

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена получению наноструктурированных волокон на основе полимера полиакрилонитрила с добавлением техногенного отхода в виде каменноугольной смолы, получаемой при коксовании ископаемого угля, с дальнейшей модификацией полученных волокон путем добавления функциональных добавок в виде наночастиц оксида никеля, нанопористых углей и наночастиц диоксида кремния, и экспериментальному исследованию их физико-химических свойств с целью применения наноструктурированных волокон в качестве газочувствительных и сорбционных материалов.

Актуальность темы диссертации. Электроспиннинг – это широко используемый процесс производства волокон диаметром от нанометров до микрометров. Этот процесс включает приложение электрического поля к раствору или расплаву полимера, что приводит к образованию заряженной струи, которая вытягивается и осаждается на коллекторе. Одним из критических факторов при электроспиннинге является выбор полимера, который может повлиять на морфологию, структуру и свойства получаемых волокон. В то время как полиакрилонитрил (ПАН) является наиболее используемым полимером для электроспиннинга, каменноугольный пек (КУП) привлек внимание в качестве альтернативы благодаря своим уникальным свойствам.

Каменноугольный пек является побочным продуктом процесса карбонизации угля и содержит высокомолекулярные полициклические ароматические углеводороды. КУП имеет сложную химическую структуру и высокое содержание углерода, что делает его подходящим материалом для производства углеродных волокон с высокой механической прочностью и электропроводностью. Кроме того, КУП имеет низкую стоимость и широко доступен в нашем регионе. КУП обычно утилизируется путем сжигания или захоронения, что может привести к загрязнению окружающей среды. Однако, используя КУП для производства ценных углеродных материалов, таких как углеродные волокна, позволит снизить нагрузку на окружающую среду за счет переработки данного продукта.

Таким образом, использование КУП вместо ПАН в электроспиннинге имеет большое значение для производства волокон с улучшенными свойствами, такими как более высокая термостойкость, механическая прочность, электропроводность и химическая стойкость. При дальнейших исследованиях и разработках волокна на основе КУП потенциально могут произвести революцию в области материаловедения и оказать значительное влияние на различные отрасли промышленности.

Тем не менее, КУП также создает некоторые проблемы при электроспиннинге, такие как его высокая вязкость, которая может повлиять на формирование стабильной струи, и необходимость высоких температур обработки. Однако, в данной работе представлены результаты по оптимизации процесса электроспиннинга с использованием КУП, что может служить

предпосылками к производству волокон с контролируемой морфологией и свойствами. Например, в данной работе был получен раствор из ПАН и КУП с целью снизить вязкость и улучшить способность раствора к формованию. ПАН является широко используемым полимером для электроспиннинга и имеет низкую вязкость, что делает его подходящей добавкой для волокон на основе КУП.

С целью создания предпосылок по практическому применению полученных волокон они были модифицированы различными добавками в виде наночастиц оксида никеля, нанопористых углей и наночастиц диоксида кремния. В результате наноструктурированные волокна могут быть эффективно использованы в качестве газочувствительных и сорбционных материалов. Создание новых типов газочувствительных и сорбционных материалов с низкой стоимостью и улучшенными характеристиками является актуальным направлением материаловедения и сенсорики.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является получение углеродных и наноструктурированных волокон на основе материалов из техногенных или растительных отходов и различных функциональных добавок для придания заданных физико-химических свойств модифицированным волокнам, и применение полученных наноструктурированных волокон для сорбции ионов металлов и в качестве газочувствительных материалов.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установить оптимальные условия синтеза углеродных пеков из каменноугольной смолы, а также отработать процесс получения углеродных волокон на основе физико-химических свойств и морфологии углеродных пеков;

- определить оптимальные условия процессов электроспиннинга, стабилизации, карбонизации для синтеза углеродных и наноструктурированных волокон;

- синтезировать наноструктурированные волокна с добавлением углеродного пека и наночастиц оксида никеля для применения их в качестве газочувствительного материала;

- синтезировать наноструктурированные волокна с добавлением материалов из отходов растительного сырья – активированного угля и диоксида кремния и определить их сорбционные характеристики относительно ионов металлов.

Методы исследования. При решении задач, необходимых для достижения поставленной цели, использовались современные и информативные методы физико-химического исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, Рамановская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия.

Основные положения, выносимые на защиту:

– формирование углеродного пека с удалением летучих компонентов достигается путем термической обработки каменноугольной смолы при 400 °С в течение часа в среде аргона, что обусловлено разрушением химических связей между молекулами смолы и образованием высокоупорядоченной формы углерода;

– углеродные волокна (содержание С \geq 92 %) синтезируются методом электроспиннинг при соотношении полиакрилонитрила и углеродного пека 70:30 по массе, что обусловлено использованием каменноугольного пека за счет его высокого содержания углерода в составе;

– чувствительность по отношению к ацетону равная 73 % достигается путем допирования углеродных волокон наночастицами оксида никеля со средним размером 48 нм, за счет чего увеличивается площадь поверхности для адсорбции газа и детектируемый газ вступает в химическую реакцию с наночастицами оксида никеля приводя к изменению электропроводности волокон;

– на основе нанопористых углей и наночастиц диоксида кремния, синтезированных из отходов растительного сырья, получают наноструктурированные волокна, имеющие степень сорбции не менее 88 % относительно ионов марганца II, что достигается за счет большой удельной поверхности используемых добавок.

Объект исследования – углеродные и наноструктурированные волокна, полученные на основе материалов из техногенных или растительных отходов и функциональных добавок в виде оксидов металлов.

Предмет исследований – физические и структурные свойства углеродных и композиционных волокон на основе техногенных или растительных отходов и функциональных добавок, а также их сорбционные и газочувствительные характеристики.

