

На правах рукописи



БАСЫРОВ АЗАМАТ АЙРАТОВИЧ

**ЭПОКСИДИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА.
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ**

Специальность 05.17.06 – «Технология и переработка
полимеров и композитов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2019 г

Работа выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель – **Абдуллин Марат Ибрагимович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Попов Анатолий Анатольевич**
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова» /
кафедра химии инновационных
материалов и технологий,
заведующий кафедрой

Понеделькина Ирина Юрьевна
кандидат химических наук, доцент
ФГБУ «Институт нефтехимии и катализа РАН» /
лаборатория органического синтеза,
старший научный сотрудник

Ведущая организация – ФГБУН «Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук» (г. Москва)

Защита диссертации состоится «12» декабря 2019 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 999.123.02 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан « » 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Полетаева Ольга Юрьевна

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Важным направлением в химии высокомолекулярных соединений является создание полимеров и полимерных материалов с новыми или улучшенными свойствами. Одним из эффективных и экономически оправданных путей синтеза таких полимерных продуктов является химическая модификация известных полимеров с сохранением степени полимеризации. Удобными для модификации являются полимеры, макроцепи которых содержат различные ненасыщенные связи. Наличие таких связей позволяет вводить в состав полимерных цепей заместители различной химической природы, в том числе содержащие гетероатомы.

Интересным с точки зрения химической модификации полимером является синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ) благодаря наличию в боковых фрагментах макромолекул реакционноспособных двойных углерод-углеродных связей. Между тем, химическая 1,2-СПБ остается практически неизученной. Это, по-видимому, обусловлено и тем, что указанный полидиен является относительно новым для химической индустрии полимерным продуктом - промышленность лишь приступает к освоению его производства. В связи с этим, изучение модификации 1,2-СПБ путем химических превращений макромолекул, изучение физико-химических свойств модифицированных полимерных продуктов и поиск областей их практического применения является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения.

Степень разработанности темы

Большой вклад в изучение методов эпоксицирования полибутадиенов внесли следующие авторы: Дурганян А.А., Дрюк В.Г., Войцеховская М.А., Woods K.W., Law K.S., Roy S., Gnессо S., Jacobi M.M.

Несмотря на большое количество работ по тематике эпоксицирования, модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ) остаются практически неизученной, открытыми остаются вопросы физико-химических свойств модификатов 1,2-СПБ содержащих оксирановые группы в звеньях 1,2- и/или 1,4-полимеризации бутадиена.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 05.17.06 – «Технология и переработки полимеров и композитов»: «1. Полимеры синтетические и природные, получение исходных веществ и их анализ, разработка рецептуры; процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика.

Цель работы

Химическая модификация 1,2-СПБ путем введения в состав макромолекул оксирановых групп и изучение свойств полученных полимерных продуктов.

При этом решались следующие задачи:

1. Синтез эпоксисодержащих полимеров на основе 1,2-СПБ.
2. Изучение физико-химических свойств синтезированных полимерных продуктов.
3. Поиск областей практического применения модифицированного 1,2-СПБ, содержащего оксирановые группировки.

4. Разработка принципиальных технических схем производства нетканых материалов на основе эпоксицированного 1,2-СПБ.

Научная новизна

Впервые выявлены основные закономерности эпоксицирования 1,2-СПБ химическими реагентами различной природы. Установлено, что в зависимости от природы используемого эпоксицирующего агента оксиановые группы формируются в звеньях 1,2- и/или 1,4-полимеризации бутадиена.

Впервые показано влияние степени функционализации 1,2-СПБ и строения модифицированных звеньев макромолекул на физико-химические свойства синтезированных полимерных продуктов: характеристическую вязкость растворов модифицированного полимера, текучесть полимерного расплава, температуру стеклования, термическую стабильность и адгезионные свойства.

Впервые продемонстрирована возможность модификации эпоксидными группами поверхности волокон нетканых материалов на основе 1,2-СПБ, полученных методом электроспиннинга.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в разработке методов селективного синтеза эпоксицированных производных 1,2-СПБ. Практическая значимость работы заключается в разработке простого и эффективного способа синтеза эпоксицированных на поверхности готового нетканого материала из 1,2-СПБ. Полученные поверхностно-эпоксицированные нетканые материалы перспективны с точки зрения практического применения в производстве эластичных масло-бензостойких изделий, а также их дальнейшей функционализации.

Методология и методы исследования

При решении поставленных задач были использованы современные экспериментальные методы изучения структуры эпоксицированных 1,2-СПБ методами ИК-фурье, ЯМР C^{13} и H^1 – спектроскопии, аффинной хроматографии и светорассеяние растворов полимеров. При изучении физико-химических свойств полученных полимеров использовалась термографиметрическая и дифференциально сканирующая calorиметрия, атомно-силовая микроскопия и ротационная вискозиметрия.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза эпоксицированных производных 1,2-СПБ, содержащих, в составе макромолекул оксиановые группы в звеньях 1,2- и/или 1,4-полимеризации бутадиена.

2. Реологические и теплофизические свойства модификатов 1,2-СПБ.

3. Технология получения нетканых материалов на основе 1,2-СПБ и эпоксицированных производных 1,2-СПБ.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты работы доложены на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Химия и технология материалов, включая наноматериалы» (Волгоград, 2011); Всероссийском научно-исследовательском конкурсе научных работ в области химии (Уфа, 2010); Международной научно-практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения» (Тамбов, 2011); Международной научно-технической конференции «Инновации и перспективы сервиса» (Уфа, 2011); Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки» (Чебоксары, 2012); Международной научно-практической конференции «Химия и химические технологии. Пластмассы, полимерные и синтетические мате-

риалы, каучуки, резинотехнические изделия, шины и их производство» (Чехия, 2011); Всероссийской научной конференции «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений» (Уфа, 2016).

