УДК 678 + 661.872.22-13-12 + 66.086.4 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-68-76

Получение композиционных волокон на основе полиакрилонитрила с наночастицами магнетита

© 2021 г. З.А. Мансуров^{1,2}, Г.Т. Смагулова^{1,2}, Б.Б. Кайдар^{1,2}, А.Б. Лесбаев^{2,3}, А. Имаш²

¹ Казахский национальный университет (КазНУ) им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

² Институт проблем горения МОН РК, г. Алматы, Казахстан

³ Казахский национальный исследовательский технический университет (КазНИТУ) им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

Статья поступила в редакцию 16.07.21 г., доработана 16.09.21 г., подписана в печать 21.09.21 г.

Аннотация: Представлены результаты экспериментов по получению композиционных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) и магнетита. Для этого были синтезированы наночастицы магнетита методом химической конденсации из растворов хлорида железа (III) с концентрацией 0,32 моль/л и сульфата железа с концентрацией 0,2 моль/л путем постепенного добавления 25 %-ного водного раствора аммиака. Показано, что простым методом осаждения можно синтезировать однородные наночастицы магнетита Fe₃O₄ с размерами частиц 8-25 нм, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы магнетита были использованы затем для получения композиционных волокон ПАН/Fe₃O₄ путем добавления магнетита в 7 мас.%-ный раствор ПАН в диметилформамиде. Из суспензии ПАН/Fe₃O₄ в диметилформамиде методом электроспиннинга были получены волокна. По результатам сканирующей электронной микроскопии наночастицы магнетита равномерно распределены по поверхности волокон, при этом размер волокон составляет 288-658 нм. Сравнением волокон ПАН без добавления магнетита и ПАН/Fe₃O₄-волокон установлено, что добавление магнетита приводит к снижению диаметра волокон при одинаковых концентрациях полимера и условиях проведения процесса электроспиннинга. Согласно рентгенофазовому и элементному анализам волокон ПАН/Fe₃O₄, частицы магнетита в составе волокон не изменили свой химический состав и представляют собой однофазный магнетит в среде полимерной матрицы. Результаты проведенных исследований показывают возможность получения композиционных волокон на основе магнетита методом электроспиннинга. Полученные композиционные волокна могут представлять интерес для применения в различных практических областях науки и техники.

Ключевые слова: магнетит, полиакрилонитрил, электроспиннинг, композиционное волокно.

Мансуров З.А. – докт. хим. наук, проф. КазНУ им. аль-Фараби (050040, Респ. Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71), науч. рук-ль Института проблем горения Министерства образования и науки Респ. Казахстан (МОН РК) (050012, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай Батыра, 172). E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Смагулова Г.Т. – докт. Ph.D., ст. препод. КазНУ им. аль-Фараби, зав. лабораторией «Функциональные наноматериалы» Института проблем горения МОН PK. E-mail: smagulova.gaukhar@gmail.com.

Кайдар Б.Б. – Ph.D. докторант КазНУ им. аль-Фараби, науч. сотр. Института проблем горения МОН РК. E-mail: kaydar.bayan@gmail.com.

Лесбаев А.Б. – докт. Ph.D., ст. препод. КазНИТУ им. К.И. Сатпаева (050013, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22), вед. науч. сотр. Института проблем горения МОН РК. E-mail: i_dos_90@mail.ru.

Имаш А. – мл. науч. сотр. Института проблем горения МОН РК. E-mail: iimash.aigerim@gmail.com.

Для цитирования: *Мансуров З.А., Смагулова Г.Т., Кайдар Б.Б., Лесбаев А.Б., Имаш А.* Получение волокон на основе полиакрилонитрила с добавлением наночастиц магнетита. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. No. 4. C. 68–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-68-76.

Production of fibers based on polyacrylonitrile with magnetite nanoparticles

Z.A. Mansurov^{1,2}, G.T. Smagulova^{1,2}, B.B. Kaidar^{1,2}, A.B. Lesbayev^{2,3}, A. Imash²

¹ Al-Farabi Kazakh National University (KazNU), Almaty, Republ. Kazakhstan

² Institute of combustion problems Ministry of Education and Science (MES) of the Republic of Kazakhstan (RK), Almaty, Republ. Kazakhstan

