

02.00.00 Chemical sciences

02.00.00 Химические науки

UDC 541.64

**Electrospinning of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene**<sup>1</sup> Marat I. Abdullin<sup>2</sup> Andrei B. Glazyrin<sup>3</sup> Azamat A. Basyrov<sup>4</sup> Yuliya A. Tagirova<sup>5</sup> Igor' Yu. Atnabaev

<sup>1-5</sup> Bashkiria State University, Russia  
32, Zaki Validi street, Ufa, 450076

<sup>1</sup> Dr. (Chemical)

E-mail : ProfAMI@yandex.ru

<sup>2</sup> PhD (Chemical)

E-mail: glaab@inbox.ru

<sup>3</sup> PhD student

E-mail: azacompany@rambler.ru

<sup>4</sup> Laboratory Assistant

E-mail: julija.asylbaeva@mail.ru

<sup>5</sup> Laboratory Assistant

E-mail: igorsharan@mail.ru

**Abstract.** The article presents the method for preparation of syndiotactic 1,2-polybutadiene fibers via electrospinning. Optimum electrospinning conditions were defined by the method of experiment design. The article determines that polymer concentration in forming solution effects the type and diameter of syndiotactic 1,2-polybutadiene fibers.

**Keywords:** electrospinning; fibres; polybutadiene; experiment design.

**Введение.** Электроспиннинг является одним из наиболее перспективных методов получения полимерных нановолокон неограниченной длины путем растяжения струи полимерного раствора в электрическом поле. К достоинствам метода относятся его относительная технологическая простота и низкая стоимость, а также возможность создания волокон практически из любых растворимых полимеров.

Полимерные микро- и нановолокнистые нетканые материалы, полученные методом электроспиннинга, широко используются для очистки и фильтрации различных сред от примесей аэрозольных частиц, дисперсий, эмульсий и т.д., создания эффективных носителей каталитических систем при тонком химическом синтезе, в электронных устройствах в качестве сенсоров, в медицине для очистки и разделения крови [1-2].

Перспективным полимером для получения указанных материалов представляется синдиотактический 1,2-ПБ. Благодаря комплексу ценных свойств 1,2-СПБ находит широкое применение в резинотехнической, шинной, электротехнической, строительной, обувной отраслях промышленности, в производстве пластмасс, адгезивов. Полимер является физиологически безвредным, что определяет возможность его использования в медицине и фармацевтике.

Целью данной работы являлось изучение процесса электроспиннинга синдиотактического 1,2-ПБ, определение оптимальных условий получения волокон синдиотактического 1,2-ПБ методом планирования эксперимента.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Использовались промышленные образцы 1,2-полибутадиена производства ОАО «Ефремовский завод СК» среднечисловой молекулярной массой  $M_n$  от 1000 до 150000 и содержанием в макромолекулах звеньев 1,2- и 1,4-полимеризации 70–85 мол. %. Образец

1,2-полибутадиена очищали переосаждением в системе хлороформ-этанол, далее полимер дважды промывали спиртом и сушили под вакуумом при 60°C до постоянной массы.

Волокна синдиотактического 1,2-полибутадиена получали по методу [3], при следующих условиях: концентрация раствора 1,2-полибутадиена 2–5 %, напряжение между катодом и анодом 5–20 кВ, расстояние между флиерой и коллектором 13–23 см (рис. 1).

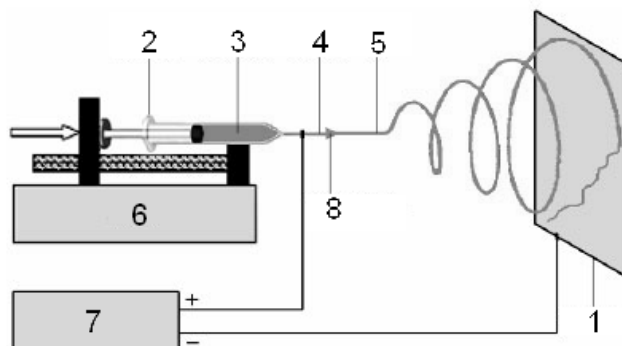


Рис. 1. Принципиальная схема установки получения волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена: 1 - коллектор, 2 - шприц, 3 - раствор полимера, 4 - игла, 5 - струя полимерного раствора, 6 - насос, 7 - высоковольтный источник тока, 8 - конус Тейлора.

Диаметр волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена определяли на оптическом микроскопе «Axio Imager D2m» производства фирмы «Karl Zeiss».