Публикации

По теме диссертации опубликованы: одна монография, 5 глав в монографиях, 12 статей, в том числе 6 в журналах, рекомендованных ВАК, одна в журнале индексируемой в Scopus, 10 тезисов докладов, получено 10 патентов на изобретения.

Структура и объём работы

Диссертационная работа изложена на 156 страницах, содержит 15 схем, 39 рисунков, 24 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка использованной литературы, насчитывающего 174 ссылки.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обозначены научная и практическая значимость и актуальность работы.

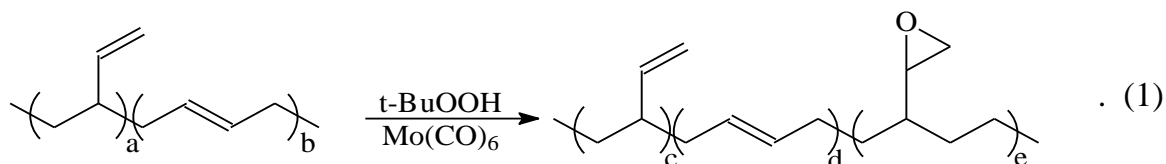
В первой главе рассмотрены публикации, обобщены сведения по теме диссертации. На основании зарубежного и отечественного опыта проведен анализ методов синтеза эпоксицированных органических продуктов. Рассмотрены способы получения модифицированных оксиановыми группами полидиенов, свойства и области их применения. Сформулированы цели и задачи настоящего исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследований. В работе были использованы физико-химические методы: термогравиметрический анализ с применением оборудования фирмы MettlerToledo; реологические свойства полимеров и полимерных композиций изучались с использованием прибора ИИРТ, светорассеяние растворов полимеров - с помощью автоматического фотометра светорассеяния модели "Fica-50" фирмы Fica ARZ, молекулярную структуру полученных полимерных продуктов - с применением ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии.

Опытно-промышленные образцы 1,2-СПБ были предоставлены ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука». Полидиен содержал 84 мол.% звеньев 1,2-поли-меризации бутадиена, а также 16 мол.% звеньев 1,4-присоединения мономера.

Третья глава посвящена методам модификации 1,2-СПБ эпоксицирующими агентами различной химической природы. Изучено эпоксицирование 1,2-СПБ *трет*-бутилгидропероксидом (*t*-BuOOH) в присутствии гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Образование эпоксидных группировок было подтверждено наличием в углеродных ЯМР-спектрах модифицированного 1,2-СПБ сигналов при 57,19 м.д. и дублетных 55,88 м.д., соответствующих эпоксидным группам в 1,2-звеньях полимеризации мономера. Одновременно в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдалось снижение интенсивности триплетных 113,7-115,2 м.д. и дублетных 142,6-144,1 м.д. сигналов, соответствующих звеньям 1,2-полимеризации мономера, тогда как интенсивность дублетных сигналов при 129,2-131,7 м.д., соответствующих двойным $>\text{C}=\text{C}<$ связям в звеньях 1,4-полимеризации бутадиена в модифицированном 1,2-СПБ оставалась практически без изменений и соответствовала исходному полидиену.

Данные ЯМР-спектроскопии позволяют сделать важный вывод – эпоксицированию *t*-BuOOH в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ подвергаются лишь $>\text{C}=\text{C}<$ связи, присутствующие в боковых звеньях макромолекул 1,2-СПБ:



Селективное эпексидирование 1,2-звеньев при действии $t\text{-BuOOH}$ в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$, по-видимому, обусловлено большей стерической доступностью боковых звеньев макромолекулы по сравнению с 1,4-звеньями макромолекул полидиена.

С целью выявления оптимальных условий реакции изучено влияние содержания эпексидирующего агента на степень функционализации 1,2-СПБ. Увеличение мольного соотношения [полимер]:[$t\text{-BuOOH}$] от 0,2 до 0,5 приводит к возрастанию максимальной степени функционализации полимера α от 10 до 23%. Однако увеличение указанного отношения выше 0,6 (при постоянном содержании $\text{Mo}(\text{CO})_6$) вызывает гелеобразование реакционной массы, что, по-видимому, обусловлено протеканием побочных реакций сшивки макромолекул полидиена.

Таким образом, показана возможность получения эпексидированного 1,2-СПБ действием $t\text{-BuOOH}$ в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$, причем степень модификации полимера и гелеобразование реакционной массы зависят от соотношения реагирующих компонентов. Важно, что модификации подвергаются исключительно 1,2-звенья макромолекул полидиена, тогда как присутствующие в составе макромолекул звенья 1,4-полимеризации остаются практически не затронутыми.

Изучено эпексидирование 1,2-СПБ оксопероксокомплексами типа $\text{Q}_3[\text{PM}_4\text{O}_{24}]$ (где: Q – катализатор межфазного переноса – цетилпиридиний хлористый; M – вольфрам, молибден или ванадий; P – остаток фосфорной кислоты), получаемыми *in situ* взаимодействием солей вольфрама, молибдена или ванадия в растворе фосфорной кислоты с пероксидом водорода в присутствии катализатора межфазного переноса.

Химическая природа использованных оксопероксокомплексов, а именно природа металла, входящего в состав комплекса, оказывает существенное влияние на степень эпексидирования полидиена и строения образующихся оксиановых групп. Модификация 1,2-СПБ комплексами ванадия при любых концентрациях реагента сопровождалась гелеобразованием реакционной массы, а степень эпексидирования не превышала 5%. При модификации 1,2-СПБ комплексами вольфрама или молибдена наблюдалось образование оксиановых группировок, причем указанные группировки формировались не только за счет эпексидирования 1,2-звеньев макромолекул, но и звеньев 1,4-присоединения мономера, образующихся в некотором количестве (в данном случае – 16%) при полимеризации бутадиена. Суммарная степень эпексидирования α в этом случае достигала 33%.