³ Satbayev University, Almaty, Republ. Kazakhstan

Received 16.07.2021, revised 16.09.2021, accepted for publication 21.09.2021

Abstract: The paper presents the results of experiments on the production of composite fibers based on polyacrylonitrile (PAN) and magnetite. For this, magnetite nanoparticles were synthesized by the method of chemical condensation from iron (III) chloride solutions with a concentration of 0.32 mol/l and iron sulfate with a concentration of 0.2 mol/l by gradually adding a 25 % aqueous ammonia solution. It was shown that a simple deposition method can be used to synthesize homogeneous nanoparticles of Fe₃O₄ magnetite with a particle size of 8–25 nm. This is confirmed by the results of *X*-ray phase analysis and transmission electron microscopy. Magnetite nanoparticles were then used to obtain PAN/Fe₃O₄ composite fibers by adding magnetite in a 7 wt.% PAN solution in dimethylformamide. Fibers were obtained from the PAN/Fe₃O₄ suspension in dimethylformamide by electrospinning. Scanning electron microscopy showed that magnetite nanoparticles are uniformly distributed throughout the fiber surface, and the fiber size is 288–658 nm. The comparison of PAN fibers without the magnetite additive and PAN/Fe₃O₄ fibers showed that the addition of magnetite leads to a decrease in the fiber diameter at the same polymer concentrations and electrospinning conditions. XRD and elemental analysis of PAN/Fe₃O₄ fibers showed that magnetite in a polymer matrix. The results obtained in the studies showed the possibility of obtaining composite fibers based on magnetite by the electrospinning method. Resulting composite fibers may be useful in practical scientific and engineering applications.

Keywords: magnetite, polyacrylonitrile, electrospinning, composite fiber.

Mansurov Z.A. - Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Al-Farabi Kazakh National University (KazNU)

(050040, Republ. Kazakhstan, Almaty, Al-Farabi Ave., 71), scientific director of the Institute of combustion problems of MES RK (050012, Republ. Kazakhstan, Almaty, Bogenbay Batyr str., 172). E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Smagulova G.T. – Ph.D. (Nanomaterials), senior lecturer of the AI-Farabi KazNU, head of laboratory «Functional nanomaterials» of the Institute of combustion problems of MES RK. E-mail: smagulova.gaukhar@gmail.com.

Kaidar B.B. – Ph.D. student (Nanomaterials) of the AI-Farabi KazNU, researcher of the Institute of combustion problems of MES RK. E-mail: kaydar.bayan@gmail.com.

Lesbayev A.B. – Ph.D. (Mater. Sci.), senior lecturer of the Satbayev University (050013, Republ. Kazakhstan, Almaty, Satpaev str., 22), leading researcher of the Institute of combustion problems of MES RK. E-mail: i_dos_90@mail.ru.

Imash A. – junior researcher of the Institute of combustion problems of MES RK. E-mail: iimash.aigerim@gmail.com.

For citation: *Mansurov Z.A., Smagulova G.T., Kaidar B.B., Lesbayev A.B., Imash A.* Production of fibers based on polyacrylonitrile with magnetite nanoparticles. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2021. Vol. 15. No. 4. P. 68–76 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-68-76.

Введение

Магнитные свойства материалов применяются в различных областях науки и техники, включая акустические системы, бесконтактные датчики, электромашины, магнитные сепараторы, мобильные телефоны, фотоаппараты и др. Магнитные наноматериалы играют важную роль в наномедицине и привели к развитию новых методов магнитной диагностики — таких, как магниторезистивные и микрохолловские (µHall) биосенсоры, спектроскопия магнитных частиц и др. Магнитные наночастицы также используются в качестве контрастных агентов при магнитно-резонансной томографии и как индикаторные материалы при визуализации магнитных частиц [1].

Переход к наномасштабу привел к формированию нового направления в науке о магнитных материалах — магнитным наноматериалам. Состав, структура и свойства магнитных наноматериалов варьируются в широких пределах и зависят от исходных материалов, методов синтеза и практических задач, на решение которых они направлены. Наиболее часто магнитные наноматериалы синтезируют из Ni, Co и Fe. При этом среди магнитных наноматериалов соединения на основе Fe занимают лидирующее положение, в особенности магнетит Fe $_3O_4$.

