

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Т.Х. Тенчурун, аспирант, *А.К. Будыка, ученый секретарь, В.А. Рыкунов,
научный сотрудник, А. Д. Шепелев, заведующий лабораторией,

В.Р. Дуфлот, заведующий лабораторией,

ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова, *РОСАТОМ

e-mail: tenchurin.timur@mail.ru

В статье рассматривается влияние молекулярной массы полиакрилонитрила на диаметр и механические свойства полученных волокон и волокнистых материалов. Исследованы полимеры с молекулярной массой от 280 000 до 700 000. Получены волокна с диаметром от 200–1100 нм.

In the article influence of the molecular weight of polyacrylonitrile on electrospinning process and also on the diameter and mechanical properties of the obtained fibers and fiber materials are considered. Polymers with molecular weight from 280 000 to 700 000 were investigated. Fibers with a diameter from 200 to 1100 nm were obtained.

Ключевые слова: электроформование, полиакрилонитрил, молекулярная масса, механические свойства, нановолокна.

Key words: electrospinning, polyacrylonitrile, molecular weight, mechanical properties, nanofibers.

Процесс электроформования волокон (электроспиннинг) является одной из бурно развивающихся в последние десятилетия технологий получения нетканых микро – и нановолокнистых материалов. Технология, применяемая в России, была разработана независимо от зарубежных работ советскими исследователями в конце 30 годов. Она основана на использовании растворов полимеров (хлорированный поливинилхлорид, диацетат целлюлозы, поликарбонат, полиакрилонитрил, полисульфон и др.) в органических растворителях (дихлорэтан, этилацетат, диметилформамид, циклогексанон и др.) [1].

Получаемые данным методом волокнистые материалы из полиакрилонитрила (ПАН) используются для эффективной очистки газовых сред от аэрозолей с размером частиц от 0.4 мкм до 20 нм [2–4], при создании композиционных материалов [5, 6] и в других наукоемких областях [7, 8].

Следует отметить, что исследованию процесса формирования волокнистых материалов из полиакрилонитрила (ПАН) в электрическом поле посвящено достаточно большое количество публикаций. К основополагающим публикациям относятся [9–11]. Однако практически во всех работах, касающихся этого процесса, отсутствуют сведения о влиянии на процесс формирования волокон молекулярной массы (ММ) ПАН и его молекулярных характеристик. В работах, как правило, приводятся только значения ММ использованных полимеров и не рассмотрено влияние макромолекулярного фактора на процесс получения волокнистого материала и на его свойства. Целью настоящей работы является изучение влияния молекулярной массы ПАН на процесс формирования волокон в электрическом поле и свойства получаемых волокнистых материалов.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования

Опытные образцы исходного полимера (полиакрилонитрила) синтезированы методом радиационной эмульсионной полимеризации в НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Средневесовая молекулярная масса образцов составляла: 280 000, 400 000, 580 000 и 700 000. Образцы характеризовались следующими значениями полидисперсности и характеристической вязкости:

$$M_w/M_n = 2.1; 2.5; 3.3; 2.8$$

$$[\eta] = 1.4; 3.3; 3.8; 5.8 \text{ дЛ/г.}$$

Кроме этого, в работе изучен сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и итаконовой кислотой с молекулярной массой 580 000, а также промышленный образец ПАН российского производства с $M_n = 370\,000$ и $M_w/M_n = 2.4$, $[\eta] = 2.7 \text{ дЛ/г.}$

Для приготовления прядильных растворов этих полимеров использовали диметилформамид (ДМФА), марки «ХЧ». Все полимеры, помимо ДМФА, растворимы в диметилацетамиде и диметилсульфоксиде, но для процесса электроформования ДМФА является наиболее предпочтительным.

Реологические характеристики полимерных растворов исследовали на вискозиметре Хеплера (Thermo Haake, type 002-7580) и реотесте «Rheotest 2.1» MLW. Электропроводность растворов измерялась на кондуктометре Эксперт-002. Механические характеристики экспериментальных материалов исследовались на разрывной машине Инстрон-2000.

Экспериментальные образцы волокнистых материалов получали на электрокапиллярной лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Процесс электроформования волокнистого нетканого материала протекает следующим

образом: на полимерный раствор, находящийся в ячейке 2, подается высокое напряжение от источника 1. Через капилляр 3 раствор вытекает в межэлектродное пространство, где под действием электростатического поля происходит формирование жидкой струи, ее вытягивание, сушка и осаждение получаемых волокон на осадительном электроде 4. На этом электроде, который выполнен в виде вращающегося металлического цилиндра диаметром 24 см, происходит формирование нетканого волокнистого материала. Скорость вытекания полимерного раствора, а, следовательно, и производительность процесса, регулируется диаметром капилляра и давлением сжатого воздуха над поверхностью полимерного раствора. Во всех экспериментах использовались капилляры с внутренним диаметром 0.6 мм.