Согласно результатам ЯМР ^{13}C спектроскопии для модификатов 1,2-СПБ, полученных действием вольфрамового комплекса $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$, соотношение эпексидных групп в 1,2- и 1,4-звеньях макромолекул составляло 1:2,2. Тогда как в спектрах ЯМР ^{13}C 1,2-СПБ, модифицированного действием молибденсодержащего комплекса, соотношение эпексидных групп в 1,2- и 1,4-звеньях макромолекул было 1:6. Следовательно при взаимодействии 1,2-полидиена с $\text{Q}_3[\text{PMo}_4\text{O}_{24}]$ модификации в первую очередь подвергаются $>\text{C}=\text{C}<$ связи 1,4-звеньев макроцепей. В реакции эпексидирования 1,2-СПБ вольфрамсодержащий комплекс выступает как менее селективный реагент по сравнению с молибденсодержащим аналогом.

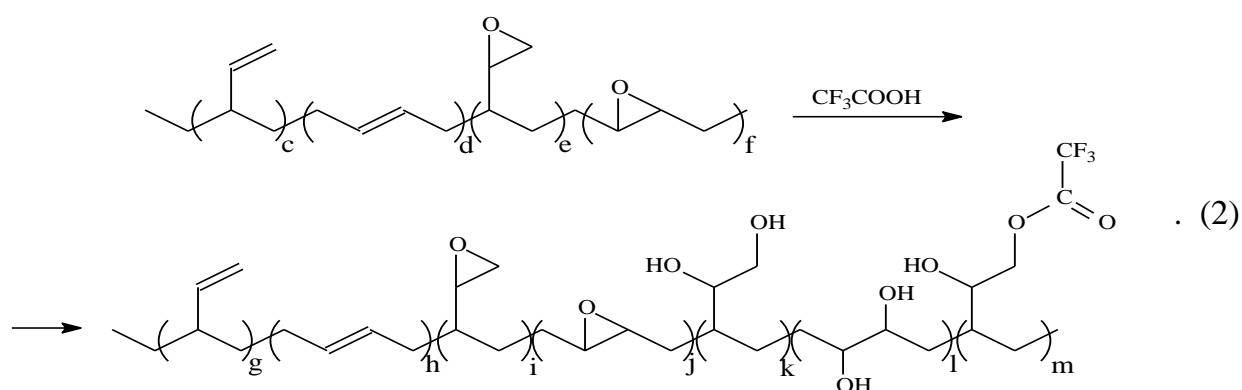
Таким образом, эпоксицирование 1,2-СПБ действием оксопероксокомплексов вольфрама или молибдена, в отличие от модификации *t*-BuOOH в присутствии Mo(CO)₆, позволяет получать оксирановые производные полидиена, содержащие оксидные группы как в основной, так и в боковой цепи макромолекул, причём оксопероксокомплексы вольфрама проявляют заметно более высокую активность в реакции эпоксицирования 1,2-СПБ, чем аналогичные комплексы молибдена. Важно, что функционализация 1,2-СПБ действием оксопероксокомплексами вольфрама или молибдена ведет к образованию эпоксицированных полимерных продуктов с более глубокой степенью модификации, чем при использовании *t*-BuOOH в присутствии Mo(CO)₆. Эпоксицированные 1,2-СПБ, полученные с использованием оксопероксокомплекса ванадия, характеризуются низкой степенью модификации (менее 5%), а реакция эпоксицирования сопровождается гелеобразованием реакционной массы.

Способы эпоксицирования синдиотактического 1,2-ПБ оксопероксокомплексами вольфрама и молибдена защищены патентами на изобретение (Патент РФ № 2486207, опубл. в БИ № 17-2013, 27.06.2013; Патент РФ № 2486210, опубл. в БИ № 17-2013, 27.06.2013).

Одним из эпоксицирующих агентов, применяемых в органической химии, является трифторнадуксусная кислота (ТФНУК). В связи с этим была изучена возможность модификации 1,2-СПБ действием ТФНУК, полученной *in situ*. При эпоксицировании 1,2-СПБ с использованием ТФНУК удалось получить полимерные продукты со степенью функционализации полимера α - до 35%.

Методом ЯМР ¹³C было показано, что при использовании в качестве модифицирующего агента ТФНУК, как и в предыдущем случае, в реакцию эпоксицирования 1,2-СПБ вовлекаются >C=C< связи не только в 1,2-, но и в 1,4-звеньях макромолекул. Обращает внимание, что в спектрах ЯМР ¹³C 1,2-СПБ, модифицированного действием ТФНУК, наряду с сигналами эпоксицированных групп присутствовали сигналы, соответствующие гликолевым группам. Кроме того, в макромолекулах 1,2-СПБ, модифицированного с использованием ТФНУК, наблюдалось образование сложноэфирных группировок.

Формирование в составе макромолекул модифицированного 1,2-СПБ гликолевых и сложноэфирных групп указывает на частичный гидролиз образующихся оксирановых групп и последующую их этерификацию трифторуксусной кислотой:



Таким образом при модификации 1,2-СПБ действием ТФНУК, в отличие от эпоксицирования полимера оксопероксокомплексами вольфрама или молибдена,

происходит образование в составе макромолекул не только оксирановых группировок, но и одновременно накопление гликолевых и сложноэфирных групп.

Данные ЯМР ^{13}C -спектроскопии эпоксирированных действием ТФНУК 1,2-СПБ согласуются с результатами изучения кинетики модификации полидиена указанным агентом. Установлено, что при использовании ТФНУК степень функционализации полимера достигала некоторого максимального значения, но затем происходило ее постепенное уменьшение (Рисунок 1, кривая 1). Последнее следует связывать с гидролизом образующихся оксирановых групп в условиях проведения химической модификации.

