

Оригинальная статья/Original article

УДК 678

DOI: <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2017-2-159-164>

Нетканые материалы полученных методом электроспиннинга на основе эпоксицированных производных синдиотактического 1,2-ПБ

Раил Н. Галиахметов ¹	rail007@mail.ru
Азамат А. Басыров ¹	azabus1985@gmail.com
Рустам Р. Нагаев ¹	rustam.nagaeff@gmail.com
Аннета А. Николаева ¹	nikolaevaanneta@gmail.com

¹ Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, г. Уфа, 450074, Россия

Реферат. Получение химических волокон является актуальной задачей. Нетканые ультратонкие материалы на основе производных термоэластопластов обладают высокими физико-механическими и фильтрующими свойствами. Особый интерес представляет получение нетканых материалов на основе эпоксицированных производных синдиотактического 1,2-полибутадиена. Были изучены возможности получения нетканых материалов на основе эпоксицированных производных синдиотактического 1,2-полибутадиена методом электроспиннинга и определены основные факторы, оказывающих влияние на образование волокон и степень ориентации волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена в нетканых материалах. Эпоксицирование синдиотактического 1,2-ПБ проводили действием оксопероксокомплексов вольфрама. Методом электроспиннинга получены ориентированные нетканые материалы на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена. Оптимизацию процесса получения волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена проводили с использованием математического метода планирования эксперимента по плану Плакета–Бурмана. Исследование структуры нетканых волокнистых материалов проводилось на сканирующем электронном микроскопе. Степень ориентации волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена определяли с помощью программы MBF. С использованием метода электроспиннинга, могут быть получены нетканые материалы с различной степенью и вариантами ориентации волокон в составе нетканых материалов. Использование эпоксицированных производных синдиотактического 1,2-полибутадиена с различным содержанием оксирановых групп позволяет регулировать диаметр волокон в нетканых материалах.

Ключевые слова: нетканые волокнистые материалы, синдиотактический 1,2-полибутадиен, электроспиннинг

Nonwoven materials obtained by electrospinning on the basis of epoxydated derivatives syndiotactic 1,2-PB

Rail N. Galiahetov ¹	rail007@mail.ru
Azamat A. Basirov ¹	azabus1985@gmail.com
Rustam R. Nagaev ¹	rustam.nagaeff@gmail.com
Anneta A. Nikolaeva ¹	nikolaevaanneta@gmail.com

¹ Bashkir State University, Zaki Validi str., 32, Ufa, 450074, Russia

Summary. The production of chemical fibers is an urgent task. Non-woven ultra-thin materials based on thermoplastic elastomers have high physico-mechanical and filtering properties. Of particular interest is the production of non-woven materials based on epoxidized derivatives of syndiotactic 1,2-polybutadiene. In this connection, the possibilities of obtaining nonwoven materials based on epoxy derivatives of syndiotactic 1,2-polybutadiene by the method of electrospinning and determining the main factors influencing the formation of fibers and the degree of orientation of fibers of syndiotactic 1,2-polybutadiene in non-woven materials were studied. Epoxidation of syndiotactic 1,2-PB was carried out by the action of tungsten oxo-peroxo complexes. The electro spinning method was used to orient oriented nonwoven materials based on syndiotactic 1,2-polybutadiene. Optimization of the process for obtaining fibers of syndiotactic 1,2-polybutadiene was carried out using the mathematical method of planning the Plackett-Burman experiment. Investigation of the structure of nonwoven fibrous materials was carried out on a scanning electron microscope. The degree of orientation of the fibers of syndiotactic 1,2-polybutadiene was determined using the MBF program. With the use of the method of electrospinning, nonwoven materials with different degrees and variants of fiber orientation in the composition of nonwovens can be produced. The use of epoxidized derivatives of syndiotactic-1,2- polybutadiene with different content of oxirane groups allows to regulate the diameter of fibers in non-woven materials

Keywords: nonwoven fibrous materials, syndiotactic 1,2-polybutadiene, electrospinning.