Согласно классификации наноматериалов по геометрическим и структурным характеристикам, магнитные наноматериалы могут иметь 0D (zerodimensional, нульмерную) структуру — магнитные наночастицы и нанопорошки. В обзоре [2] рассмотрены методы синтеза магнитных наночастиц, из которых 90 % относятся к химическим методам; обсуждены вопросы модификации наночастиц органическими и неорганическими соединениями, полимерами и биоактивными молекулами; показаны методы иммобилизации протеинов с использованием магнитных наночастиц, преимущественно на основе Fe₃O₄. Существуют методики одновременного синтеза смеси оксидов Fe₃O₄ и Со₃О₄ в пламени [3]. Также на основе наночастиц магнетита создают структуры типа «ядрооболочка». В работе [4] показан синтез структур Fe_3O_4/SiO_2 и CoFe $_2O_4/SiO_2$ путем соосаждения или гидротермального синтеза Fe₃O₄ с дальнейшим покрытием их поверхности слоем диоксида кремния и функционализацией 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Снижение намагниченности насыщения магнитных сердечников достигается за счет формирования покрытия и функционализации [4]. Различные структуры типа «ядро-оболочка» на основе магнетита представлены также в обзоре [5]. Одно из интенсивно развивающихся направлений — получение магнитных жидкостей, а в последнее время — магнитных наножидкостей или нанофлюидов, в том числе и на основе наночастиц магнетита [6].

K 1D (one-dimensional, одномерным) структурам относят магнитные нановолокна, наностержни, нанотрубки и другие одномерные конфигурации. В работе [7] предложена методика получения ориентированных пористых волокон из магнетита (с выходом >96 %) гидротермальным методом в водном растворе лимонной кислоты с добавлением протеина. Полученные волокна магнетита имеют цилиндрическую форму с диаметром 120 нм и характеризуются пористой структурой с размером пор <5 нм и высокой удельной поверхностью(123 м²/г). Было изучено влияние условий синтеза на структуру получаемых волокон. Показана возможность применения магнитных волокон в качестве эффективного адсорбента для удаления некоторых токсичных химических веществ на примере Cr(VI) (анионов), Hg(II) (катионов) и полихлорированного бифенила (неполярные молекулы).

Помимо получения волокон из чистого магнетита, много исследований посвящено получению нановолокон на основе магнетита. В работе [8] представлены результаты синтеза ПАН/Fe₃O₄ магнитных нановолокон методом электроспиннинга. Авторами были синтезированы наночастицы Fe_3O_4 со средним диаметром около 8 нм. Для изучения влияния концентрации полиакрилонитрила (ПАН) на диаметр и морфологию ПАН/ Fe₃O₄-нановолокон были использованы три концентрации ПАН (от 8 до 14 мас.%). На поверхности волокон образуются сферические наночастицы, при этом количество сфер постепенно уменьшается с увеличением доли ПАН. Когда содержание ПАН превышало 14 мас.%, в продуктах не наблюдалось формирование сферических частиц. Также было рассмотрено влияние добавки LiCl в раствор ПАН на структуру получаемых волокон.

В работе [9] представлены результаты синтеза волокон ПАН/магнетит методом электроспиннинга из 14 %-ного раствора ПАН в диметилсульфоксиде при массовом соотношении ПАН : магнетит, равном 1,0: 1,8 и диаметре наночастиц магнетита 50-100 нм. В результате были получены волокна со средним диаметром 100 ± 45 нм. В их структуре наблюдалось большое количество глобулярных структур. Авторы исследовали магнитные свойства ПАН/магнетит-волокон после электроспиннинга, стабилизации и карбонизации при температурах 500 и 800 °С. Показано, что их магнитные свойства (петля гистерезиса, коэрцитивное поле) изменяются, что, возможно, объясняется изменением расстояния между отдельными частицами после стабилизации и карбонизации и, как следствие, усилением влияния частиц друг на друга. Различные добавки в состав ПАН-волокон оказывают влияние на структуру на стадии формирования, а также на процессы дальнейшей обработки. В работе [10] исследовали влияние добавок наночастиц Fe/FeO в количестве 1—10 мас.% на структуру ПАН-волокон после электроспиннинга и в процессах стабилизации и карбонизации. Большое внимание авторы уделили изучению процесса карбонизации. Показано влияние температуры, скорости нагрева, времени выдержки и скорости охлаждения в процессе карбонизации на структуру конечных углеродных волокон из ПАН и Fe/FeO.

Важной задачей является получение ориентированных, или упорядоченных, магнитных волокон. Так, в работе [11] сообщается о получении частично ориентированных магнитных нановолокон ПАН/магнетит на частично проводящих подложках из полипропилена и медной ленты. Помимо классического электроспиннинга развивается и новое направление — пузырьковый электроспиннинг (bubble electrospinning), некоторые особенности и примеры реализации которого представлены в работе [12].