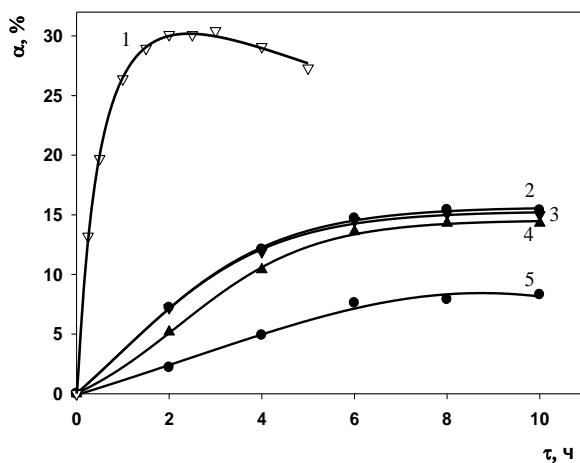


Рисунок 1 - Влияние природы надкислоты [НК] на кинетику накопления оксирановых групп при эпоксирировании 1,2-СПБ:

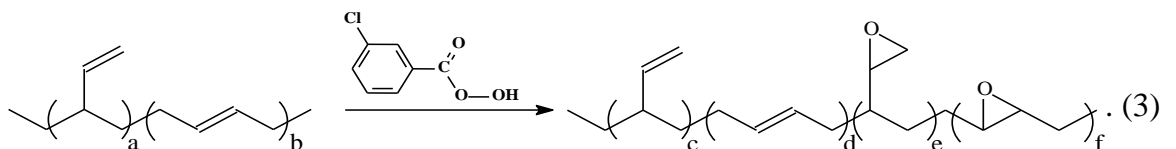
- 1 - ТФНУК;
- 2 - муравьиная надкислота;
- 3 - уксусная надкислота;
- 4 - молочная надкислота;
- 5 - пропионовая надкислота.

$$\begin{aligned} [\text{НК}]^* / [\text{C}=\text{C}] &= 0,5; \\ [\text{НК}]^* / [\text{H}_2\text{O}_2] &= 1. \end{aligned}$$

- мольная концентрация надкислоты в реакционной массе.

Таким образом, оксирановые группы при эпоксирировании 1,2-СПБ действием ТФНУК формируются как в 1,2-, так и в 1,4-звеньях макромолекул полимера, причем суммарная степень функционализация 1,2-полидиена достигает практически тех же значений, что и в случае модификации оксопероксокомплексами вольфрама или молибдена. Однако эпоксирирование 1,2-СПБ действием ТФНУК сопровождается побочными реакциями, а именно частичным гидролизом оксирановых групп и последующей их этерификации трифторуксусной кислотой.

При эпоксирировании синдиотактического 1,2-СПБ *мета*-хлорнадбзойной кислотой (МХНБК) удалось получить полимерные модификаты со степенью функционализации до 33%. Согласно ЯМР ^{13}C спектроскопии синтезированные продукты, полученные с использованием МХНБК, содержали оксирановые группировки как в 1,2-, так и в 1,4-звеньях макромолекул аналогично полимерным продуктам, синтезированным с использованием оксопероксокомплексов вольфрама или молибдена и ТФНУК:

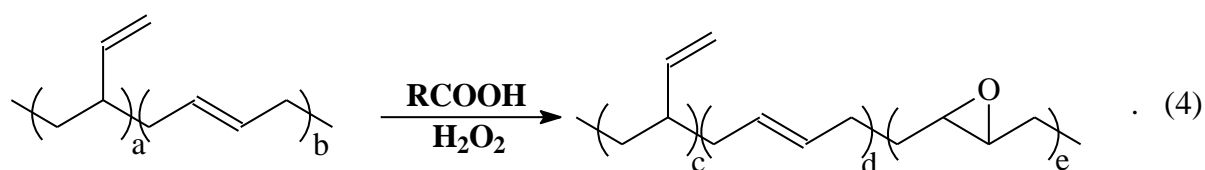


Изучение кинетики накопления оксирановых групп при модификации 1,2-СПБ с применением МХНБК показало, что продолжительность реакции до достижения максимальной степени эпоксирирования τ составляет 3-4 ч, тогда как при использовании ТФНУК или оксопероксокомплексов вольфрама или молибдена, не более 2 ч.

Таким образом, под действием МХНБК модификации подвергаются $>C=C<$ связи как в основной, так и в боковых звеньях макромолекул 1,2-СПБ, причем степень модификации 1,2-СПБ соизмерима со степенью функционализации, достигаемой при эпоксирировании оксопероксокомплексами вольфрама, молибдена или ТФНУК. Важно, что при эпоксирировании 1,2-СПБ действием МХНБК реакция проходит без побочных реакций гелеобразования реакционной массы и раскрытия оксирановых групп в отличие от модификации 1,2-СПБ трифторнадуксусной кислотой или оксопероксокомплексами ванадия. Однако реакция эпоксирирования 1,2-СПБ в случае использования МХНБК протекает в среднем в два раза медленнее по сравнению с процессом модификации действием оксопероксокомплексами вольфрама, молибдена или ТФНУК.

Изучена возможность синтеза эпоксирированного 1,2-СПБ с применением в качестве эпоксирирующего агента карбоновых надкислот (НК), полученных *in situ* взаимодействием соответствующей карбоновой кислоты (КК) и пероксида водорода. В качестве кислоты были использованы муравьиная, уксусная, пропионовая и молочная кислота. Установлено, что во всех случаях наблюдалось образование полимерных продуктов, содержащих эпоксидные группы (подтверждено методом ЯМР-спектроскопии). Однако максимальное содержание эпоксидных групп α в модифицированном полимере составляло не более 16%, что существенно ниже, чем при модификации 1,2-СПБ действием оксопероксокомплексов вольфрама, молибдена, а также ТФНУК или МХНБК.