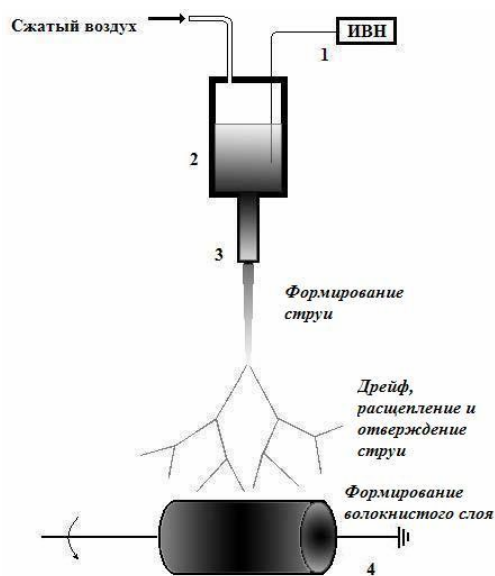


Рис. 1. Схема электрокапиллярной установки. 1 – высоковольтный источник (Spellman SL10), 2 – ячейка с полимерным раствором, 3 – тонкостенный металлический капилляр, 4 – осадительный металлический заземленный электрод.

При проведении исследований процесса электроформования учитывались только устойчивые во времени режимы, позволяющие получать непроклеенные волокнистые образцы.

Конструкция электрокапиллярной установки позволяет изменять межэлектродное расстояние от 15 до 50 см.

Диаметры волокон определяли путем обработки микрофотографий, полученных на сканирующем ЭМ Hitachi TM-1000, с помощью программы «Score photo».

2. Обсуждение результатов

2.1 Реология прядильных растворов

Технологические режимы процесса электроформования волокон в значительной степени

определяются реологическими свойствами полимерных растворов. Влияние молекулярно-массовых характеристик полимера определяет все стадии процесса электроформования – от приготовления прядильных растворов, формирования жидкой струи и ее вытяжки до испарения растворителя с поверхности волокна и образования волокнистого слоя.

Важнейшим параметром раствора является его начальная или наибольшая ньютоновская вязкость, определяющая энергетические потери на преодоление сил внутреннего трения в жидкой струе и, соответственно, влияющая на ее деформацию. Для полимерных систем коэффициент вязкости η при больших скоростях деформации и напряжениях сдвига, как правило, уменьшается, то есть наблюдается аномалия вязкости. Это явление зависит от гибкости цепи полимера, молекулярной массы макромолекулы и молекулярно-массового распределения, межмолекулярного взаимодействия и концентрации раствора [12].

На рис. 2 приведена зависимость наибольшей ньютоновской вязкости (отвечающая предельно малому напряжению сдвига) растворов ПАН в ДМФА от концентрации в ДМФА.

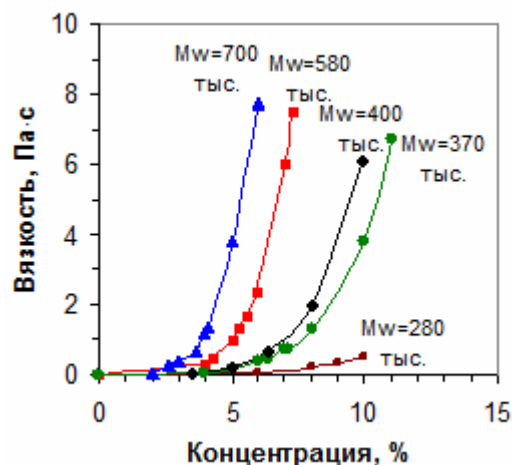


Рис. 2. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов ПАН в ДМФА от концентрации и молекулярной массы полимера.

Из результатов, приведенных на рис. 2, следует, что для растворов одинаковой концентрации с повышением молекулярной массы ПАН, вследствие образования более плотной флуктуационной сетки полимера в растворе увеличивается наибольшая ньютоновская вязкость.

Результаты исследования вязкости полимерных растворов при различных напряжениях и скоростях сдвига приведены на рис. 3. Из полученных результатов видно, что увеличение ММ приводит к увеличению аномалии. Этого эффекта можно было ожидать, учитывая высокую молекулярную массу и относительно широкое молекулярно-массовое распределение образцов полимера, использованных в экспериментах [12].

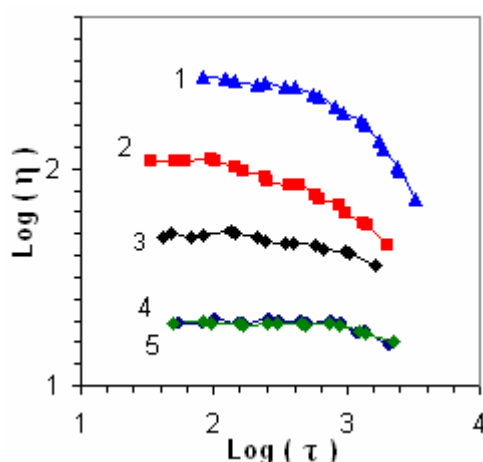


Рис. 3. Зависимость вязкости прядильных растворов ПАН в ДМФА от напряжения сдвига и молекулярной массы полимера:

- 1 – $M_w=700\ 000$, концентрация раствора 6%
- 2 – $M_w=580\ 000$, концентрация раствора 6%
- 3 – $M_w=400\ 000$, концентрация раствора 7.5%
- 4 – $M_w=370\ 000$, концентрация раствора 7%
- 5 – $M_w=280\ 000$, концентрация раствора 10%

2.2. Зависимость диаметра ПАН-волокна от основных параметров процесса электроформования

Основными параметрами, влияющими на процесс электроформования и, в частности, на диаметр получаемых волокон, являются: объемный расход, вязкость и электропроводность полимерного раствора, величина подаваемого напряжения и молекулярные характеристики используемого полимера [1]. Заметное влияние оказывает и величина межэлектродного расстояния, от величины которого зависит плотность

упаковки получаемого материала, что связано с временем дрейфа волокон до осаждения на приемном электроде, то есть с продолжительностью времени сушки. Однако межэлектродное расстояние не оказывает заметного влияния на диаметр формируемых волокон.

Исследование зависимости диаметра ПАН-волокна от напряженности электростатического поля и других параметров приведено в ряде работ. Эти результаты крайне противоречивы. Так, по одним данным [13–16] с увеличением напряженности электростатического поля диаметр волокон увеличивается, по другим данным [17–19] увеличение напряженности электростатического поля приводит к уменьшению диаметра волокна, а по некоторым данным диаметр волокон незначительно зависит от напряженности электростатического поля [20–22] или эта зависимость имеет экстремум [24].

Расхождения в данных, полученные авторами приведенных работ, можно объяснить не только различными экспериментальными условиями, но и тем, что диаметр волокон зависит от многих взаимосвязанных факторов, таких как отношение между расходом прядильного раствора и напряженностью электрического поля, вязкостью прядильного раствора и его электропроводностью, структуры полимера и его макромолекулярных свойств. Однако, работы проведенные в НИФХИ им. Л.Я. Карпова [1], показывают, что диаметр волокон, полученных методом электроформования, возрастает с увеличением вязкости и объемного расхода прядильного раствора и уменьшается с ростом прикладываемого напряжения.

Таблица 1. Зависимость среднего диаметра волокна от параметров процесса электроформования и молекулярной массы.

M_w , г/моль	Вязкость растворов, Па·с	Объемный расход, см ³ /мин	Электропро- водность, мкСм/см	Напря- жение, кВ	Расстояние между электро- дами, см	Средний диаметр волокна, нм
280 000	0.091-0.47	0.015-0.07	18	15-30	20-25	200-430
370 000	0.28-8.0	0.004-0.042	8.5	17-31	20-25	300-860
400 000	1.3-2.5	0.013-0.045	7.5	17-37	20-25	350-810
580 000	1.3-2.5	0.013-0.045	44	20-32	20-31	430-690
700 000	0.085 - 2.3	0.013-0.039	24	15-32	20-47	310-1110

Учитывая, что в данной работе в качестве растворителя используется высококипящий растворитель ДМФА ($t_{кип}=153^{\circ}\text{C}$), не следовало ожидать большого диапазона диаметров получаемых волокон. Полученные результаты, приведенные в табл. 1, подтверждают это.

Микрофотографии полученных волокнистых структур приведены на рис. 4.

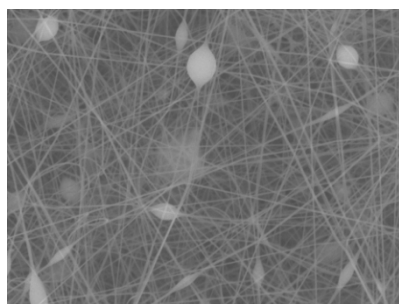
Полученные изображения поверхности волокнистых материалов показывают, что с увеличением ММ используемого полимера уменьшается количество видимых дефектов.

Рассмотрим теперь основные закономерности процесса электроформования из растворов ПАН.

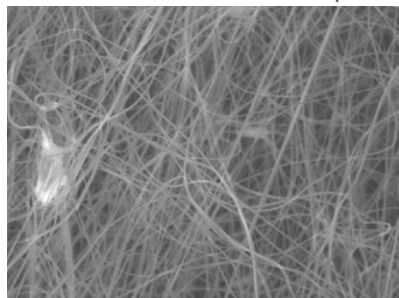
а) Зависимость диаметра волокна от объем-

ного расхода и ММ.

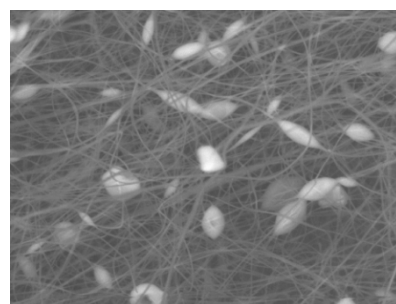
Величина среднего диаметра волокон, полученных из формовочных растворов исследуемого ПАН с молекулярными массами M_w от 280 тыс. до 700 тыс. в ДМФА, составляет от 200 нм до 1100 нм и относительно слабо зависит от объемного расхода по сравнению с другими системами полимер-растворитель [24]. Более подробно эта зависимость изучена для растворов, приготовленных из полимеров с ММ 370 и 700 тыс. Полученные результаты представлены на рис. 5. Они также подтверждают предположение, о том, что в данном процессе зависимость диаметра волокна от производительности процесса выражена слабо.