Активно изучаются 2D (two-dimensional, двумерные) структуры — нанопленки, нанопокрытия, нанолисты и др. В работе [13] были получены гибридные пленки на основе сизалевой целлюлозы и наночастиц магнетита. Для предотвращения агломерации наночастицы магнетита сферической формы со средним диаметром 5,1 \pm 0,5 нм были покрыты олеиновой кислотой и олеиламином. Были определены прочностные характеристики, модуль упругости и намагниченность пленок. Влияние наночастиц магнетита на формирование магнитной пленки полистирол-блок-поли(N-изопропилакриламид)/магнетит подробно рассмотрено в работе [14]. Пленки были получены методом спрей-покрытия (spray coating). Показано что на начальной стадии напыления пленка, содержащая 2 мас.% магнетита, демонстрирует более быстрый процесс формирования полного покрытия по сравнению с эталоном. Полученные пленки проявляют суперпарамагнитные свойства, что делает возможным их применение в магнитных датчиках или для хранения информации.

K 3D (three-dimensional, трехмерным) структурам можно отнести новое достижение в области аэрогелей — магнитный оксидно-керамический аэрогель [15]. Он характеризуется сверхнизкой плотностью 55 мг/мл и содержит до 98,7 % воздуха. Приведено подробное описание механизма формирования аэрогеля, рассмотрены суперпарамагнитные и другие свойства материала. В статье [16] показано получение магитных аэрогелей на основе наночастиц магнетита с помощью сублимационной сушки эмульсионных гелей «Janus» на основе оливкового и силиконового масел, содержащих желатин и карбоксиметилцеллюлозу натрия. Полученные аэрогели актуальны для интеллектуальных суперконденсаторов, биосенсоров, сорбции и отделения разливов нефти. Морфология конечной структуры исследовалась в зависимости от исходных составов. В работе [17] представлены результаты мессбауэровских исследований магнитных полимерных нанокомпозитов на основе магнетита и поливинилового спирта. Для этого был проведен синтез полимерного нанокомпозита на основе Fe_3O_4 и поливинилового спирта (ПВС) методом химического соосаждения из $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (2 : 1). Количество чистого железа в смеси варьировали от 30 до 60 мас.%. Показано, что нанокомпозит на основе магнетита и ПВС представляет собой отдельные фазы: магнитной составляющей, близкой к стехиометрическому составу магнетита, суперпарамагнитной нестехиометрической составляющей и промежуточной слабомагнитной суперпозиционной составляющей.

Магнетит и композиты на его основе нашли свое применение или перспективны для ряда практических приложений. В частности, в работе [18] были исследованы экранирующие свойства бетона с добавками наночастиц магнетита, которые показали лучшую защиту от микроволнового излучения в диапазоне частот от 0,7 до 13 ГГц. Максимальная эффективность подавления электромагнитных помех равна 19,9 дБ на частоте 1,5 ГГц при толщине 10 мм и содержании магнетита в бетоне 0,5 мас.%.

Цель данной работы — синтез композиционных волокон с магнитными свойствами. Для ее достижения были поставлены задачи по синтезу наночастиц магнетита и получению композиционных волокон на основе ПАН с добавками наночастиц магнетита. Новизна и практическая значимость работы состоит в отработке метода химической конденсации для синтеза наночастиц с небольшим разбросом по диаметру и получении нановолокон из ПАН с равномерным распределением наночастиц магнетита по поверхности волокна методом электроспиннинга.

Методика исследований

Материалы и оборудование

Для синтеза композиционных волокон на основе полиакрилонитрила и магнетита были использованы следующие материалы и оборудование: полиакрилонитрил (ПАН, молекулярная масса 150 000 г/моль, DFL Minmet Refractories Corp.); диметилформамид (ДМФ, (CH₃)₂NC(O)H, 99,9 %, XЧ); гексагидрат хлорида железа (III) (FeCl₃·6H₂O); гексагидрат сульфата железа (FeSO₄·7H₂O); 25 %-ный водный раствор аммиака (NH₄OH·H₂O); магнитная мешалка (ISOLAB); ультразвуковая ванна (Град Технолоджи).