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизацию процесса получения волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена проводили с использованием математического метода планирования эксперимента по плану Плакета-Бурмана [4]. В качестве факторов использованы:  $x_1$  - концентрация синдиотактического 1,2-ПБ,  $x_2$  - напряжение между катодом и анодом,  $x_3$  - расстояние между флиерой и коллектором. В качестве параметра оптимизации -  $y$  использовали диаметр волокон. Основные факторы и уровни их варьирования представлены в таблице 1.

Таблица 1

#### Основные факторы и уровни их варьирования

Условия эксперимента	Обозначения	Факторы		
		$x_1$	$x_2$	$x_3$
Нулевой уровень	$x_{i0}$	4	17,5	18
Интервал варьирования	$\Delta x_i$	2	5	10
Верхний уровень	$x_{iв}$	5	20	23
Нижний уровень	$x_{ин}$	3	15	13

Результаты реализации матрицы планирования эксперимента приведены в таблице 2, где  $\bar{y}_u$  является средним арифметическим выборки из 20 выходных параметров, в каждой точки матрицы, подчиняющихся нормализационному закону.

Представление результатов проведенных экспериментальных исследований на основании построенного плана выполнено с использованием аддитивного уравнения вида (I):

$$y = b_0 + f_1[x_1] + f_2[x_2] + f_3[x_3] \quad (I)$$

где  $f_i[x_i]$  – уравнение  $x_i$ , которое может быть представлено в виде матрицы (II):

$$f_i[x_i] = \begin{cases} b_{i1} & \text{при } x_i = x_{i1} \\ b_{i2} & \text{при } x_i = x_{i2} \\ b_{i3} & \text{при } x_i = x_{i3} \end{cases} \quad (\text{II})$$

Величины коэффициентов эффектов  $b_{ik}$  и значение  $b_0$  рассчитаны на основе формул (III) и (IV):

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^N y_u}{N} \quad (\text{III})$$

$$b_{ik} = \frac{\sum_{u=1}^N y_{iu}^k}{N/m} \quad (\text{IV})$$

где  $y_{iu}^k$  – выход в  $u$ -м варианте плана, где  $i$  – фактор на  $k$ -уровне;  $m$  – число уровней каждого фактора.

Таблица 2

**Рандомизированная матрица двухуровневого  
трехфакторного план Плакета – Бурмана**

№	Кодированные значения			Экспериментальные значения			$\bar{y}_u$
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
1	-	-	-	3	15,0	13	2,36±0,19
2	+	+	-	5	20,0	13	2,12±0,14
3	0	0	0	4	17,5	18	4,09±0,29
4	-	+	+	3	20,0	23	2,25±0,18
5	+	-	+	5	15,0	23	3,27±0,37
6	+	+	+	5	20,0	23	3,19±0,29
7	-	+	-	3	20,0	13	2,54±0,36
8	-	-	+	3	15,0	23	2,74±0,37
9	+	-	-	5	15,0	13	3,30±0,27

В результате математической обработки экспериментальных данных получена модель процесса электроспинга синдиотактического 1,2-ПБ в виде уравнения регрессии (V), описывающий влияние факторов на выходной параметр  $y$ :

$$\hat{Y} = 0,25 \cdot x_1 - 0,19 \cdot x_2 + 0,14 \cdot x_3 - 0,12 \cdot x_1 x_2 + 0,12 \cdot x_1 x_3 + 0,05 \cdot x_2 x_3 + 0,22 \cdot x_1 x_2 x_3 + 2,72 \quad (\text{V})$$

На основе уравнения модели процесса электроспининга установлено, что приращенное значение константы фактора концентрации в 5–6 раз выше, чем для фактора напряжения и расстояния (формула V). Экспериментальные данные свидетельствуют, что при концентрации полимера в растворе 1 % наблюдается разрывы волокон 1,2-СПБ с образованием сфероидных частиц (табл. 4, пп. 1). При увеличении концентрации полимера до 2–2,5 % наблюдается






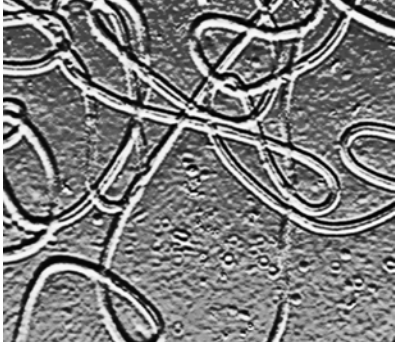
образование веретенообразных структур вследствие поверхностной капиллярной неустойчивости струи, возникающей в результате конкуренции сил поверхностного натяжения и электростатических сил и приводящей к изменению морфологии поверхности струи и нарушению ее цилиндричности [5]. Иная картина наблюдается при увеличении концентрации до 3 %, при этом образуются цилиндрические волокна без веретенообразных структур (табл. 4, пп. 4). Таким образом, концентрация полимера в формовочном растворе оказывает значительно более сильное влияние на диаметр волокон, чем напряжение и расстояние между флиерой и коллектором.