Важно, что эпоксирированию карбоновыми надкислотами подвергались исключительно лишь $>C=C<$ связи звеньев 1,4-полимеризации мономера, присутствующие в некотором количестве в основной цепи полидиена, тогда как двойные связи звеньев 1,2-присоединения практически не эпоксирировались:



где: R – H-, CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH(OH)-.

Химическая природа карбоновых кислот оказывает существенное влияние на степень функционализации α 1,2-СПБ. При эпоксирировании полидиена действием карбоновых надкислот, полученных из муравьиной, уксусной, молочной или пропионовой кислоты, наблюдалось снижение максимальной степени эпоксирирования полимера α от 15 до 8% и увеличение времени достижения максимальной степени модификации τ от 7 до 10 ч при переходе от муравьиной к пропионовой кислоте, соответственно (Рисунок 1, кривые 2-5).

Таким образом, результаты эпоксирирования 1,2-СПБ карбоновыми надкислотами существенно иные, чем при модифицировании полидиена оксопероксокомплексами вольфрама, молибдена, а также ТФНУК или МХНБК. При эпоксирирова-

нии 1,2-СПБ карбоновыми надкислотами образование оксиановых групп происходит исключительно в звеньях 1,4-полимеризации мономера. Как следствие содержание эпоксидных групп в использованном 1,2-СПБ не превышает 16%, т.е. соответствует содержанию в данном полимере звеньев 1,4-полимеризации мономера. Указанное направление реакции эпоксидирования 1,2-СПБ надкислотами следует связывать с более высокой электронной насыщенностью двойных связей в основной цепи макромолекул, чем $>C=C<$ связей в боковых фрагментах макроцепей и более низкой реакционной способностью карбоновых надкислот, по сравнению с другими рассмотренными эпоксилирующими агентами.

Карбоновые надкислоты, как было показано выше, различаются по своей активности в реакции эпоксидирования 1,2-СПБ. Эти различия могут быть обусловлены: а) электронными, б) диффузионными факторами. В первом случае имеется ввиду влияние алифатического заместителя на величину эффективного заряда на кислотном атоме карбоксильной группы, что в свою очередь оказывает влияние на параметр pK_a (обратный десятичный логарифм константы диссоциации кислоты в водной фазе). А во втором случае - коэффициентами парциального распределения карбоновой кислоты lgP_1 и надкислоты lgP_2 в системе «органический растворитель-вода» (органический растворитель - толуол). Высокая активность молочной надкислоты ($pK_a = 7,7$) по сравнению с пропионовой ($pK_a = 9,8$) может быть обусловлена её более высокой кислотностью (Таблица 1).

С другой стороны различия в активности уксусной и пропионовой надкислот, имеющих близкие значения кислотности ($pK_a = 9,5$ и $9,8$, соответственно), следует связывать с более высокой растворимостью пропионовой кислоты ($lgP_2 = 0,19$) в органической фазе по сравнению с уксусной кислотой ($lgP_2 = 0,30$). Как следствие переход пропионовой кислоты ($lgP_1 = 0,21$) из органической фазы в водную и последующая стадия окисления кислоты пероксидом водорода протекают с меньшей скоростью, чем это наблюдалось в случае уксусной кислоты ($lgP_1 = -0,32$). Указанное объясняет более низкую активность пропионовой надкислоты по сравнению с уксусной кислотой в реакции эпоксидирования 1,2-СПБ.

Таблица 1 - Влияние показателя константы диссоциации кислоты pK_a , парциального коэффициента распределения карбоновых кислот lgP_1 и надкислот lgP_2 в системе «толуол-вода» на степень эпоксидирования α 1,2-СПБ ($[НК] / [C=C] = 0,5$; $[КК] / [H_2O_2] = 1$; $50^\circ C$)

Надкислота	pK_a	lgP_1	lgP_2	α , %
Муравьиная	7,5	-0,44	-0,54	15,4
Уксусная	9,5	-0,32	-0,30	15,1
Молочная	7,7	-0,78	-0,85	8,3
Пропионовая	9,8	0,21	0,19	14,3

Различия использованных карбоновых надкислот в реакции эпоксидирования 1,2-СПБ, по-видимому, обусловлены суммарным влиянием двух основных факторов: константой диссоциации кислоты в водной фазе pK_a и коэффициентом парциального распределения карбоновой надкислоты lgP_2 в системе «органический растворитель-вода». Так наибольшей эпоксилирующей активностью по отношению к

1,2-СПБ обладают карбоновые надкислоты с относительно низкими значениями параметров pK_a и lgP_2 (Таблица 1).

Относительно более высокая реакционная способность МХНБК и ТФНУК по сравнению с карбоновыми надкислотами в реакции эпоксицирования 1,2-СПБ, содержащего звенья не только 1,2-, но и 1,4-полимеризации, по-видимому, обусловлена более высоким индуктивным эффектом хлорзамещенного ароматического кольца в МХНБК и CF_3 -группы в ТФНУК по сравнению с алифатическими заместителями эпоксицирующего агента карбоновых надкислот.

На основании полученных экспериментальных результатов изученные надкислоты по их активности в реакции эпоксицирования 1,2-СПБ можно разложить в следующий ряд:

ТФНУК > МХНБК > муравьиная надкислота \geq уксусная надкислота >
> молочная надкислота > пропионовая надкислота.

Методом ЯМР ^{13}C показано, что при модификации 1,2-СПБ эпоксицированию гипохлоритом натрия подвергались, как и в случае карбоновых надкислот, лишь $>C=C<$ связи, присутствующие в основной цепи макромолекул полимера. Как следствие, содержание эпоксидных групп в модифицированном 1,2-СПБ лимитировалось содержанием $>C=C<$ связей в основной цепи макромолекул и в данном полидиене не превышала 16%.

Важно, что эффективность эпоксицирования 1,2-СПБ гипохлоритом натрия определялась кислотностью водной фазы (Рисунок 2, кривая 1). Максимальная степень эпоксицирования полидиена α достигалась при pH водной фазы 10-11. Указанное, по-видимому, связано со взаимодействием гипохлорита натрия с двойными $>C=C<$ связями с образованием гидроксидов, которые в щелочных средах подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием оксиановых групп.

