



UDK:541.64:53

Jaxongir XAQQULOV,

O'zbekiston Milliy universiteti fizika-matematika fanlari

bo'yicha falsafa doktori (PhD)

Email: jmkhakkulov@mail.ru

Umar ABDURAHMONOV,

O'zbekiston Milliy universiteti professori, f.-m.f.d

Zokir TEMIROV,

O'zbekiston Milliy universiteti o'qituvchisi

Anvar SULTONOV,

O'zbekiston Milliy universiteti magistranti

O'ZR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti katta ilmiy xodimi dotsent N. Ashurov taqrizi asosida

PHYSICAL BASIS OF FORMATION OF LAYERED NANO FIBERS MATERIALS AND COMPOSITE COATINGS

Annotation

Using the electrospinning device, the optimal conditions for obtaining nanofibers from a 10% solution of Co-AN were selected, according to which a 25 kV voltage was applied to the filler ($\varnothing < 1$ mm), i.e., the anode, installed in the solution reservoir syringe, and such a voltage was under the cover, nanofibers were formed at a distance of 12-15 cm from the filter to the screen (cathode).

The electrolysis process was carried out for 4-14 hours at $I = 2$ mA, $I = 4$ mA and $I = 8$ mA. At 4 mA and 8 mA, macroions were restored on the surface of the electrodes, and their amount was 65-70% of the macroions in the solution.

Key words: electrospinning, electrolysis, composite coating, macroion, biopolymer.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ НАНОВОЛОКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация

С помощью электроспиннинг устройства были подобраны оптимальные условия получения нановолокон из 10% раствора Co-AN, согласно которым к наполнителю ($\varnothing < 1$ мм), т.е. аноду, подавали напряжение 25 кВ, установленное в шприц с резервуаром для раствора, и такое напряжение было под крышкой, нановолокна образовывались на расстоянии 12-15 см от фильтра до экрана (катода).

Процесс электролиза проводили в течение 4-14 часов при $I = 2$ мА, $I = 4$ мА и $I = 8$ мА. При 4 мА и 8 мА макроионы восстанавливались на поверхности электродов, и их количество составляло 65-70% макроионов в растворе.

Ключевые слова: электроспиннинг, электролиз, композиционное покрытие, макроион, биополимер.

QATLAMLI NANOTOLALI MATERIALLAR VA KOMPOZIT QOPLAMALAR SHAKLLANTIRISHNING FIZIK ASOSLARI

Annotatsiya

Elektrospinning qurilmasi yordamida, Co-AN ning 10 % li eritmasidan nanotola olish uchun optimal sharoit tanlandi, unga binoan eritma solinadigan rezirvuar shpritsga o'rnatilgan fileraga ($\varnothing < 1$ mm), ya'ni anodga 25 kV doimiy kuchlanish berildi va bunday kuchlanish ta'siri ostida feleradan ekran (katod) gacha bolgan 12-15 sm masofada nanotolalar shakllantirish amalga oshirildi.

Elektroliz jarayoni tok kuchining $I = 2$ mA, $I = 4$ mA va $I = 8$ mA bo'lganda 4-14 soat davomida olib borildi. Tok kuchining 4 mA va 8 mA bo'lganda elektrodlar sirtida makroionlar tiklanganligi va ular miqdori eritmadagi makroionlarning 65-70 % ni tashkil etgan.

Kalit so'zlar: elektrospinning, elektroliz, kompozit qoplama, makroion, biopolimer.

Kirish. Hozirgi kunda zamonaviy materialshunoslik fizikasi va nanofizika sohasida olib borilayotgan ilmiy-tadqiqotlar yangi, noyob va maxsus fizik xossalari materiallar yaratishga yo'naltirilgandir. Bunday ilmiy izlanishlar qatoriga fizik jarayonlarni amalga oshirishiga asoslangan elektrospinning usulida polimer eritmalaridan nanotolalar va nanotolali materiallar shakllantirish ham kiradi.