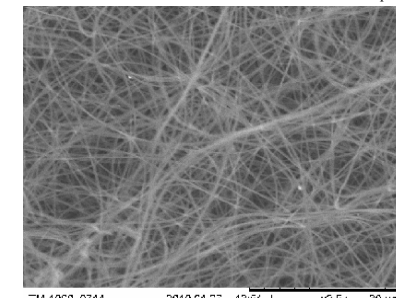
$M_w=280\,000$, $C\%=6$, $\eta=0.1$ Па·с, $d_{cp}=250$ нм



$M_w=580\,000$, $C\%=5.5$, $\eta=1.3$ Па·с, $d_{cp}=430$ нм,



$M_w=400\,000$, $C\%=7.5$, $\eta=1.3$ Па·с, $d_{cp}=370$ нм



$M_w=700\,000$, $C\%=4.24$, $\eta=1.3$ Па·с, $d_{cp}=430$ нм

Рис. 4. Микрофотографии волокнистых материалов, полученных при объемном расходе прядильного раствора $0.013\text{ см}^3/\text{мин}$ и напряжении электрического поля 20 кВ из растворов ПАН/ДМФА.

б) Зависимость диаметра волокна от вязкости формовочного раствора и ММ.

Наиболее заметное влияние на диаметр получаемых волокон оказывает вязкость растворов. На рис. 5 приведены зависимости диаметра получаемых волокон от производительности процесса и вязкости исходных растворов. Из приведенных графиков видно, что, в значительной степени, средний диаметр волокон определяется вязкостью раствора. Так при формовании из раствора ПАН с молекулярной массой $M_w=370$ тыс ($\eta=0.7$ Па·с) средний диаметр волокон равен 390 нм, в то же время из растворов с вязкостью 8.0 Па·с, формируются волокна со средним диаметром 1100 нм (производительность $0.03\text{ см}^3/\text{мин}$). Та же тенденция, но значительно менее выраженная, наблюдается и для растворов с ММ полимера

700 тыс. (рис. 5). При исследовании процесса формования было установлено, что с увеличением ММ полимера сокращается область устойчивого процесса электроформования. Так, для растворов с $M_w = 370$ тыс. возможен устойчивый процесс из растворов с вязкостью от 0.7 до 8 Па·с, в то время как для растворов с $M_w = 700$ тыс. эта область лежит в пределах от 0.7 до 2.3 Па·с. При вязкости раствора более 2.3 Па·с происходит образование на приемном (осадительном) электроде сильно проклеенных между собой волокон, более напоминающих пленку, а не нетканый волокнистый материал. Явление связано с ухудшением процесса сушки волокон, скорее всего, на стадии диффузии растворителя из центральной части волокна к поверхности.

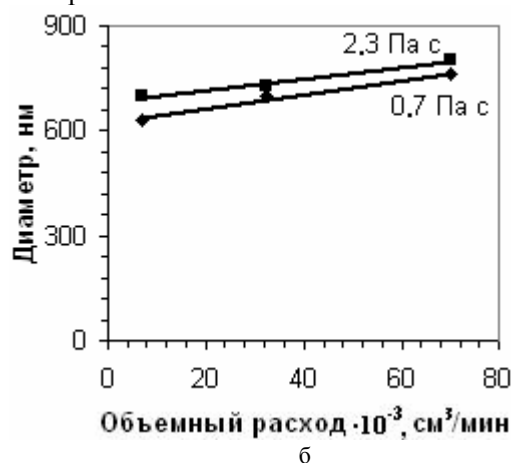
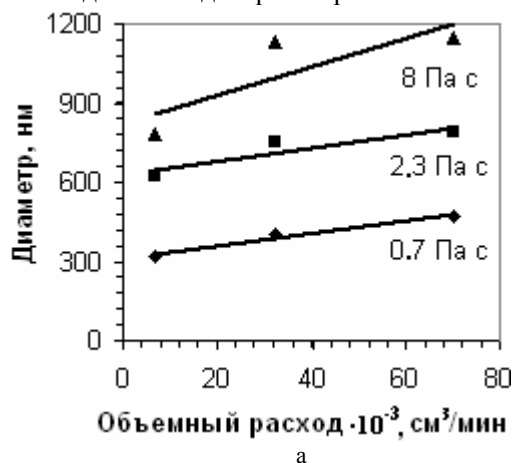


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра волокна от вязкости и объемного расхода раствора ПАН и молекулярной массы: а) $M_w=370\,000$, б) $M_w=700\,000$.

в) Зависимость диаметра волокна от электропроводности прядильного раствора и ММ.