Кроме того установлено, что изотропия поверхности волокон так же зависит от концентрации полимера в растворе. Так, с увеличением концентрации увеличивается изотропия поверхности, что возможно связано с более равномерным испарением растворителя из струи раствора полимера [6].

Изучено влияние природы растворителя на тип и толщину получаемых волокон. Установлено что наиболее подходящим растворителем для получения волокнистых материалов является хлористый метилен ( $t_{\text{кип}} 40^{\circ}\text{C}$ ). При этом наблюдается формирование волокон цилиндрической формы по всей длине волокна. При использовании же растворителей с температурой кипения более  $50^{\circ}\text{C}$  (хлороформ, бензол, толуол) наблюдается деформация волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена с образованием веретенообразных структур. Данный факт возможно связан с неравномерным испарением растворителя из полимерной струи.

Таблица 3

**Образцы микроволокон синдиотактического 1,2-ПБ соответствующих точкам матрицы планирования эксперимента**

<p style="text-align: center;"><b>Образец №1</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Образец №2</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Образец №3</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>Образец №4</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Образец №5</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Образец №6</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>Образец №7</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>Образец №8</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>Образец №9</b></p>

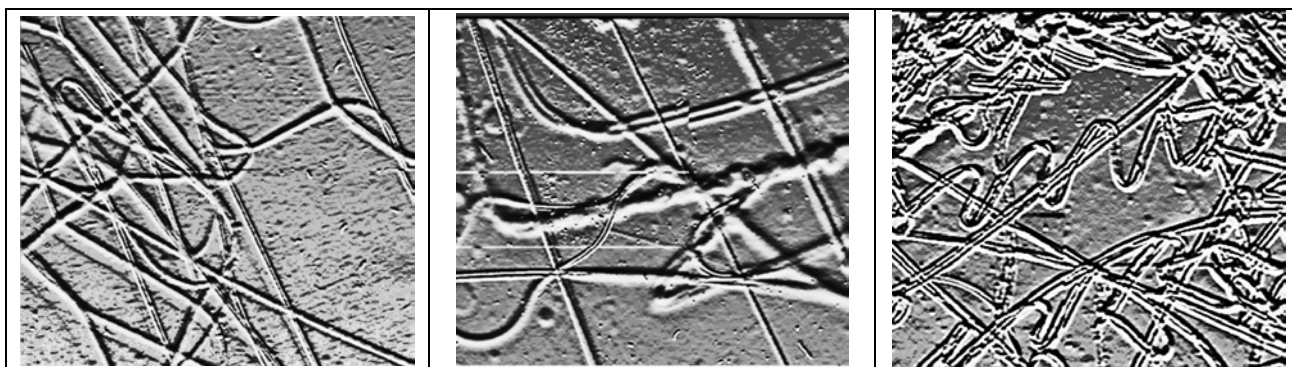
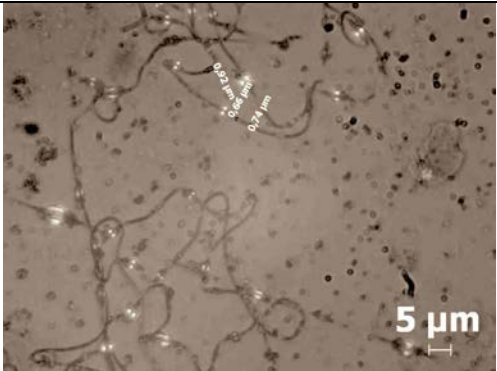
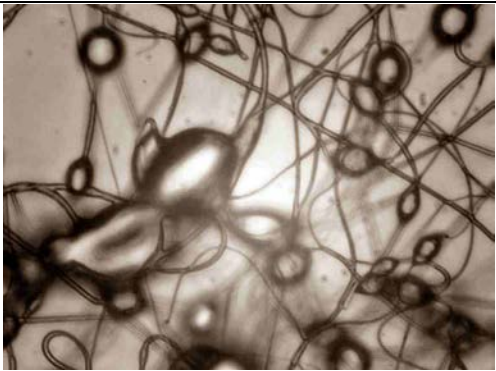
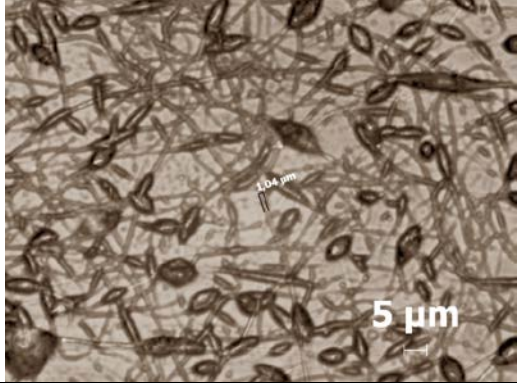
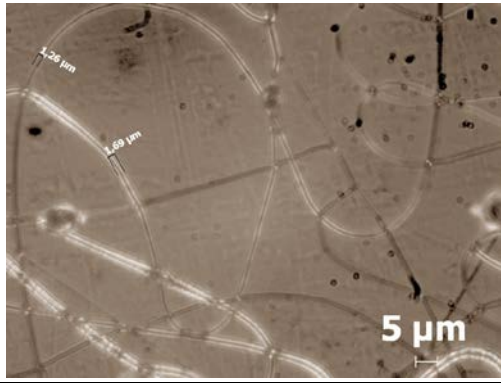