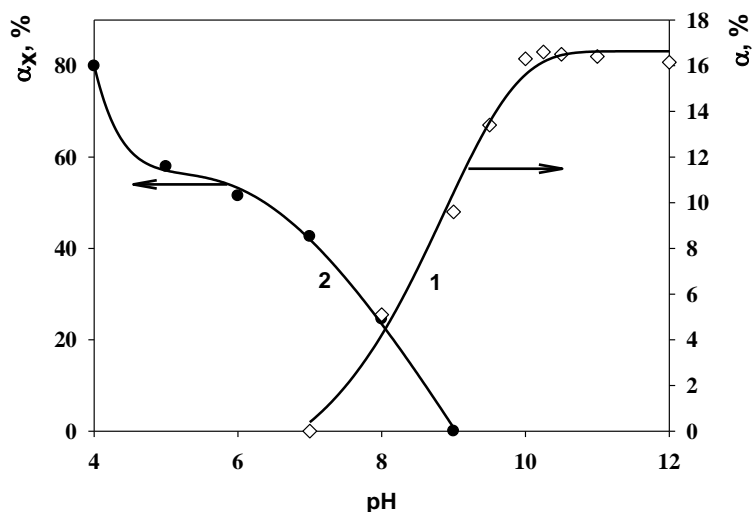


Рисунок 2 - Влияние pH водной фазы на степень эпоксицирования α (1) и максимальную степень хлорирования α_x (2) 1,2-СПБ гипохлоритом натрия:

1 – $[NaOCl]/[C=C] = 1$; 25°C;
2 – $[NaOCl]/[C=C] = 1$; 0°C.

Иная картина наблюдалась при эпоксицировании 1,2-СПБ гипохлоритом натрия в более кислой среде - при pH водной фазы 4-6. В этом случае реакция с 1,2-СПБ протекает с накоплением в полимере хлорсодержащих группировок за счет взаимодействия с $>C=C<$ связями как в 1,2-, так и в 1,4-звеньях макромолекул. Максимальная степень хлорирования α_x 1,2-СПБ достигает 80% (Рисунок 2, кривая 2). Последнее, по-видимому, обусловлено образованием молекулярного хлора, яв-

ляющегося активным хлорирующим агентом, при разложении гипохлорита натрия в кислых средах.

Способ эпоксирирования и хлорирования синдиотактического 1,2-ПБ гипохлоритом натрия защищен патентом на изобретение (Патент РФ № 2465285, опубл. в БИ № 5-2012, 22.02.2012).

Эпоксирирование 1,2-СПБ надгидрокарбонатами *in situ*, полученными взаимодействием гидрокарбонатов натрия, лития или аммония с пероксидом водорода, как и в случае с карбоновыми надкислотами, приводило к образованию эпоксидных групп только за счет взаимодействия с $>C=C<$ звеньями основной цепи макромолекул. Следует отметить, что при эпоксирировании 1,2-СПБ надгидрокарбонатом по данным ЯМР ^{13}C не наблюдалось побочных реакций гидролиза эпоксидных групп и не происходило гелеобразования полимера. Реакция модификации полидиена указанным эпоксирирующим агентом протекает в слабощелочной среде, что исключает гидролиз оксиановых групп. Вместе с тем, модификация 1,2-СПБ действием надгидрокарбонатом натрия характеризуется относительно более низкой скоростью по сравнению с модификацией надкислотами. Так, насыщение оксиановыми группами двойных $>C=C<$ связей в основной цепи макромолекул 1,2-СПБ достигается при продолжительности реакции более 48 ч, тогда как в случае карбоновых надкислот продолжительность реакции составляет 6-8 ч.

Следует отметить, что реакция эпоксирирования 1,2-СПБ надгидрокарбонатами протекает в достаточно узком интервале pH 7,9-8,4. Увеличение или уменьшение pH водной фазы приводит к снижению максимальной степени эпоксирирования полидиена α . Указанное следует связывать с участием в реакции эпоксирирования промежуточного эпоксирирующего агента – надгидрокарбонат-иона, образующегося из пероксида водорода и гидрокарбонат иона, концентрация которого в свою очередь определяется кислотностью водной фазы. Максимальная концентрация гидрокарбонат-ионов наблюдалась при pH водной фазы 7-10. Так при $pH < 6$ в водном растворе преобладают процессы разложения гидрокарбонат ионов с образованием угольной кислоты, тогда как при $pH > 10$ в водном растворе преобладают карбонат ионы, которые не образуют надкарбонатную форму вследствие высокой электрофильности карбонат иона.

Таким образом, показана возможность эпоксирирования 1,2-СПБ надгидрокарбонатом натрия. Установлено, что модификации в этом случае подвергаются исключительно звенья основной цепи макромолекул, содержащие двойные углерод-углеродные связи. Реакция эпоксирирования полидиена надгидрокарбонатом натрия протекает при значительном избытке гидрокарбонат-ионов, концентрация которых определяется pH водной фазы.

Способ эпоксирирования синдиотактического 1,2-ПБ надгидрокарбонатом натрия защищен патентом на изобретение (Патент РФ № 2456301, опубл. в БИ № 5-2012, 28.02.2012).