Новизна и важность полученных результатов. В работе были получены следующие результаты:

– усовершенствованы условия синтеза углеродного пека из каменноугольной смолы и условия получения углеродных и композиционных волокон;

– впервые синтезированы наноструктурированные волокна с добавлением углеродного пека и наночастиц оксида никеля, полученные методом жидкофазного горения для применения их в качестве газочувствительного материала;

– впервые синтезированы наноструктурированные волокна с добавлением продуктов, полученных из растительных отходов (активированный уголь или диоксид кремния) для применения в качестве сорбирующих материалов.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в том, что полученные научные результаты могут быть полезны для понимания процессов получения углеродных и композиционных волокон с добавлением различных функциональных добавок для широкого класса применения. В

работе установлены оптимальные условия термообработки каменноугольной смолы Шубаркольского месторождения для получения углеродных пеков. Исследованы условия получения наноструктурированных волокон на основе материалов из техногенных или растительных отходов посредством одностадийного электроспиннинга.

Практическая значимость. Полученные углеродные и композиционные волокна на основе техногенных и растительных отходов показали эффективность в качестве газочувствительного и сорбционного материала. Полученный композитный материал на основе полиакрилонитрильных волокон с добавками наночастиц магнетита может быть использован для защиты от сверхвысокочастотного излучения. Экспериментальные работы по синтезу углеродных и композиционных волокон могут быть внедрены в учебный процесс при написании лабораторных практикумов и методических рекомендаций.

Основные результаты исследования, полученные в и установленные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Установлены оптимальные условия обработки каменноугольной смолы для получения углеродных пеков. Установлено, что оптимальной температурой термической обработки для каменноугольной смолы является 400 °С в течение часа в среде аргона, так как при данной температуре удаляются все летучие компоненты, в том числе серосодержащие и формируются мезофазные центры. Были проведены исследования морфологических свойств углеродных пеков, полученных из каменноугольной смолы; установлено, что сравнительно лучшими морфологическими свойствами обладают образцы каменноугольного пека, полученные термической обработкой при температуре 400 °С;

2. Организован процесс электроспиннинга и определены оптимальные условия синтеза полимерных и углеродных волокон. Отработаны условия обработки волокон-предшественников, установлены оптимальные условия предварительного окисления исходных волокон и их дальнейшая карбонизация при получении углеродных волокон. Проведены физико-химические исследования и изучена морфология поверхности полученных углеродных волокон и композитов на их основе. На основе проведенных работ были экспериментально установлено, что наилучшее соотношение ПАН/КУП при получении углеродных волокон является 70:30 по массе, в результате чего образуются одномерные волокна со средним диаметром 248 нм и содержанием углерода не менее 92 % посредством одностадийного электроспиннинга.

3. Установлено, что углеродные волокна, допированные наночастицами оксида никеля со средним размером кристаллита 48 нм, полученные методом жидкофазного горения, проявляют чувствительность к ацетону равную 73 %. Анализ газочувствительности материала показал положительные результаты, в ходе которых отмечается химическая устойчивость и высокая чувствительность образца к газообразному ацетону.

4. Установлено, что на основании наноструктурированных активированных углей и диоксида кремния, полученных из отходов

растительного сырья возможно получение композиционных волокон, которые имеют степень сорбции не менее 88 % относительно ионов марганца (II).

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнялась в рамках проекта грантового финансирования ИРН АР09259842 «Получение углеродных волокон различного функционального назначения путем переработки каменноугольной смолы и нефтяного битума» финансируемого комитетом науки МОН РК (2021–2023 гг.).

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на различных международных, республиканских конференциях и симпозиумах:

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на **международных и зарубежных научных конференциях**: The 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, Astana, Kazakhstan, 2022; Carbon-2022, London, United Kingdom, 2022; 7th International conference on agriculture, animal science and rural development, Mus, Turkey, 2021; Combustion and Plasmochemistry. Physics and chemistry of carbon and nano energy materials, Almaty, Kazakhstan, 2021; El Ruha 9th International conference on social sciences, Sanliurfa, Turkey, 2021; Combustion and Plasmochemistry. Physics and chemistry of carbon and nano energy materials, Almaty, Kazakhstan, 2021; Международная научно-практическая конференция, Астана, Казахстан 2018.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации. Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования, проведении теоретических и экспериментальных исследований, обсуждении и обобщении полученных результатов, написании тезисов и статей. По результатам исследований опубликовано 7 тезисов конференций и симпозиумов, 5 статей в журналах, рекомендованных КОКСОН, 6 статей в журналах, индексируемых базой данных Scopus и (или) Web of Science. Получен патент на полезную модель №6867 Республики Казахстан, МПК D01D 5/10, C10C 3/16, D01F 9/22. Способ получения углеродных нановолокон / Мансуров З.А., Кайдар Б.Б., Смагулова Г.Т., Имаш А.А., Максумжанова Н.Р., Тилеуберди Е., Артыкбаева М.Т. – Оpubл. 18.02.2022; Бюлл. №7. Получен патент на полезную модель №7580 Республики Казахстан, МПК B05D 5/12, B82Y 40/00 Способ получения газочувствительных композиционных волокон / Мансуров З.А., Смагулова Г.Т., Кайдар Б.Б., Имаш Э.А., Таурбеков А.Т., Тасмурзаев Н.М., Амангелды Б.С. – Оpubл. 11.11.2022; Бюлл. №8. В большинстве статей Кайдар Б. является первым автором или автором-корреспондентом, таким образом внес основной вклад при подготовке всех указанных научных трудов.

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованных источников, содержащего 161 наименование. Общий объем диссертации составляет 104 страницы машинописного текста, включая 57 рисунка, 11 таблиц и 2 приложения.