Для цитирования

Галиахметов Р.Н., Басыров А.А., Нагаев Р.Р., Николаева А.А. Нетканые материалы полученных методом электроспиннинга на основе эпоксицированных производных синдиотактического 1,2-ПБ // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 2. С. 159–164. doi:10.20914/2310-1202-2017-2-159-164

For citation

Galiahetov R.N., Basirov A.A., Nagaev R.R., Nikolaeva A.A. Nonwoven materials obtained by electrospinning on the basis of epoxydated derivatives syndiotactic 1,2-PB. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. vol. 79. no. 2. pp. 159–164. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-2-159-164

Введение

Интерес к процессу электроспиннинга – наукоемкой промышленной технологии получения химических волокон, определяется высокой конкурентной способностью ее продукции в приоритетных областях промышленности: текстильной, атомной, медицинской [1], космической, приборостроения. Нетканые микроволоконистые материалы, фильтрующие ткани и их аналоги, которые благодаря своей уникальной разделительной способности широко используются в сфере защиты окружающей среды, нефтехимии и охраны здоровья населения, а в последнее время и в современных стратегических технологиях [2]. Для получения указанных материалов особый интерес представляет эпоксицированные производные синдиотактического 1,2-полибутадиена. Нетканые ультратонкие материалы на основе производных термоэластопластов обладают высокими физико-механическими и фильтрующими свойствами и могут, найти применение в фильтрах специального назначения.

Цель работы – изучение возможности получения нетканых материалов на основе эпоксицированных синдиотактического 1,2-полибутадиена методом электроспиннинга; определение основных факторов, оказывающих влияние на образование волокон и степень ориентации волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена в нетканых материалах.

Материалы и методы

1. Использовались промышленные образцы 1,2-полибутадиена производства ОАО «Ефремовский завод СК» (ТУ 38.303-02-72-2004) со среднечисловой молекулярной массой M_n от 1 до 15 тыс. и содержанием в макромолекулах звеньев 1,2- и 1,4-полимеризации 70–85 мол. %.

2. Эпоксицирование синдиотактического 1,2-ПБ действием оксопероксокомплексов вольфрама проводили взаимодействием водного раствора, содержащего пероксид водорода, вольфрамат натрия, фосфорную кислоту и катализатора межфазного переноса (МФК) с раствором 1,2-ПБ полидиена в толуоле. Мольное соотношение полимер: пероксид водорода = 1:0,7; полимер: $\text{Na}_2[\text{W}]\text{O}_4$ = 1:0,1; полимер: фосфорная кислота = 1:0,3; полимер: МФК = 1:0,22. Взаимодействие реагентов проводили при температуре 50–55 °С в течение 3 часов и при pH реакционной среды 2–3. После окончания реакции органический слой отделяли

и промывали 10%-м водным раствором карбоната натрия до нейтрального значения pH. После окончания реакции органическую фазу отделяли. Полимер из органической фазы высаживали этанолом и высушивали под вакуумом при 40°С в течение 5–6 ч.

3. Общее содержание эпоксидных групп в модифицированном полимере определяли обратным титрованием эпоксисодержащего 1,2-ПБ гидроксидом натрия согласно [3]. Степень функционализации 1,2-ПБ (α) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(V_1 - V_0) \cdot N \cdot 70}{10 \cdot w} \times 100\%, \quad (1)$$

где V_0 и V_1 – объем раствора HCl (мл), израсходованного на титрование холостого и анализируемого образцов, соответственно; w – навеска полимера, г; N – молярная концентрация раствора HCl, моль/л; 70 – молекулярная масса эпоксицированных полибутадиеновых звеньев 1,2-ПБ.

4. Получение нетканых материалов на основе синдиотактического 1,2-ПБ и эпоксицированных производных 1,2-ПБ проводили согласно [4]. Оптимизацию процесса получения волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена проводили с использованием математического метода планирования эксперимента по плану Плакета–Бурмана [5]. Этот метод описывает влияние экспериментальных факторов на диаметр волокон. Уравнение математической модели процесса электроспиннинга синдиотактического 1,2-ПБ и эпоксицированных имеет вид [4]:

$$d = -1,93 \cdot C + 1,4 \cdot Q + 0,92 \cdot U - 0,08 \cdot l + 0,02 \cdot E + 8,6 \quad (2)$$

5. Исследование структуры нетканых волоконистых материалов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM1000 с привлечением следующих программных продуктов: MatLab, Table Curve 2D, Table Curve Ultra Pro. 3D и MBF – ImageJ.

6. Степень ориентации волокон синдиотактического 1,2-ПБ определяли с помощью программы MBF – ImageJ, – вычисление дискретного преобразования Фурье [6].