Таким образом, изучена химическая модификация 1,2-СПБ за счет введения в состав макромолекул эпоксидных группировок. Показана возможность синтеза модификатов 1,2-СПБ, содержащих в макроцепях эпоксидные группы различной структуры, благодаря наличию в макромолекулах двойных $>C=C<$ связей в звеньях 1,2-, а также 1,4-полимеризации мономера. Выявлена возможность селективного эпоксирирования макроцепей полидиена по 1,2- и/или 1,4-звеньям полимеризации бутадиена. Указанное реализуется при использовании оксидирующих реагентов

различной химической природы. В зависимости от используемого эпоксилирующего агента могут быть получены модификаты 1,2-СПБ трех различных структур. Во-первых, модификаты, содержащие оксирановые группировки практически только в основной цепи макромолекул. Такие группировки формируются при действии на полимер карбоновыми надкислотами, гипохлоритом натрия в щелочной среде или надгидрокарбонатом натрия. Содержание оксирановых группировок данном случае лимитируется количеством звеньев 1,4-полимеризации в макромолекуле. Во-вторых – 1,2-СПБ, содержащий эпоксидные группы только в боковых звеньях макроцепи. Указанные полимерные продукты могут быть получены модификацией полимера *t*-BuOОН в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$. В-третьих - полидиен, содержащий эпоксидные группы как в основной, так и в боковых звеньях макромолекул образуется при модификации полимера ТФНУК или МХНБК, а также оксопероксокомплексами вольфрама или молибдена. Таким образом, используя эпоксилирующие агенты различной химической природы можно управлять процессом модификации 1,2-СПБ и получать на его основе полимерные продукты, отличающиеся структурой эпоксирированных звеньев макромолекул.

Для полученных эпоксирированных производных 1,2-СПБ изучены некоторых их физико-химические свойства. Растворы эпоксирированных 1,2-СПБ, содержащего эпоксидные группы только в боковых звеньях (образуются при действии на 1,2-СПБ *t*-BuOОН в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$), характеризуются более высокой вязкостью по сравнению с исходным полимером (Рисунок 3, кривая 3). Увеличение характеристической вязкости модификатов, содержащих эпоксидные группы в боковых звеньях макромолекул синдиотактического 1,2-СПБ, по сравнению с исходным полимером, следует связывать с двумя факторами - возрастанием термодинамического сродства полимера к растворителю при введении эпоксидных групп в боковые звенья макромолекул полидиена, и/или повышением среднемолекулярной массы (ММ) полимерного продукта. Так средняя ММ 1,2-СПБ, найденная методом светорассеяния, возрастает от $1,3 \times 10^5$ до $13,0 \times 10^5$ с увеличением степени эпоксирирования до 16%. Изменение средней ММ синдиотактического 1,2-СПБ при модификации полимера с использованием *t*-BuOОН в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$, по-видимому, обусловлено побочными реакциями с участием пероксидных радикалов, приводящими к образованию разветвлений и сшивок в макроцепях.

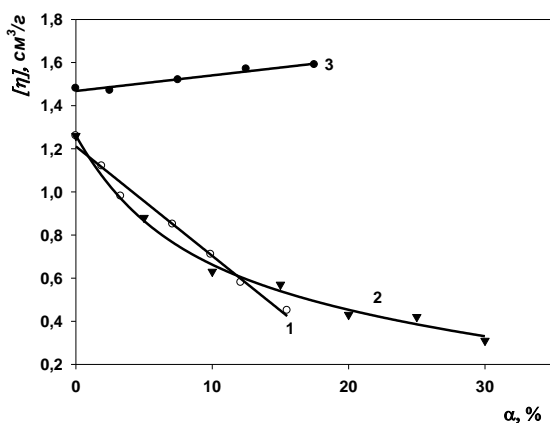


Рисунок 3 - Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов эпоксирированных 1,2-СПБ в хлороформе (25°C) от степени функционализации полимера α :

- 1 – функционализация по 1,4-звеньям ($\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$).
- 2 – функционализация по 1,2- и 1,4-звеньям (МХНБК);
- 3 – функционализация по 1,2-звеньям [*t*-BuOОН/ $\text{Mo}(\text{CO})_6$];

Иная картина наблюдалась для эпоксипроизводных 1,2-СПБ, содержащих оксирановые группировки только в основной цепи макромолекул, а также модификатов с эпоксидными группами одновременно в боковых и основных фрагментах макроцепей. В этом случае характеристическая вязкость растворов ниже по сравнению с раствором исходного полидиена (Рисунок 3, *кривые 1 и 2*). Увеличение степени функционализации 1,2-СПБ в случае модификатов, содержащих эпоксидные группы только в звеньях 1,4- или одновременно в звеньях 1,2- и 1,4-полимеризации мономера, приводит к закономерному снижению характеристической вязкости $[\eta]$ полимера (Рисунок 3 *кривые 1 и 2*).

Таким образом, для эпоксипроизводных 1,2-СПБ, включающих оксирановые группы только в 1,2-звеньях макромолекул, наблюдается увеличение характеристической вязкости с ростом содержания эпоксидных групп в макромолекуле, что вероятно обусловлено увеличением средней молекулярной массы полидиена. Наоборот введение оксирановых группировок в основную и в боковую или только в основную цепь макромолекул 1,2-СПБ приводит к закономерному уменьшению характеристической вязкости растворов полимера, что вероятно связано с уменьшением термодинамического сродства макромолекул эпоксидированного полидиена к растворителю.

Для оценки реологических свойств расплавов модифицированного 1,2-СПБ был использован «Показатель текучести расплава» (ПТР) полимера - важный технологический параметр, характеризующий перерабатываемость полимерного продукта в промышленных условиях.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что текучесть расплавов 1,2-СПБ, содержащего эпоксидные группы только в основной цепи макромолекул, а также модификатов с эпоксигруппами в 1,2- и 1,4-звеньях полимеризации мономера, заметно ниже, чем текучесть исходного полимера. Так, с увеличением степени функционализации полидиена до 31% величина ПТР уменьшается от 7,5 до 1,3 г/10 мин (120°C, 49Н). Падение текучести расплавов эпоксидированных 1,2-СПБ, по видимому, связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия макроцепей за счет полярных группировок в макромолекулах и сшивания макроцепей при температурах выше 100°C. Последнее подтверждается тем, что текучесть расплава модифицированного 1,2-СПБ зависит от температуры и продолжительности предварительной термической экспозиции. Например, после экспозиции модифицированного 1,2-СПБ ($\alpha = 31\%$) при 120°C в течение 12 мин наблюдалось уменьшение ПТР от 1,3 до 0,2 г/10 мин. Падение ПТР происходило тем в большей степени, чем выше температура предварительной экспозиции и выше степень модификации полимера.