Исследование влияния электропроводности формовочных растворов на диаметр получаемых волокон проводили в диапазоне от 44 до 7.5 мкСм/см. Для изменения электропроводности в раствор добавляли тетрабутиламмоний иодид. Установлено, что в указанном диапазоне изменение диаметра формируемых волокон не превышает 40%. Причем влияние электропроводности уменьшается с ростом ММ полимера.

г) Зависимость диаметра волокна от подаваемого напряжения и ММ.

Для исследования влияния приложенного напряжения на величину диаметра получаемых волокон использованы формовочные растворы с одинаковой вязкостью (2.3 Па·с) и электропроводностью (45 мкСм/см). Во всех экспериментах объемный расход составляла 0.02 см³/мин при величине межэлектродного расстояния 20 см. Эти условия позволяли формировать бездефектные волокна. Полученные результаты приведены на рис. 6.

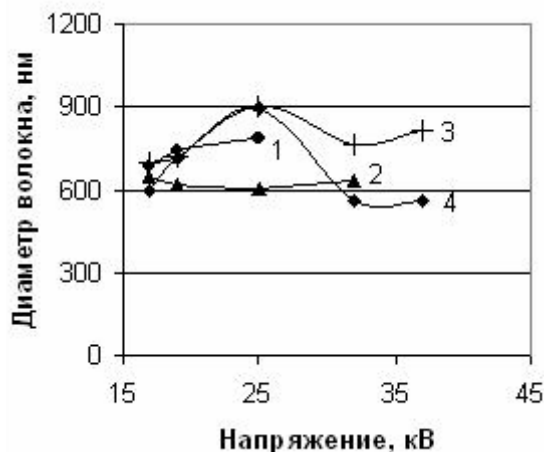


Рис. 6. Зависимость величины среднего диаметра волокна от приложенного напряжения молекулярной массы:

- 1 – $M_w=700\ 000$, концентрация раствора 4.6%
- 2 – $M_w=580\ 000$, концентрация раствора 6%
- 3 – $M_w=400\ 000$, концентрация раствора 8.5%
- 4 – $M_w=370\ 000$, концентрация раствора 9.1%.

Из представленных на рис. 6 результатов видно, что диаметр волокна экстремально зависит от напряженности электростатического поля. Установлено, что для растворов с ММ= 580 и 700 тыс. увеличение подаваемого напряжения приводит к ухудшению условий сушки волокон и образованию на приемном электроде пленки, что хорошо согласуется с результатами, полученными при изучении зависимости диаметра формируемых волокон от вязкости раствора. Объяснить anomальное поведения растворов с ММ= 370 и 400 тыс. не удалось, однако, по нашему мнению, это также связано с тем, что при формировании волокна растворы полимеров под действием электростатического поля подвергаются деформации растяжения – одноосной

деформации. Известно [12], что продольная вязкость на начальном этапе деформирования с увеличением скорости деформации линейно возрастает, из-за развития высокоэластической деформации и ориентационного эффекта, вследствие этого, процесс деления волокон должен затрудняться, приводя к увеличению диаметра волокон. При дальнейшем увеличении скорости деформирования (напряженности электростатического поля) происходит разрушение макромолекулярной сетки, продольная вязкость уменьшается до постоянной величины, соответствующей условиям установившегося течения, что вызывает появление максимума на зависимости величины диаметра волокна от приложенного напряжения.

Для объяснения полученных результатов изучены спектры диаметров полученных волокон, которые представлены на рис. 7.

Гистограммы распределений показывают, что с увеличением молекулярной массы ПАН частота распределения волокон по диаметру сужается. Для образца с ММ=370 тыс. обнаружено трехмодальное распределение, что свидетельствует о незаконченности процесса деления жидкой струи [25]. Уменьшение ширины распределения указывает на то, что процесс деления проходит более полно, т.е. большее число волокон делится до конечного (возможного) диаметра.

Подтверждением сказанному служат микрофотографии образцов нетканых волокнистых материалов, полученных при проведении этих исследований (рис. 8). Визуальный анализ изображений (рис 8а, и 8б) волокон, полученных из растворов ПАН с молекулярной массой 370 000, 400 000, показывает наличие продольных борозд на неразделившихся волокнах. На образцах волокнистого материала, полученного из растворов полимеров с $M_w= 580$ и 700 тыс., неразделившиеся волокна отсутствуют.

2.3. Зависимость прочности ПАН-волокнистого материала от молекулярной массы используемого полимера

Экспериментальные образцы из ПАН-волокнистого материала были подвергнуты механическим испытаниям с целью установить влияние ММ полимера на механические (прочностные) характеристики. Эти образцы представляют собой нетканый материал с плотностью упаковки 8-12%, с несклеенными между собой аморфными волокнами. Разрыв подобных образцов, при одноосном растяжении происходит следующим образом: волокна, с ростом нагрузки, занимают положение параллельное направлению действия силы, при этом волокна скользят друг по другу, часть из них рвется. Материал необратимо растягивается. При одновременном разрыве максимального количества волокон растягивающая сила достигает максимальной величины [1], при дальнейшем растяжении она уменьшается.