Степень ориентации волокон O , % рассчитывали по формуле:

$$O = \left(\frac{J_{\max}}{J_0} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

где J_{\max} – максимальная интенсивность пикселей в спектре FFT; J_0 – минимальная интенсивность пикселей в спектре FFT.

Обсуждение результатов

Установлено, что при концентрации полимера в растворе 1 масс. % наблюдается разрывы волокон 1,2-ПБ с образованием сфероидных частиц (рисунок 1, пп. 1). При увеличении концентрации полимера до 2–2,5 масс. % наблюдается образование веретенообразных структур. Эти изменения следует, по-видимому, связывать с поверхностной капиллярной неустойчивости струи, возникающей в результате конкуренции сил поверхностного натяжения и электростатических сил, которое приводит к изменению морфологии поверхности струи и нарушению ее цилиндричности при концентрациях полимера ниже 2,5 масс. % [7].

Иная картина наблюдается при увеличении концентрации раствора полимера синдиотактического 1,2-ПБ до 3 масс. %: образуются цилиндрические волокна без веретенообразных структур (рисунок 1, пп. 4). Кроме того, установлено, что с увеличением концентрации однородность поверхности увеличивается, что возможно

связано с более равномерным испарением растворителя из струи раствора полимера [2, 8].

Получение нетканых материалов осуществлялось также с использованием эпоксицированных производных синдиотактического 1,2-ПБ, содержащего оксигановые группы в основной и боковой цепи (таблица 1). Установлено, что диаметр волокон в нетканом материале определенным образом коррелируется со степенью эпоксицирования. Так, с увеличением степени эпоксицирования диаметр волокон в нетканом материале уменьшается. Указанное, по-видимому, следует связывать с тем, что характеристическая вязкость растворов эпоксицированных производных 1,2-ПБ снижается с увеличением степени функционализации полимера, что приводит к стабилизации растворов в электромагнитном поле в процессе электроспиннинга и снижению диаметра волокон (таблица 1).

С использованием метода электроспиннинга получены ориентированные нетканые материалы на основе синдиотактического 1,2-ПБ.