Метод получения наночастиц магнетита Fe₃O₄ и композиционных волокон Синтез наночастиц магнетита Fe₃O₄

Наночастицы магнетита Fe_3O_4 были синтезированы методом химической конденсации согласно ранее проведенным работам [19]. Для этого были приготовлены: водный раствор хлорида железа (III) с концентрацией 0,32 моль/л и сульфата железа с концентрацией 0,2 моль/л. Водные растворы солей железа, каждый объемом 325 мл, заливали в термостойкую колбу, перемешивали с помощью обогреваемой магнитной мешалки и постепенно добавляли 200 мл 25 %-ного водного раствора аммиака со скоростью 1 капля/с. Температура водного раствора солей железа поддерживалась на уровне 50 °C. Химическая реакция образования наночастиц магнетита выглядит следующим образом:

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O + 2FeCl_3 \cdot 6H_2O + 8NH_3 \cdot H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow Fe_3O_4 \downarrow + 6NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + 23H_2O.$$

Наночастицы магнетита извлекались из раствора с помощью постоянного магнита, несколько раз промывали водой до нейтральной реакции, а затем сушили при нормальных условиях.

Подготовка раствора ПАН/Fe₃O₄ и получение композиционных волокон

В качестве основного волокнообразующего полимера использовался полиакрилонитрил. Для этого смешивали ПАН и диметилформамид в соотношении 7 : 93 (мас.) с дальнейшей гомогенизацией в течение 2 ч на магнитной мешалке при скорости перемешивания 100 об/мин и температуре 70 °С. После того как раствор полностью гомогенизировался, смешивали приготовленный раствор ПАН с небольшими порциями магнетита в соотношении 20 : 1 (мас.). Суспензию помещали в ультразвуковую ванну на 1 ч при температуре 30 °С для равномерного распределения наночастиц магнетита в полимерном растворе.

Для получения композиционных ПАН/Fe₃O₄волокон был использован метод электроспиннинга — принципиальная схема установки представлена на рис. 1 [20].

Полученным раствором ПАН/ Fe_3O_4 заполняли медицинский шприц объемом 5 мл. Процесс электроспиннинга проводили при температуре окружающей среды 20—30 °C и влажности 30—50 %, на-



Рис. 1. Общая схема установки электроспиннинга *I* – шприц, *2* – мотор, *3* – контроллер скорости движения мотора, *4* – барабанный коллектор, *5* – высоковольтный источник питания, *6* – игла

Fig. 1. General diagram of electrospinning unit 1 - syringe, 2 - motor, 3 - motor speed controller, 4 - drum header, 5 - high-voltage power supply, 6 - needle

пряжение составляло 12—15 кВ, скорость подачи — 1,0 мл/ч, ток подачи — 20 мА, радиус коллектора — 23 см, расстояние между иглой и коллектором составляло 12—15 см, поверхность коллектора для осаждения нановолокон была покрыта алюминиевой фольгой.

Аналитические методы исследования наночастиц магнетита Fe₃O₄ и композиционных волокон

Наночастицы Fe_3O_4 были исследованы на дифрактометре «MiniFlex300/600» (Rigaku Corp., Япония) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-1011 (JEOL, Япония). Композиционные волокна ПАН/Fe₃O₄ были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «ДРОН-4М» (НПО «Буревестник», г. С.-Петербург) и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Quanta 200i 3D» (FEI Company, США) со встроенной системой энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Результаты и их обсуждение

Наночастицы магнетита были исследованы методами РФА и ПЭМ. На рис. 2 представлено ПЭМ-изображение магнетита, синтезированного методом химического осаждения. Полученные наночастицы магнетита характеризуются небольшим разбросом по диаметру, лежащим в диапазоне 8—25 нм. Также на изображении наблюдаются частицы с размерами 50 нм и более, однако авторы считают, что данные размерности обусловлены наложением частиц друг на друга. Рентгенограмма наночастиц магнетита, представленная на рис. 3, содержит 9 дифракционных пиков при углах 2 θ = = 18,5; 30,1; 35,5; 43,2; 53,6; 57,1; 62,7; 71,3 и 74,2 град, что соответствует кристаллическим плоскостям фазы магнетита (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (6,2,0) и (5,3,3) соответственно [21]. Согласно уравнению Шеррера, средний размер частиц $t = \lambda/$



Рис. 2. ПЭМ-изображение наночастиц магнетита **Fig. 2.** TEM image of magnetite nanoparticles



Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма наночастиц магнетита

Fig. 3. XRD pattern of magnetite nanoparticles

(β соѕ θ) может быть оценен по длине волны рентгеновского излучения Си K_{α} (λ), углу Брэгга (θ) и полной ширине пика на полувысоте (β) в радианах. Размер синтезированных частиц магнетита с использованием уравнение Шеррера составляет 10,4 нм, что не противоречит данным изображения ПЭМ.