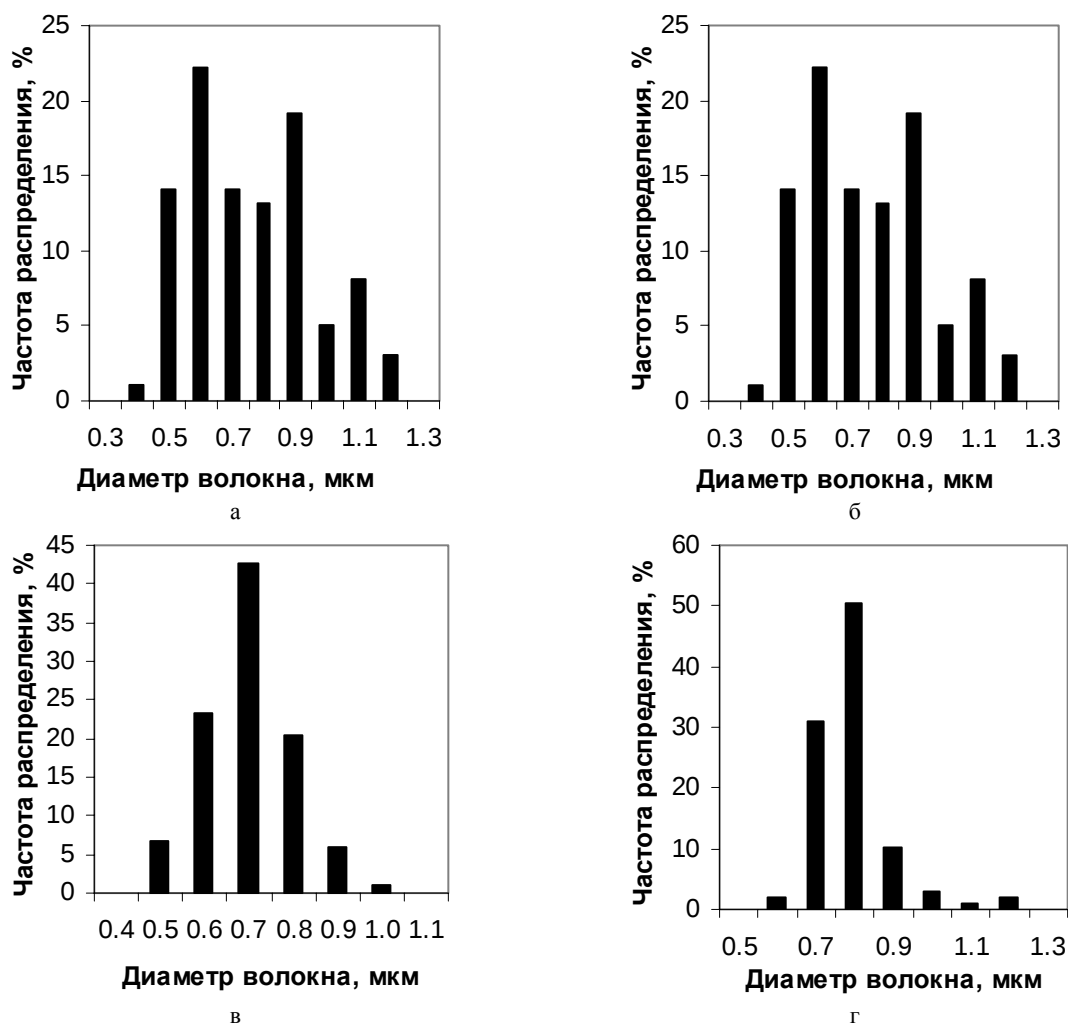


Рис. 7. Влияние молекулярной массы на частоту распределения волокон по размерам, полученных при напряженности электростатического поля 19/20 кВ/см: а) из раствора ПАН с молекулярной массой M_w 370 000; б) из раствора ПАН с молекулярной массой M_w 400 000; в) из ПАН с молекулярной массой M_w 580 000; г) из раствора ПАН с молекулярной массой M_w 700 000.