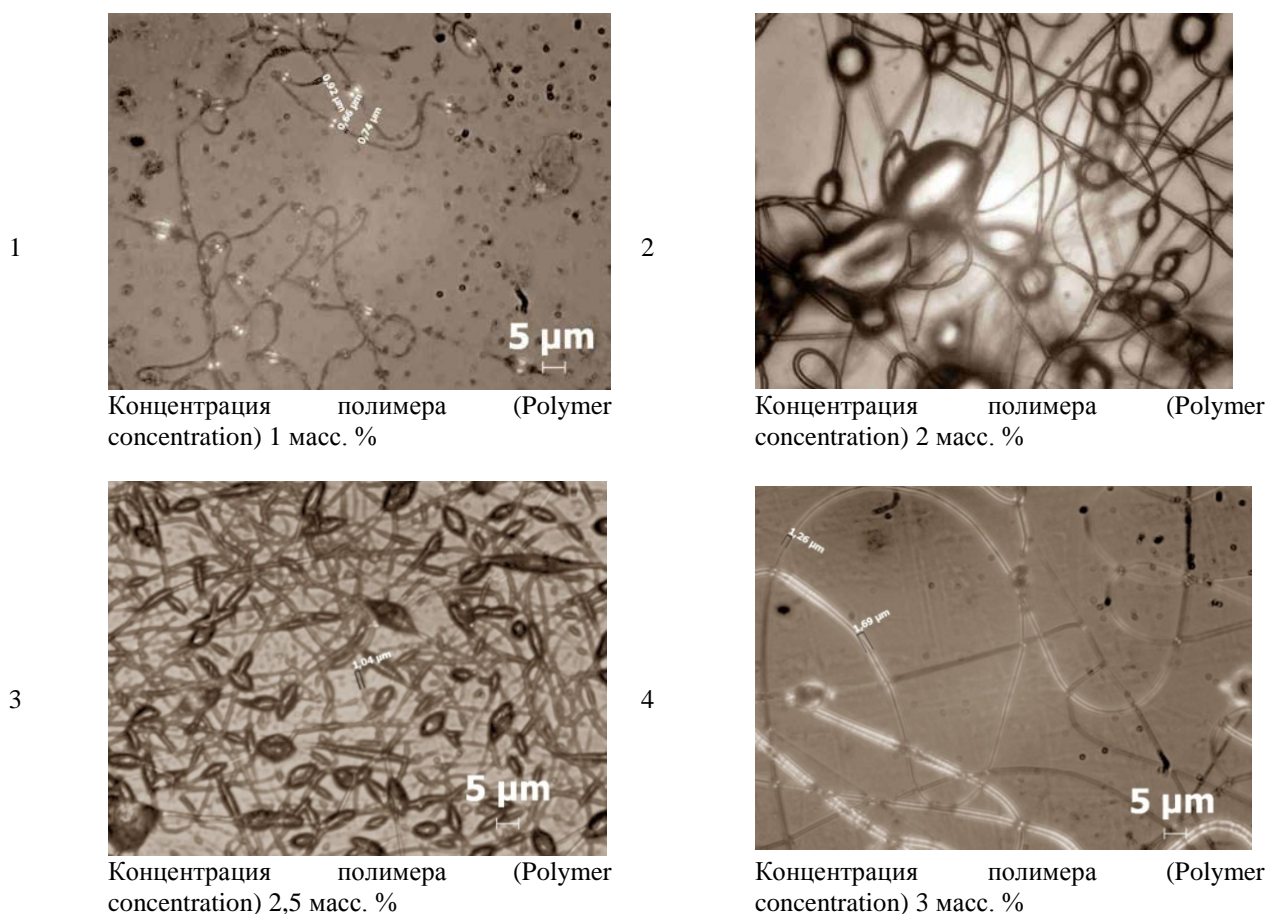


Рисунок 1. Микрофотографии волокон синдиотактического 1,2-ПБ, полученных при различных концентрациях полимера в формовочном растворе (условия получения волокон: $U = 17,5$ кВ; $l = 18$ см; растворитель хлороформ)

Figure 1. Microphotographs of syndiotactic 1,2-PB fibers obtained at various polymer concentrations in a molding solution (conditions for obtaining fibers: $U = 17.5$ kV, $l = 18$ cm, solvent chloroform)

Таблица 1.

Влияние степени функционализации 1,2-ПБ на диаметр волокон d в нетканом материале

Table 1.

Influence of the degree of functionalization of 1,2-PB on the diameter of fibers d in a non-woven material

№	Степень эпексидирования (Degree of epoxidation), %	d , мкм (mkm)
1	0	$6,5 \pm 1,2$
2	4,7	$5,0 \pm 1,1$
3	11,9	$3,1 \pm 1,0$
4	17,2	$2,9 \pm 1,0$
5	18,3	$2,8 \pm 0,9$
6	25,1	$2,3 \pm 0,8$
7	31,3	$< 2,0$

На основе данных графика ориентации волокон (рисунок 2), определен угловой интервал ориентации волокон Ξ , ° и степень ориентации волокон в нетканом материале O , % (таблица 2). Это значение позволяет определить количественно угол отклонения и степень ориентации волокон от условного среднего вектора. Рассчитанный

интервал ориентации Ξ , ° для ориентированных волокон составляет 1,5° и степень ориентации O , % составляет 100%. Тогда как для частично ориентированных волокон $\Xi = 84^\circ$ и $O = 24\%$ (таблица 2; рисунок 3).

В спектрах FFT кросс-ориентированных волокон (таблица 2, пп. 4) наблюдается две области максимума интенсивности пикселей, а на графиках зависимости степени ориентации от угла наблюдается два экстремума (рисунок 4). Установлено, что интенсивность пиков соответствующих ориентации волокон с продольным и поперечным направлением близка, т. е. соотношение волокон с взаимно перпендикулярным расположением составляет 1:1 (таблица 2). Интервалы ориентаций для каждого экстремума составляют 11° и 9° (таблица 2). На основе графиков FFT (рисунок 4) рассчитан угол между двумя типами волокон, который в этом случае равен 90° , что свидетельствует о практически перпендикулярном расположении волокон друг относительно друга.

Таблица 2.

Степень ориентации O , %, размах вектора ориентации волокон Ξ , ° нетканых материалов на основе эпексидированных производных синдиотактического 1,2-ПБ полученных методом электроспиннинга

Table 2.