Для изучения структуры и морфологии полученные волокна ПАН/Fe₃O₄ были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и ЭДС-анализа. Для сравнения также были изучены ПАН-волокна, полученные при тех же концентрациях полимера и условиях проведения процесса электроспиннинга, но без магнетита. На рис. 4, *а* представлен СЭМ-снимок ПАН-волокон без магнетита, а на рис. 4, *б* – ПАН/Fe₃O₄-волокна.



Рис. 4. СЭМ-изображение волокон из чистого ПАН (*a*) и волокон ПАН/Fe₃O₄ (*б*)

Fig. 4. SEM image of pure PAN fibers (*a*) and PAN/Fe₃O₄ fibers ($\boldsymbol{\delta}$)

Powder Metallurgy and Functional Coatings • 2021 • Vol. 15 • № 4

Полимерные волокна, синтезированные без добавления наночастиц магнетита, имеют гладкую поверхность без поверхностных дефектов, открытой пористости и кластерных соединений. Сравнение волокон ПАН и ПАН/Fe₃O₄ показывает, что наличие магнетита в составе раствора приводит к снижению диаметра волокон, образующихся в результате электроспиннинга: для ПАН-волокон $d = 0.75 \div 1.44$ мкм, для ПАН/Fe₃O₄-волокон d == 288÷658 нм. Подобное уменьшение диаметра волокна при добавлении магнетита наблюдалось авторами работы [22], которые получили нановолокна на основе поливинилового спирта и магнетита методом электроспиннинга. Авторами [22] экспериментально установлено, что повышение содержания магнетита в составе исходного раствора от 0,075 до 0,175 г приводит к снижению диаметра волокна от 186,5 до 131,4 нм и росту намагниченности насыщения и остаточной намагниченности.

На полученных СЭМ-снимках (см. рис. 4, *б*) наблюдается равномерное распределение наночастиц магнетита по всей поверхности волокна.

На рис. 5 представлены результаты элементного анализа композиционных волокон. Отмечается высокое содержание углерода (65,95 мас.%) и небольшое количество железа (9,33 мас.%), а также присутствуют азот (17,49 мас.%) и кислород (7,23 мас.%).

Чтобы выявить возможное взаимодействие



Рис. 5. Энергодисперсионный спектр и элементный состав композиционных волокон ПАН/Fe₃O₄

Fig. 5. Energy-dispersive spectrum and elemental composition of PAN/Fe_3O_4 composite fibers



Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма волокон $\Pi AH/Fe_3O_4$

Fig. 6. XRD pattern of PAN/Fe_3O_4 fibers

между ПАН-полимером и наночастицами магнетита в процессе приготовления растворов и/или в ходе электроспиннинга волокон, ПАН/Fe₃O₄-волокна были исследованы с помощью рентгенофазового анализа.

Согласно результатам РФА (рис. 6) установлено, что частицы магнетита в составе волокон на основе ПАН не претерпели каких-либо химических превращений, сохранили свою исходную химическую формулу Fe₃O₄ и кристаллическую структуру и представляют собой однофазный магнетит в среде полимерной матрицы.

Следует отметить, что на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие кристаллитам кремния, так как при проведении анализа образец крепился к подложке из монокристаллического кремния.

Выполнены исследования по синтезу композиционных волокон из полиакрилонитрила с добавлением наночастиц магнетита, полученных методом химической конденсации. Для формования нановолокон был применен метод электроспиннинга из раствора ПАН в диметилформамиде с добавлением наночастиц магнетита. Полученные волокна имеют перспективу практического использования для таких приложений, как: фотовольтаика и фотонное зондирование; поглощение микроволнового и другого излучения; очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей; доставка лекарственных средств в биотехнологии и биомедицине, выращивание клеток и тканевая инженерия; создание магнитных сенсоров и др. [23, 24]. В зависимости от области практического применения композиционные волокна должны иметь заданные характеристики диаметров наночастиц магнетита и волокон, распределения частиц магнетита по поверхности и/или структуре волокна, пористости и др.