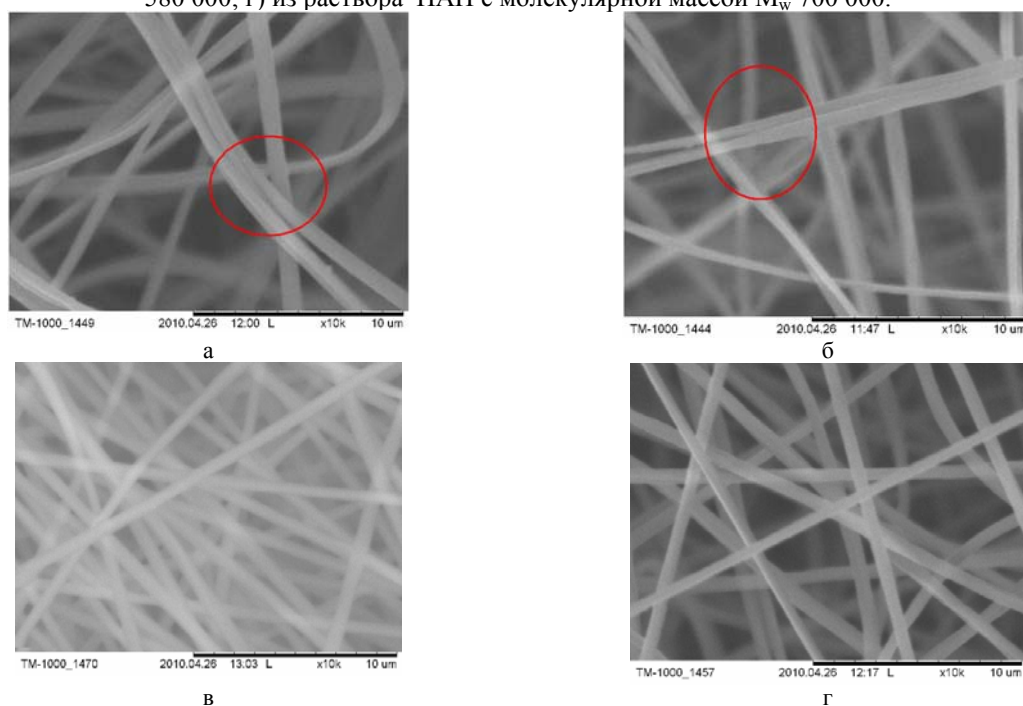


Рис. 8. Изображение волокон, полученных при напряженности электростатического поля 19/20 кВ/см: а) из раствора ПАН с молекулярной массой M_w 370 000; б) из раствора ПАН с молекулярной массой M_w 400 000; в) из ПАН с молекулярной массой M_w 580 000; г) из раствора ПАН с молекулярной массой M_w 700 000.

Для оценки влияния ММ на механические свойства экспериментальных образцов они были изготовлены из волокон диаметром 400 ± 20 нм. Плотность упаковки образцов 12%. Механическим испытаниям также были подвергнуты образцы полученные из растворов с одинаковой вязкостью и состоящие из волокон диаметром от 300 нм (ММ=280 тыс) до 700 нм (ММ=700 тыс). Полученные результаты представлены на

рис. 9. Как видно из представленных данных такие механические свойства, как относительное удлинение так и разрывная длина, симбатно возрастают с увеличением ММ полимера, что хорошо согласуется с данными приведенными в работе [26]. Из этих кривых также следует, что диаметр волокон в исследуемом диапазоне, не сказывается на прочностных свойствах материала.

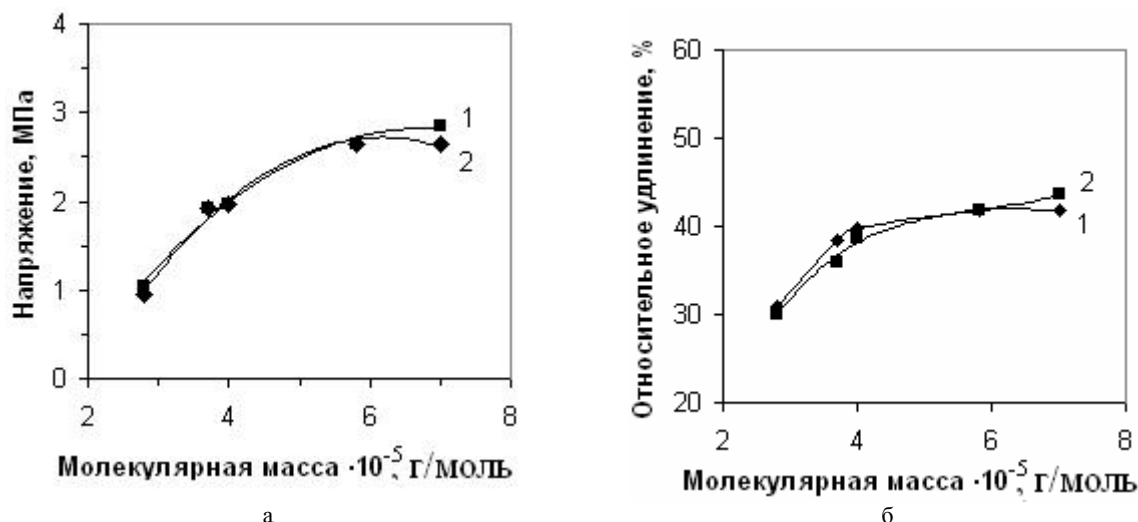


Рис. 9. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения (б) волокнистого материала из ПАН а от молекулярной массы для образцов: 1 – изготовленных из волокон диаметром от 300 нм до 700 нм, 2 – изготовленных из волокон диаметром 400 ± 20 нм.

3. Выводы

Изучен процесс электроформования из растворов ПАН с ММ от 280 до 700 тыс. в диметилформамиде. Получены экспериментальные образцы нетканых волокнистых материалов.