Bundan tashqari ionogen polimerlar asosida ma'lum maqsadlarga mo'ljallangan, jumladan, sirt faol qoplamalar olinishi dolzarb vazifalardan bo'lib, uning yechimiga makroionlar va ionlarni elektr maydon ta'sirida elektrodga siljishi va turli shaklli metallar yuzasida tiklanishini chuqurlashtirilgan tarzda tadqiqot qilgan holda erishish mumkin.

Polimerlarning elektrokimyoviy tiklanishini amalga oshirish uchun ularning polielektrolit eritmalarini tayyorlash hamda elektr maydoni ta'sirida ionogen makromolekulalarini ulkan makroionlar sifatida siljish imkoniyatlarini o'rganishni taqazo etadi. Ionogen biopolimerlar, jumladan, xitozan va fibroinni makroionlar sifatida elektr maydoni ta'sirida eritmalarida

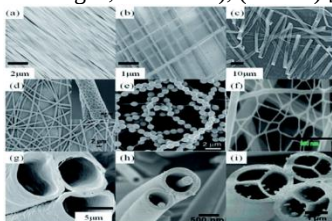
siljishi va elektrokimyoviy tiklanishi hamda uning asosida mikro- va nanoqoplamalar shakllantirish imkoniyatlari paydo bo'ladi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Nanotola noyob xususiyatlari innovatsion strategiyalarni taklif qiladi va barqaror energiya ishlab chiqarish va biotibbiyotga ijodiy yechimlar uchun imkoniyatlar, sog'liqni saqlash va ekologik muammolarni hal etishda asosiy omillardan deb hisoblashga ilmiy asoslar mavjud [1]. Elektrosinning texnologiyasi yuqori quvvatli kompozit materiallar, elektron qurilmalar ishlab chiqarish, dori vositalarini etkazib berish, oziq-ovqat mahsulotlarini qadoqlash, membranani filtrlash kabi sohalar uchun keng assortimentdagi nano o'lchamdagi tolalarni tayyorlashda keng qo'llaniladi[2].

Elektrosinning soddaligi, arzonligi, ommaviy ishlab chiqarish potentsiali va nanotolalar tarkibini, diametrini nazorat qilish imkoniyati tufayli eng ko'p qo'llaniladigan usuldir[3].

Nanomateriallarning xalqaro miqyosda qabul qilingan yagona ta'rifi mavjud emas. Haqiqatan ham, ular ko'pincha nanozarrachalar (NZ), nanotrubkalar, nanotolalar, nanosimlar yoki nanorodlar sifatida yaratilgan[4].

Nanotolalar tabiatiga ko'ra tasniflanadi (tabiiy va sun'iy nanotolalar), tarkibi (organik, noorganik, uglerod va kompozit nanotolalar), tuzilishi (qattiq, g'ovakli, g'ovak bo'lmagan, ichi bo'sh), (1-rasm) [5,6].

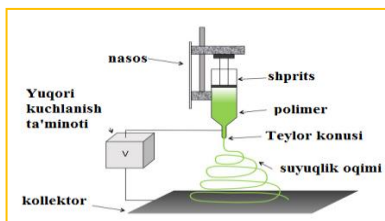


1-rasm. Turli xil nanotolalar morfologiyalari.

Tabiiy polimerlar, masalan, kollagen [7,8], elastin [9] va xitozan [10] ayniqsa, yaralarni yopish tibbiyot sohasida samarali hisoblanadi. Ular tabiatan biologik faol hisoblanib tabiiy mexanizmlar orqali qayta tuzilishi va buzilishi mumkin. Ular ham mumkin o'ziga xos gemostatik va mikroblarga qarshi faollikni namoyon qiladi, natijada yara bitishini tezlashtiradi [11].

Kang D. G., J. Spitzer, va B Poolman o'zlarining ilmiy ishlarida polielektrolitlarga tashqi kuchlar, jumladan, mexanik yoki elektr kuchlanishlar ta'sir etganda, gradiyentli maydon [12] lar vujudga keladi va bu maydonlarning kuch chiziqlari bo'ylab makroionlar siljishi [13] keltirib o'tganlar. Wang T., Xu C. va boshqa olimlar bunday maydonlar, masalan, mexanik bosim ostida kapillyardan suyuqlik oqqanda, suyuqlikni rotor yordamida barqaror laminar oqim [14] hosil etib aylantirilganda yoki elektroforez va elektroliz jarayonlarida ionlar va makroionlar [15] ni qutblar (elektrodlar) tomon siljishida kuzatilishini o'rgangan.