Заключение

Данное исследование описывает результаты экспериментов по синтезу наночастиц магнетита методом химической конденсации. Их размеры составляют 8-25 нм, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы магнетита были использованы для создания композиционных волокон ПАН/Fe₃O₄ путем добавления магнетита в раствор ПАН с получением однородной суспензии. Из суспензии ПАН/Fe₃O₄ в диметилформамиде методом электроспиннинга были получены волокна. Методом СЭМ показано, что наночастицы магнетита равномерно распределены по структуре волокон, размер которых составляет 288-658 нм. Сравнением волокон ПАН без магнетита и ПАН/Fe₃O₄-волокон установлено, что добавление магнетита приводит к снижению диаметра волокон при одинаковых концентрациях полимера и условиях проведения процесса электроспиннинга. Полученные композиционных волокна ПАН/Fe₃O₄ могут найти применение для ряда практических приложений, включая сенсоры, магнитные материалы, электронику и др.

Работа выполнена в рамках гранта ПЦФ OR11465430 по теме «Разработка новых композиционно-конструкционных материалов для развития инновационной индустрии Республики Казахстан» по подпрограмме «Разработка технологии получения углеродных волокон и их применение в качестве сенсоров и углепластиков».

Acknowledgments: The research was conducted as part of the grant OR11465430 under the special-purpose funding program on the topic «Development of New Structural Composites to Develop the Innovation Industry of the Republic of Kazakhstan» under the subprogram «Development of Carbon Fiber Production Technology and Carbon Fiber Application as Sensors and Carbon Fiber Reinforced Plastics».

Литература/References

- Wu K., Su D., Liu J., Saha R., Wang J.-P. Magnetic nanoparticles in nanomedicine: A review of recent advances. *Nanotechnology*. 2019. Vol. 30 (50). Paper 502003. DOI: 10.1088/1361-6528/ab4241.
- 2. *Mylkie K., Nowak P., Rybczynski P., Ziegler-Borowska M.* Polymer-coated magnetite nanoparticles for protein im-

mobilization. *Materials*. 2021. Vol. 14 (2). Paper 248. DOI: 10.3390/ma14020248.

- Mikhailov Yu.M., Aleshin V.V., Zhemchugova L.V., Kovalev D.Yu. Transformations of iron (III) precursors in a wave of flameless RDX combustion. *Int. J. SHS*. 2018. Vol. 27. P. 162–166. DOI: 10.3103/S106138621803007X.
- Arévalo-Cid P, Isasi J., Martín-Hernández F. Comparative study of core—shell nanostructures based on amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ and CoFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites. J. Alloys Compd. 2018. Vol. 766. No. 25. P. 609–618. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.246.
- Katz E. Synthesis, properties and applications of magnetic nanoparticles and nanowires — a brief introduction. Magnetochemistry. 2019. Vol. 5 (4). Paper 61. DOI: 10.3390/ magnetochemistry5040061.
- Evdokimov S.I., Pan'shin A.M., Kanashvili M.Zh. Magnetic fluid: new technology. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 2. P. 78–81. DOI: 10.3103/S1067821208020028.
- Han Ch., Cai W., Tang W., Wang G., Liang Ch. Protein assisted hydrothermal synthesis of ultrafine magnetite nanoparticle built-porous oriented fibers and their structurally enhanced adsorption to toxic chemicals in solution. J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. No. 30. P. 11188–11196. DOI: 10.1039/C1JM11048A.
- Wang B., Sun Y., Wang H. Preparation and properties of electrospun PAN/Fe₃O₄ magnetic nanofibers. J. Appl. Polymer Sci. 2010. Vol. 115. P. 1781–1786. DOI 10.1002/ app.31288.
- Fokin N., Grothe T., Mamun A., Trabelsi M., Klöcker M., Sabantina L., Döpke Ch., Blachowicz T., Hütten A., Ehrmann A. Magnetic properties of electrospun magnetic nanofiber mats after stabilization and carbonization. *Materials*. 2020. Vol. 13 (7). Paper 1552. DOI: 10.3390/ ma13071552.
- Zhu J., Wei S., Rutman D., Haldolaarachchige N., Young D.P., Guo Zh. Magnetic polyacrylonitrile—Fe/FeO nanocomposite fibers — electrospinning, stabilization and carbonization. Polymer. 2011. Vol. 52. P. 2947–2955. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.04.034.
- Storck J.L., Grothe T., Mamun A., Sabantina L., Klöcker M., Blachowicz T., Ehrmann A. Orientation of electrospun magnetic nanofibers near conductive areas. *Materials*. 2020. Vol. 13 (1). Paper 47. DOI:10.3390/ma13010047.
- Liu G.-L., Zhang Y.-M., Tian D., Zhou B.-Z., Lu Zh.-Q., Wang Ch.-X. Last patents on bubble electrospinning. Recent Pat. Nanotechnol. 2020. Vol. 14. Iss. 1. P. 5–9. DOI: 10.2174/1872210513666191107123446.
- Furlan D.M., Morgado D.L., Oliveira J.A., Faceto A.D., Moraes D.A., Varanda L.C., Frollini E. Sisal cellulose and magnetite nanoparticles: formation and properties of magnetic hybrid films. J. Mater. Res. Technol.