Degree of orientation O , %, the span of the fiber orientation vector Ξ , ° of nonwoven materials based on epoxidized derivatives of syndiotactic 1,2-PB obtained by the method of electrospinning

№, пп	Образец Sample	O , %	Ξ , °	Угол кросс-ориентации (Angle of cross-orientation), °
1	Ориентированные волокна Oriented fibers	100	1,5	–
2	Частично ориентированные волокна Partially oriented fibers	24	84	–
3	Неориентированные волокна Unoriented fibers	0	–	–
4	Поперечно ориентированные волокна Cross-oriented fibers	50/50	11/9	90

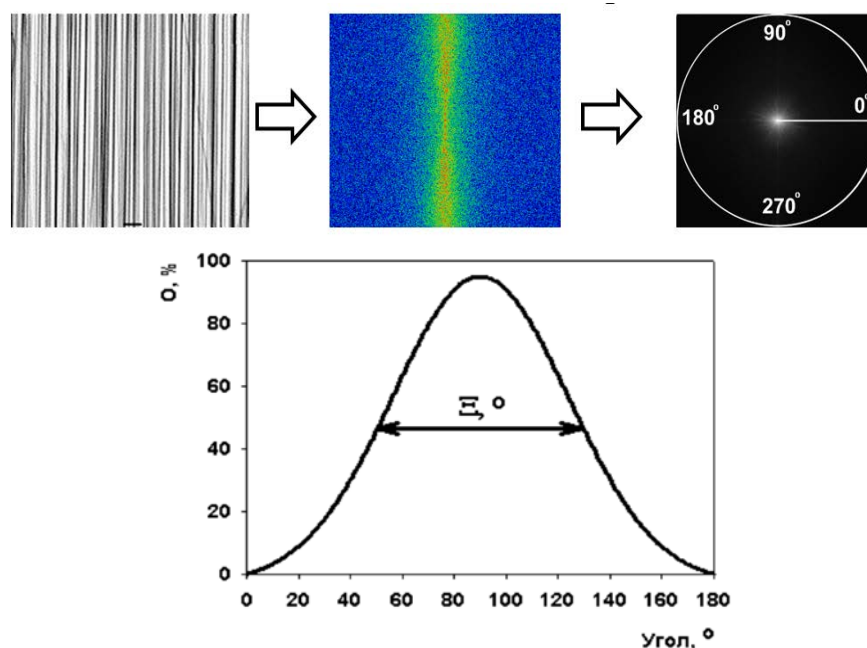


Рисунок 2. График зависимости интенсивности пикселей в полярных координатах
Figure 2. Graph of the intensity of pixels in polar coordinates

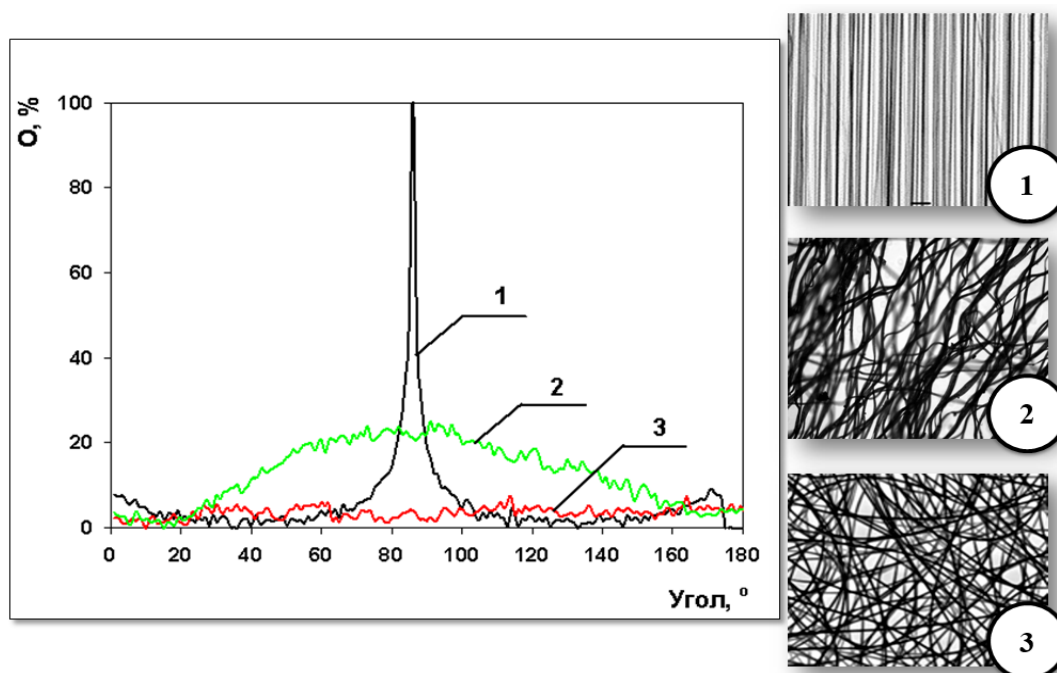


Рисунок 3. Степень ориентации волокон эпоксирированных синдиотактического 1,2-ПБ в нетканом материале: 1 – ориентированные волокна; 2 – частично ориентированные волокна; 3 – неориентированные волокна