Tadqiqot metodologiyasi. Nanotolalar shakllantirishda eng zamonaviy usullardan biri elektrosinning bo'lib, bu usulning prinsipial asosi aslida 1934 yilda tavsiya etilgan. Unda eritma oqimi bo'ylab yuqori kuchlanishli doimiy elektr maydoni ta'sir ettirilganda, erituvchini bug'lanishi hamda polimer molekullari bir-biriga orientatsion birikib 10 – 30 sm masofada tolalar shakllanishi kuzatilgan (2-rasm). Buning uchun yaqin maydonli elektrosinning (*near-field electrospinning process*) qo'llanilgan va uning samaradorligi hozirda jadal rivojlanayotgan polimer nanotolalar olishning yangi davri boshlab bergan [16].



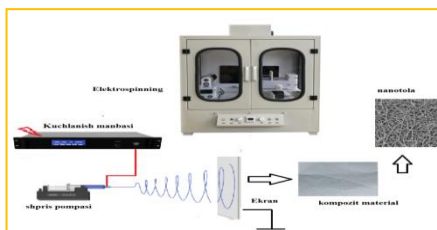
2-rasm. Elektrosinning jarayonining prinsipial chizmasi

Elektr maydonida fileradan chiqayotgan polimer suyuq fazali oqimdan erituvchining bug'lanishi va makromolekulalarning orientatsion eshingan holda nanotolalar bo'lib shakllanib ekranga borib tushadi.

Biopolimerlar asosida sirtida kompozit qoplama hosil qilishda elektroliz usuli juda samarali hisoblanadi. Tadqiqodning asosiy masalasi ionlar elektrolizi usuli vositasida metall sirtida kompozit biofaol moddalar asosida qoplamalar yaratishning fizik asoslarini va ular uchun biofaol moddalarni aniqlashdan iboratdir.

Biopolimer kompozit qoplamalar shakllantirishda fosfat, kalsiy, mis, oltin, nikel ionlari, hamda xitozan, fibroin va shu kabi biofaol polimerlar – makroionlar shunday moddalar bo'lishi mumkin ekanligiga ilmiy asoslar mavjud. Bunda asosiy masala berilgan moddalar asosida qoplamalar hosil qilish uchun elektroliz parametrlarini aniqlashdir. Elektrolizning metall elektrodga beriladigan (0,1 – 10 mA) doimiy tok diapazoni, temperatura diapazoni (30 – 70 °C), tanlangan biologik faol moddalar eritmalari va aralashmalari konsentratsiyalari (0,1 – 10 %), elektroliz o'tkazish vaqti (1 - 20 soat) kabi asosiy parametrlari namoyon etiladi.

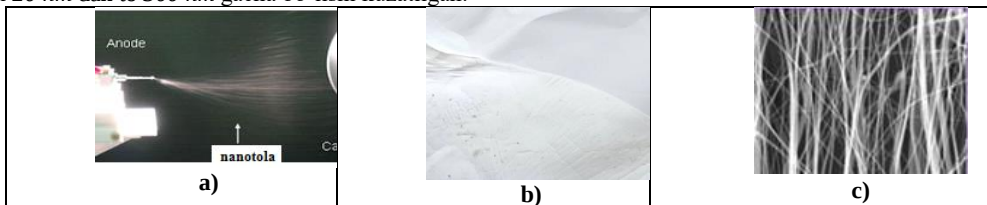
Tahlil va natijalar. Elektrosinning. Mahalliy polimer xom-ashyolar asosida nanotolali noto'qima materiallar yaratishning texnologiyalarini amalga oshirish bo'yicha ilmiy-tadqiqotlar olib borilmoqda. Ushbu tadqiqotlar hozirda yuqori texnologik yondoshishga asoslangan elektrosinning uskunasi yordamida olib borilgan (3-rasm).