2019. Vol. 8. No. 2. P. 2170–217. DOI: 10.1016/j.jmrt. 2019.02.005.

- 14. Xia S., Song L., Hohn N., Wang K., Grott S., Opel M., Schwartzkopf M., Roth S.V., Müller-Buschbaum P. Spraycoating magnetic thin hybrid films of PS—b—PNIPAM and magnetite nanoparticles. Adv. Funct. Mater. 2019. Paper 1808427. DOI: 10.1002/adfm.201808427.
- Ganonyan N., He J., Temkin A., Felner I., Gvish R., Avnir D. Ultralight monolithic magnetite aerogel. Appl. Mater. Today. 2021. Vol. 22. Paper 100955. DOI: 10.1016/j. apmt.2021.100955.
- Raju R.R., Liebig F., Klemke B., Koetz J. Ultralight magnetic aerogels from Janus emulsions. RSC Adv. 2020 Vol. 10. No. 13. P. 7492–7499. DOI: 10.1039/c9ra10247g.
- Костишин В.Г., Остафийчук Б.К., Мокляк В.В., Нуриев А.В. Мессбауэровские исследования магнитных полимерных нанокомпозитов на основе магнетита и поливинилового спирта. Матер. электрон. техники. 2013. No. 4. C. 22—29. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-4-22-29.

Kostishin V.G., Ostafiichuk B.K., Moklyak V.V., Nuriev A.V. Messbauer studies of magnetic polymer nanocomposites based on magnetite and polyvinyl alcohol. *Materialy elektronnoi tekhniki*. 2013. No. 4. P. 22–29 (In Russ.).

18. Lesbayev A.B., Elouadi B., Borbotko T.V., Manakov S.M., Smagulova G.T., Boiprav O.V., Prikhodko N.G. Influence of magnetite nanoparticles on mechanical and shielding properties of concrete. *Euras. Chem.-Technol. J.* 2017. Vol. 19. P. 223–229. DOI: 10.18321/ectj666.

- Lesbayev A.B., Elouadi B., Lesbayev B.T., Manakov S.M., Smagulova G.T., Prikhodko N.G. Obtaining of magnetic polymeric fibers with additives of magnetite nanoparticle. Proc. Manufact. 2017. Vol. 12. P. 28–32. DOI: 10.1016/j. promfg.2017.08.005.
- Mansurov Z.A. Recent achievements and future challenges in nanoscience and nanotechnology. *Euras. Chem.*-*Technol. J.* 2020. Vol. 22. P. 241–253. DOI: 10.18321/ ectj994.
- 21. JCPDS Card 03-065-3107. International Centre for Diffraction Data: PA, USA, Newtown Square.
- Taufiq A., Jannah M.A., Hidayat A., Hidayat N., Mufti N., Susanto M., Susanto H. Structural and magnetic behaviors of magnetite/polyvinyl alcohol composite nanofibers. Mater. Sci. Eng. 2019. Vol. 515. Paper 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/515/1/012081.
- Gan Y.X., Yu Ch., Panahi N., Gan J.B., Cheng W. Processing iron oxide nanoparticle-loaded composite carbon fiber and the photosensitivity characterization. *Fibers*. 2019. Vol. 7 (3). Paper 25. DOI: 10.3390/fib7030025.
- Blachowicz T., Ehrmann A. Most recent developments in electrospun magnetic nanofibers: A review. J. Eng. Fibers and Fabrics. 2020. Vol. 15. P. 1–14. DOI: 10.1177/1558925019900843.