Таблица 3

Микрофотографии волокон синдиотактического 1,2-ПБ полученных при различных концентрациях полимера в формовочном растворе

№ пп.		№ пп.	
1		2	
№ пп.	Концентрация полимера 1%	№ пп.	Концентрация полимера 2%
3		4	
	Концентрация полимера 2,5%		Концентрация полимера 3%

Таким образом, показана возможность получения волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена методом электроспиннинга с диаметром волокон от 2 до 4 мкм. Методом математического планирования эксперимента по плану Плакета-Бурмана установлено, что определяющее влияние на диаметр волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена оказывает концентрация полимера в формовочном растворе. Выявлено, что для получения волокон однородной формы с изотропией поверхности концентрация полимера в формовочном растворе должна составлять от 3 до 5%. Определены граничные условия проведения процесса электроспиннинга волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена.

**Примечания:**

1. Andreas Greiner. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers / Andreas Greiner, Joachim H. Wendorff. Angewandte Chemie International Edition, V. 46, I. 30, P. 5670–5703, 2007

2. Dietmar W. Hutmacher<sup>1</sup>. Melt Electrospinning / Dietmar W. Hutmacher<sup>1</sup>, Paul D. Dalton. Chemistry – An Asian Journal, V. 6, I. 1, P. 44–56, 2011
3. Xiufeng Hao. Syndiotactic 1,2-polybutadiene fibers produced by electrospinning / Xiufeng Hao, Xuequan Zhang. Materials Letters, March 2007, V. 61, I. 6, P. 1319-1322
4. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. М.: Наука, 1976, 279 с.
5. Шутов А.А. Формирование и зарядка струй, капель и пленок слабопроводящих жидкостей в электрическом поле. Дис. ...канд. хим. наук. 02.00.06. Москва, 2008.
6. <http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/electromolding.pdf>, дата обращения 29.07.2012

УДК 541.64

### Электроспиннинг синдиотактического 1,2-полибутадиена

<sup>1</sup> Марат Ибрагимович Абдуллин

<sup>2</sup> Андрей Борисович Глазырин

<sup>3</sup> Азамат Айратович Басыров

<sup>4</sup> Юлия Аглямона Тагирова

<sup>5</sup> Игорь Юрьевич Атнабаев

<sup>1-5</sup> Башкирский государственный университет, Россия

450014, г. Уфа, ул. Мингажева 100

<sup>1</sup> доктор химических наук

E-mail : ProfAMI@yandex.ru

<sup>2</sup> кандидат технических наук

E-mail: glaab@inbox.ru

<sup>3</sup> аспирант

E-mail: azacompany@rambler.ru

<sup>4</sup> лаборант

E-mail: julija.asylbaeva@mail.ru

<sup>5</sup> лаборант

E-mail: igorsharan@mail.ru

**Аннотация.** Показана возможность получения волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена методом электроспиннинга. Методом планирования эксперимента определены оптимальные условия проведения процесса электроспиннинга. Установлено что определяющее влияние на тип и диаметр волокон синдиотактического 1,2-полибутадиена оказывает концентрация полимера в формовочном растворе.

**Ключевые слова:** электроспиннинг; волокна; полибутадиен; планирование эксперимента.