3-rasm. Elektrosinning qurilmasi

Ushbu elektrosinning qurilmasi yordamida, Co-AN ning 10 % li eritmasidan nanotola olish uchun optimal sharoit tanlandi, unga binoan eritma solinadigan rezirvuar shpritsga o'rnatilgan fileraga ($\varnothing < 1$ mm), ya'ni anodga 25 kV doimiy kuchlanish berildi va bunday kuchlanish ta'siri ostida feleradan ekran (katod) gacha bo'lgan 12-15 sm masofada nanotolalar shakllantirish amalga oshirildi. 4-rasmda elektrosinning usulida shakllantirilgan Co-AN nanotolalarining nanoto'qima materialdagi strukturaviy joylashishining tasviri keltirilgan.

Bunda tolalar o'lchami 50 - 200 nm atrofida bo'lib, ular orasidagi g'ovaklar hosil bo'lgan. Ushbu g'ovaklar o'lchamlari 20 nm dan to 300 nm gacha bo'lishi kuzatilgan.



4-rasm. Nanotola shakllantirishning elektrosinning jarayoni fotosurati (a) Co-AN nanotolalarini noto'qima material sifatidagi fotografiyasi (b) va SEM tasviri aylanuvchi tsilindrda olingan nanotolalar (c).

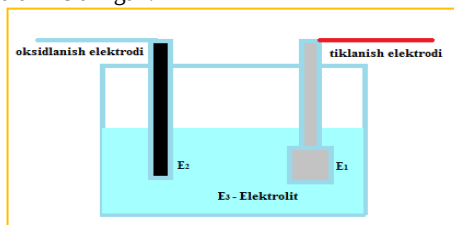
Tadqiqotlar, nanotolalar o'lchamlari va ularni noto'qima materiallarda ma'lum bir tartibda joylashishi va aniq bir o'lchamlarda nanog'ovaklar hosil qilib shakllantirish imkoniyatlari mavjudligi ko'rsatdi.

Elektroliz. Sirtiga qum qog'ozlar ishlov berish orqali mikroo'lchamli chuqurchalar hosil qilingan metall plastinkalar, shuningdek, turli geometrik shaklga ega metall shtirlar, ayniqsa, texnikada butlovchi qismlarida qo'llanadigan rez'kali "shtirlar" tiklanish elektrodi sifatida qo'llangan.

Qurilma elektroliz yacheykasida tiklanish (E_1) elektrodi sifatida $1 \times 5 \times 0,1$ sm³ o'lchamli titan plastinka va temir shtir hamda oksidlanish elektrodi sifatida grafit (E_2) sterjen ($\varnothing$ 0,5 sm) ishlatilgan. Fibroin (*biopolimeri tanlab olingan*) makroionlarini metall ionlar singari elektrod sirtida elektrokimyoviy tiklanishi Faradey qonuniga ($m = kIt$) binoan quyida 5-rasmda fotosurati keltirilgan elektroliz qurilmasida tadqiqot qilingan.