Установлено, что область устойчивого формирования уменьшается с увеличением ММ полимера.

Показано, что зависимость диаметра формируемого волокна от основных параметров про-

цесса: объемного расхода, вязкости и электропроводности раствора и подаваемого напряжения носит слабовыраженный характер.

Установлено, что с увеличением ММ полимера интенсивность деления жидкой струи увеличивается, а количество дефектов уменьшается.

Показано, что с ростом ММ полимера относительное удлинение и разрывная длина симбатно возрастают.

Литература:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов / Ю. Н. Филатов. – М. : Нефть и газ, 1997. – 297 с.
2. Kim, K. Performance modification of a melt-blown filter medium via an additional nano-web layer prepared by electrospinning / K. Kim // *Fibers and Polymers*. – 2009. – Vol. 10, № 1. – P. 60–64.
3. Improvement in nanofiber filtration by multiple thin layers of nanofiber mats / Q. Zhang [et al.] // *J. of Aerosol Science*. – 2010. – Vol. 41, № 2. – P. 230–236.
4. Surface modification of electrospun polyacrylonitrile nanofiber towards developing an affinity membrane for bromelain adsorption / H. Zhanga [et al.] // *Desalination*. – 2010. – Vol. 256, № 1-3. – P. 141–147.
5. Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe_3O_4 nanoparticles: Fabrication and property analysis / D. Zhang [et al.] // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50, № 17. – P. 4189–4198.
6. Polymer-nanoinclusion interactions in carbon nanotube based polyacrylonitrile extruded and electrospun fibers / L. Vaisman [et al.] // *Polymer*. – 2010. – Vol. 48. – P. 6843–6854.
7. Electrospun polyacrylonitrile fibers with dispersed Si nanoparticles and their electrochemical behaviors after carbonization / J. Liwen [et al.] // *Chem*. – 2009. – Vol. 19. – P. 4992–4997.
8. Preliminary Investigation into Carbon Nanofibres for Electrochemical Capacitors / E. Klata [et al.] // *Fibers and Textiles in Eastern Europe*. – 2005. – Vol. 13, № 1. – P. 49.

9. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties / Zhengping Zhou [et al.] // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – P. 2999–3006.
10. Characterization on oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers prepared by electrospinning / Z. Wang-xi [et al.]. // *Polym. Res.* – 2007. – Vol. 14. – P. 467–474.
11. Baumgarten, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers / P. K. Baumgarten // *J. Coll. Interface Sci.* – 1971. – Vol. 35, № 1. – P. 71–79.
12. Тареп, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тареп. – М. :Химия, 1978. – 544 с.
13. Ashraf, AA. Electro-spinning optimization for precursor carbon nanofibers / AA. Ashraf, M. A. El-Hamid // *Compos Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2006. – Vol. 37, № 10. – P. 1681–1687.
14. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles / J. M. Deitzel [et al.] // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – P. 261–272.
15. Yamashita, Y. Carbonization conditions for electrospun nanofibre of polyacrylonitrile copolymer / Y. Yamashita, Naoya Aoki // *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. – 2009. – Vol. 33, – P. 345–353.
16. Comparative Analysis of Various Electrospinning Methods of Nanofibre Formation / F. Cengiz [et al.] // *Fibers and Textiles in Eastern*. – 2009. – Vol. 17, № 1 (72). – P. 13–19.
17. Charge consequences in electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers / V. E. Kalayci [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, № 18. – P. 7191–7200.
18. Fennessey, S. F. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behaviour of their twisted yarns / S. F. Fennessey, R. J. Farris. // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45, № 25. – P. 4217–4227.
19. Composite Polymer Nanofibers with Carbon Nanotubes and Titanium Dioxide Particles / S. Kedem [et al.] // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, № 12. – P. 5600–5604.
20. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology / O. Yördem [et al.] // *Materials and Design*. – 2008. – Vol. 29, № 1. – P. 34–44.
21. Wang, T. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers / T. Wang, S. Kumar // *J Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 102. – P. 1023.
22. Gu, S. Y. Nanoporous ultrahigh specific surface polyacrylonitrile fibers / S. Y. Gu, J. Ren, G. J. Vancso // *Eur. Polym. J.* – 2005. – Vol. 41. – P. 2559.
23. Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers / J. Sutasinpromprae [et al.] // *Polym. Int.* – 2006. – Vol. 55, № 8. – P. 825–833.
24. Якушкин, М. С. Разработка термо-хемостойкого волокнистого фильтрующего материала ФПАД и исследование его свойств : дис. . . канд. тех. наук : 05.17.15 / Якушкин Михаил Сергеевич. – М., 1983. – 176 с.
25. Петрянов-Соколов, И. В. Избранные труды / И. В. Петрянов-Соколов. – М. : Наука, 2007. – 473 с.
26. Шепелев, А. Д. Физико-химические основы получения волокнистых материалов ФП из эластомеров для фильтрации жидкостей : дис. . . хим. наук : 02.00.06 / Шепелев Алексей Дмитриевич. – М., 1985. – 176 с.