Figure 3. Degree of orientation of epoxidized syndiotactic 1,2-PB fibers in a non-woven material: 1 – oriented fibers; 2 – partially oriented fibers; 3 – undirected fibers

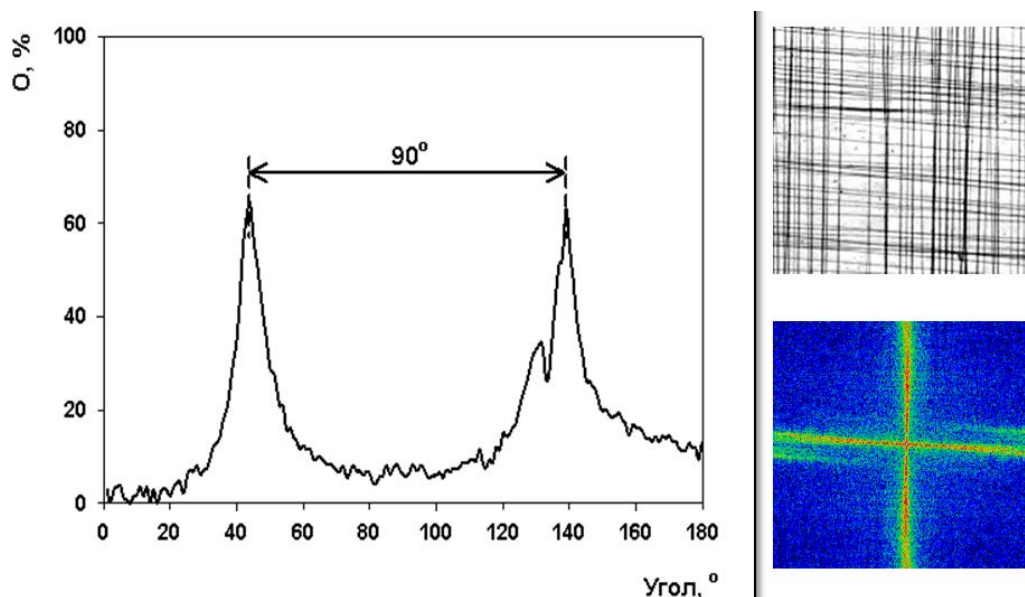


Рисунок 4. Степень ориентации кросс-ориентированных волокон эпоксирированных производных синдиотактического 1,2-ПБ в нетканом материале, образец № 4.

Figure 4. Degree of orientation of cross-oriented fibers of epoxidized derivatives of syndiotactic 1,2-PB in non-woven material, sample No. 4.

Заклучение

На основе синдиотактического 1,2-ПБ и эпоксирированных производных, с использованием метода электроспиннинга, могут быть получены нетканые материалы с различной

степенью и вариантами ориентации волокон в составе нетканых материалов. Использование эпоксирированных производных синдиотактического 1,2-ПБ с различным содержанием оксигановых групп позволяет регулировать диаметр волокон в нетканых материалах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Севостьянова В.В., Головкин А.С., Филиппов Д.Е., Глушкова Т.В., Борисов В.В., Бураго А.Ю., Барбараш Л.С. Выбор оптимальных параметров электроспиннинга для изготовления сосудистого графта малого диаметра из поликапролактона // Фундаментальные исследования. 2014. № 10-1. С. 180–184.
- 2 Abdulin M.I., Glazyrin A.B., Basyrov A.A., Tagirova Y.A., Atnabaev I.Y. Electrospinning of syndiotactic 1,2-polybutadiene // European researcher. Series A. 2012. T. 33. № 11. С. 1820
- 3 Боровик А.М. Исследование значимости параметров модели подвижности Дарвиша для описания токопереноса в наноразмерных моп-транзисторах // Доклады БГУИР. 2015. № 1 (87).
- 4 Салимова А.И. Использование полимеров в производстве нетканых материалов // Вестник казанского технологического университета. 2013.
- 5 <http://statsoft.ru/home/textbook/modules/stexdes.html>, дата обращения 25.06.2017 г.
- 6 <http://ru.dsplib.org/content/dft.html>, дата обращения 25.06.2017 г.
- 7 <http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/electromolding.pdf>, дата обращения 25.06.2017 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Раил Н. Галиахметов д.т.н., профессор, инженерный факультет, кафедра технической химии и материаловедения, Башкирский государственный университет, ул. Мингажева, 100, г. Уфа, 450078, Россия, rail007@mail.ru