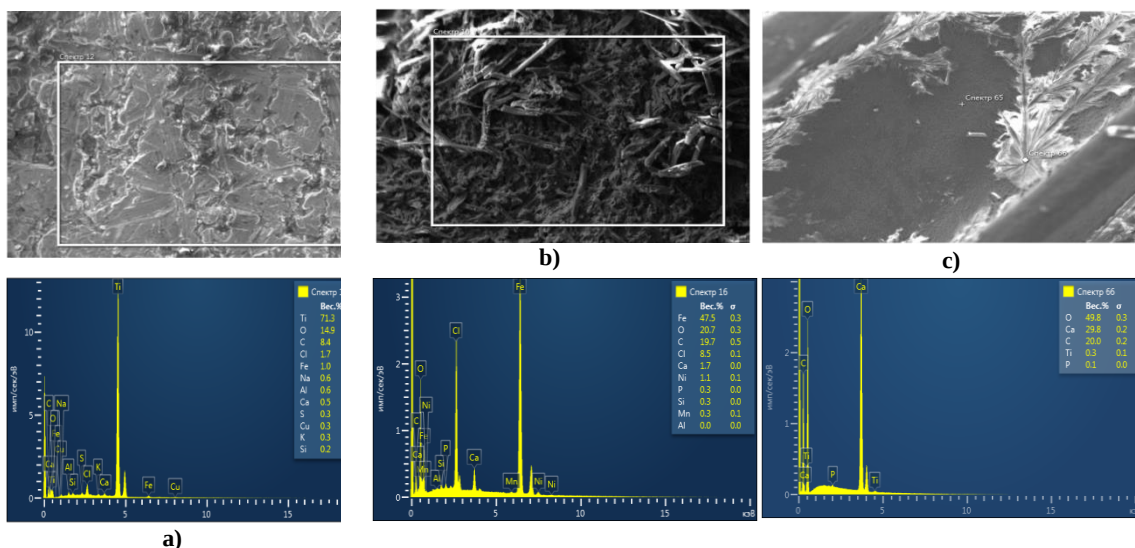
Elektroliz jarayoni tok kuchining $I = 2$ mA, $I = 4$ mA va $I = 8$ mA bo'lganda 4-14 soat davomida olib borildi. Elektroliz vaqti tugagach elektr maydoni ta'sirida elektrodga yetib kelgan va tiklanmagan makroionlarni qayta erib ketishi uchun elektrodlar yacheykada yana 2 soat davomida ushlab turildi. So'ng elektrodlar yacheykadan olinib, xona haroratida quritildi hamda elektrolizdan oldingi (m_1) va keyingi (m_2) massalari analitik tarozida $\pm 0,0001$ g aniqlikda o'lchanib, ular orasidagi farqlar $\Delta m = m_2 - m_1$ topildi.

Makroionlar va ionlarni birgalikda elektrokimyoviy tiklanishi 6.a,b,c - rasmda keltirilgan ZEISS SIGMA SEM 500 elektron mikroskopik tadqiqotlari natijalari keltirilgan.



5-rasm. Elektroliz qurilmasi sxematik ko'rinishi.

Tavsirda 3 ta tavsifli soha AZtec dasturi vositasida spektral tahlil qilingan va ularni mos ravishda titan plastika (spektr 12), hamda FB va tuz ionlarining $Ca_3(PO_4)_2$ (uchkalsiyfosfat) aralashmasiga (spektr 66) tegishli ekanligi aniqlangan. Ushbu spektrlar 6 a,b,c-rasmda nisbiy impuls quvvatining (imp/sek/ev) berilgan quvvat (eV)ga bog'liqlik spektrlari ko'rinishida tavsirlangan. Shuningdek, temir plastinka sirtida (16 spektr) 1,7% Ca ni aniqlanishi, ushbu ionni elektroliz paytida makroionlarga nisbatan oldinroq titan sirtiga yetib kelib elektrokimyoviy tiklanganligidan dalolat beradi.



6-rasm. Turli sirtlarda polimer kompozit qoplamalar tiklanishining SEM tasvirlari va spectral tahlili.

(kalsiy), 0.3-0.4% P (fosfor), 53% Ti (titan) va 47 % Fe (temir) ekanligi ko'rsatdi. Bu natija kompozit qoplamaning ushbu qismida asosan $Ca_3(PO_4)_2$ tiklanganligidan dalolat beradi.

Tok kuchining 4 mA va 8 mA bo'lganda elektrodlar sirtida makroionlar tiklanganligi va ular miqdori eritmadagi makroionlarning 65-70 % ni tashkil etgan. Ushbu tasvirlar makroionlarning elektrod sirtida tiklanishi, ya'ni titan, temir plastinka va shtirlar sirtida elektron almashish natijasida birikib, neytrallashib kompozit qoplama hosil qilganligidan dalolat beradi.

Xulosa va takliflar. Xulosa qilib, mahalliy akrilonitril sopolimeri DMFA dagi eritmasi asosida maxsus zamonaviy elektrosinning qurilmasida qalinligi 50-200 nm nanotolalar va qalinligi 50 nm – 500 mkm gacha bo'lgan qatlamli nanotolali noto'qima materiallar shakllantirilgan hamda ularning asosiy fizik tavsiflari, jumladan, nanog'ovaklarining o'chami 10-20 nm atrofida bo'lishi aniqlangan.

