02 \cdot r$$

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1 Электроспиннинг әдісі бойынша наноталшықтардың қалыптасу механизмін түсіндіріңіз.

2 Электроспиннинг әдісі бойынша созу, темплантты әдіс және электрлік қалыптау әдістерінің негізгі ерекшеліктерін түсіндіріңіз.

3 Электроспиннинг әдісімен наноталшықтарды алудың артықшылықтарын түсіндіріңіз.

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.

2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. (Синергетика: от прошлого к будущему). М.: КомКнига, 2006, -592 с.

3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии, (Мир материалов и технологий). М.: Техносфера, 2006, -336 с.