Азамат А. Басыров инженер, инженерный факультет, кафедра технической химии и материаловедения, лаборатория трехмерного прототипов, Башкирский государственный университет, ул. Мингажева, 100, г. Уфа, 450078, Россия, azabus1985@gmail.com

Рустам Р. Нагаев магистрант, инженерный факультет, кафедра технической химии и материаловедения, лаборатория трехмерного прототипирования, Башкирский государственный университет, ул. Мингажева, 100, г. Уфа, 450078, Россия, rustam.nagaev@gmail.com

Аннета А. Николаева студент, инженерный факультет, кафедра технической химии и материаловедения, лаборатория трехмерного прототипирования, Башкирский государственный университет, ул. Мингажева, 100, г. Уфа, 450078, Россия, nikolaevaanneta@gmail.com

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Раил Н. Галиахметов предложил методику проведения эксперимента и организовал производственные испытания

Азамат А. Басыров обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провёл эксперимент, выполнил расчёты

Рустам Р. Нагаев консультация в ходе исследования

Аннета А. Николаева написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 27.03.2017

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 11.05.2017

REFERENCES

- 1 Sevost'yanova V.V., Golovkin A.S., Filip'ev D.E., Glushkova T.V., Borisov V.V., Burago A.Yu., Barbarash L.S. The choice of optimal parameters of electrospinning for making the vascular graft of small diameter of the polycaprolactone. Fundamental'nye issledovaniya [Fundamental research]. 2014. no. 10-1. pp. 180–184. (in Russian).
- 2 Abdulin M.I., Glazyrin A.B., Basyrov A.A., Tagirova Y.A., Atnabaev I.Y. Electrospinning of syndiotactic 1,2-polybutadiene. European researcher. Series A. 2012. vol. 33. no. 11. pp. 1820
- 3 Borovik A.M. Study of the significance of the model parameters mobility Darwish to describe the sign in a nanoscale MOSFET. Doklady BGUIR [Reports BSUIR]. 2015. no. 1 (87). (in Russian).
- 4 Salimova A.I. The use of polymers in the production of nonwovens. Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Vestnik Kazanskogo technological University]. 2013. (in Russian).
- 5 URL: <http://statsoft.ru/home/textbook/modules/stexdes.html>, acceded at 25.06.2017 г.
- 6 URL: <http://ru.dsplib.org/content/dft.html>, acceded at 25.06.2017 г.
- 7 URL: <http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/electromolding.pdf>, acceded at 25.06.2017 г.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Rail N. Galiahetov doctor of technical sciences, professor, faculty of engineering, department of technical chemistry and materials science, Bashkir State University, Mingazheva, 100, Ufa, 450078, Russia, rail007@mail.ru

Azamat A. Basirov engineer, engineering department, chair of technical chemistry and materials science, laboratory of three-dimensional prototypes, Bashkir State University, Mingazheva str., 100, Ufa, 450078, Russia, azabus1985@gmail.com

Rustam R. Nagaev graduate student, engineering department, chair of technical chemistry and materials science, laboratory of three-dimensional prototypes, Bashkir State University, Mingazheva str., 100, Ufa, 450078, Russia, rustam.nagaev@gmail.com

Anneta A. Nikolaeva student, engineering department, chair of technical chemistry and materials science, laboratory of three-dimensional prototypes, Bashkir State University, Mingazheva str., 100, Ufa, 450078, Russia, nikolaevaanneta@gmail.com

CONTRIBUTION

Rail N. Galiahetov review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Azamat A. Basirov review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Rustam R. Nagaev consultation during the study

Anneta A. Nikolaeva wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 3.27.2017

ACCEPTED 5.11.2017