Elektroliz usulida polimer makroionlarining metall sirtlarda tiklanishi hamda ular asosida makroionlar va ularning tuz ionlari bilan birgalikda elektrokimyoviy tiklanish jarayonini samarali amalga oshirish bo'yicha tadqiqotlar bajarilgan va optimal sharoitlar aniqlangan va elektroliz qurilmasida biopolimer konsentratsiyasi 0,04 – 0,5 g/dl diapazonda, tok kuchini 2 – 8 mA intervalida va elektroliz vaqtini 4 – 14 soat oralig'ida amalga oshirgan holda kompozit qoplamalar shakllantirish imkoniyatlari ko'rsatib berilgan.

ADABIYOTLAR

1. A. Barhoum, K.Pal, H.Rahier, H. Uludag,I.S.Kim, M. Bechelany Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications. Applied Materials Today Volume 17, 2019 <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.06.015>
2. Kanakaraj Aruchamy, Ashesh Mahto, S.K. Nataraj. Electrospun nanofibers, nanocomposites and characterization of art: Insight on establishing fibers as product Nano-Structures & Nano-Objects, Volume 16, 2018, pp. 45-58. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.013>
3. Lee H, Phan DN, Kim M, Sohn D, Oh SG, Kim SH, Kim IS. The Chemical Deposition Method for the Decoration of Palladium Particles on Carbon Nanofibers with Rapid Conductivity Changes. Nanomaterials (Basel). 2016 Nov 29;6(12):226. doi: 10.3390/nano6120226
4. Jeevanandam, J., et al., Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. Beilstein journal of nanotechnology, 2018. 9: p. 1050. 6.
5. Teo, W.E. and S. Ramakrishna, A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. Nanotechnology, 2006. 17(14): p. R89.
6. J. Ding, and G. Wei, Electrospinning: A facile technique for fabricating polymeric nanofibers doped with carbon nanotubes and metallic nanoparticles for sensor applications. RSC Advances, 2014. 4(94): p. 52598-52610.
7. Nayak, R., et al., Recent advances in nanofibre fabrication techniques. Textile Research Journal, 2012. 82(2): p. 129-147.
8. Rho, K.S., et al., Electrospinning of collagen nanofibers: effects on the behavior of normal human keratinocytes and early-stage wound healing. Biomaterials, 2006. 27(8): p. 1452-1461.
9. Buttafoco, L., et al., Electrospinning of collagen and elastin for tissue engineering applications. Biomaterials, 2006. 27(5): p. 724-734.
10. Charernsiwilaiwat, N., et al., Lysozyme-loaded, electrospun chitosan-based nanofiber mats for wound healing. International Journal of Pharmaceutics, 2012. 427(2): p. 379-384.
11. Sadri, M., et al., New wound dressing polymeric nanofiber containing green tea extract prepared by electrospinning method. Fibers and Polymers, 2015. 16(8): p. 1742-1750.

12. Nasybulin, E., et al., Morphological and spectroscopic studies of electrochemically deposited poly (3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) hole extraction layer for organic photovoltaic device (OPVd) fabrication. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. 115(10): p. 4307-4314.
13. Kim, M., et al., Flexible lateral organic solar cells with core-shell structured organic nanofibers. *Nano Energy*, 2015. 18: p. 97-108.
14. Manjiri A. Mahadalkar, Hyun Park, Mohammad Yusuf, Saravanan Nagappan, Muthuchamy Nallal, Kang Hyun Park. Electrospun Fe doped TiO₂ fiber photocatalyst for efficient wastewater treatment. *Chemosphere* Volume 330, July 2023, 138599. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138599>
15. Wang T., Xu C. Liquid-liquid-liquid three-phase microsystem: hybrid slug flow-laminar flow // *Lab on a Chip*. – 2020. – T. 20. – №. 11. – С. 1891-1897.
16. Sheema Khan, David Ronis. A variational approach to static correlations in dilute macro-ion suspensions. *Molecular Physics* 60:3, pages 637-662.