Таким образом, при введении в состав макромолекул 1,2-СПБ эпоксидных групп уменьшается текучесть полимерных расплавов, причем реологические свойства полимера определяются содержанием оксирановых групп в макромолекулах.

Введение в состав макромолекул 1,2-СПБ оксирановых групп приводит к увеличению температуры стеклования полимера T_g (определялся методом дифференциально сканирующей калориметрии), причем эффект наблюдается для всех трех вариантов эпоксидных групп в макромолекулах. Так при введении эпоксигрупп только в звенья 1,2-полимеризации бутадиена T_g возрастает от -12,6°C (для исходного 1,2-СПБ) до -3,1°C при степени эпоксидирования $\alpha \approx 16\%$. Однако в случае модификатов, содержащих эпоксигруппы исключительно в основной цепи макромолекул при той же степени окисления, что и в предыдущем варианте, температура

стеклования оказывается значительно выше и достигает 3,2°C, т.е. эпексидирование 1,2-СПБ по двойным $>C=C<$ связям основной цепи оказывает более существенное влияние на температуру стеклования полимера, чем эпексидирование только по боковым фрагментам макромолекул. При одинаковой степени эпексидирования 1,2-СПБ (~17%), содержащий оксирановые группы как в 1,2-, так и в 1,4-звеньях полимеризации, характеризуется промежуточными значениями температуры стеклования – -2,8°C.

Зависимость температуры стеклования T_g модифицированного 1,2-СПБ от степени функционализации полимера α для всех вариантов структуры эпексидных групп в составе макромолекул в изученных пределах степени модификации (до 16-17%) характеризуется прямой пропорциональной зависимостью. Количественно влияние эпексидирования 1,2-СПБ на температуру его стеклования описывается уравнением следующего вида:

$$T_g = \gamma \cdot \alpha + b \quad , \quad (1)$$

где T_g – температура стеклования эпексидированного 1,2-СПБ;

γ – безразмерный коэффициент, зависящий от строения эпексидных групп в макромолекулах 1,2-СПБ;

α – степень эпексидирования 1,2-СПБ;

b – коэффициент, соответствующий температуре стеклования исходного 1,2-СПБ.

Коэффициент γ в уравнении (1) может быть рассчитан из:

$$\gamma = \frac{T_g - 12,6}{\alpha} \quad , \quad (2)$$

где -12,6 – температура стеклования исходного 1,2-СПБ (коэффициент «-12,6» в уравнении 2 относится к 1,2-СПБ, содержащему 84-86% 1,2-звенья и 14-16% 1,4-звеньев полимеризации мономера.).

Таблица 2 - Зависимость величины параметра γ от природы эпексидированных звеньев макромолекул 1,2-СПБ

№ пп	Эпексидированные звенья макромолекул	Коэффициент γ
1	1,2-звенья	0,60
2	1,2- / 1,4-звенья	0,57
3	1,4-звенья	1,14

Таким образом, чем выше величина параметра γ , тем большее влияние оказывает эпексидирование макромолекул 1,2-СПБ на температуру стеклования полимера. Окислирование двойных $>C=C<$ связей только по основной цепи макромолекул увеличивает температуру стеклования в два раза больше, чем окислирование боковых звеньев макроцепи 1,2-СПБ. Модификаты 1,2-СПБ, содержащие оксирановые группировки как в боковых фрагментах, так и в основной цепи макромолекул, характеризуются промежуточными значениями величины параметра γ .

Таким образом, введение эпоксидных групп в состав макроцепей синдиотактического 1,2-СПБ приводит к увеличению температуры стеклования T_g полимера. Изменение температуры стеклования полидиена определяется не только степенью эпоксидирования, но также существенным образом зависит от строения оксирановых группировок в макроцепях. Влияние природы функционализированных звеньев на температуру стеклования может быть количественно охарактеризовано с помощью параметра γ , в соответствии с которым модификация 1,2-СПБ в основную цепь макромолекул оказывает относительно большее влияние на температуру стеклования полимера, по сравнению с эпоксидированием 1,4-звеньев макроцепей. Строение оксирановых группировок в составе макромолекул 1,2-СПБ возможно регулировать, используя эпоксидирующие агенты различной химической природы и тем самым целенаправленно изменять температуру стеклования полидиена.

Одной из важнейших технологических и эксплуатационных характеристик полимеров является их устойчивость к воздействию повышенных температур.

Изучено влияние оксидирования 1,2-СПБ на термическую стабильность полимера. Методом ТГА (термогравиметрический анализ) установлено, что введение эпоксидных групп в состав макромолекул 1,2-СПБ приводит к увеличению термической стабильности полидиена в инертной (азот) атмосфере по сравнению с исходным полимером. Обращает внимание, что термостабильность модифицированного 1,2-СПБ практически не зависит от строения эпоксидных группировок в составе макромолекул полидиена (Таблица 3).

Таблица 3 - Влияние природы эпоксигрупп макромолекул модифицированного 1,2-СПБ и степени эпоксидирования полимера α на температуру начала разложения полимера T_i в термической и термоокислительной условиях

№	Эпоксигруппы	α , %	Содержание эпоксигрупп, %		T_i , °C	
					атмосфера азота	атмосфера воздуха
			в 1,2-звеньях	в 1,4-звеньях		
1	-	0,0	0,0	0,0	357	294
2	в 1,2-звеньях	5,8	5,8	0	362	288
3		10,3	10,3	0	364	286
4		16,4	16,4	0	366	281
5	в 1,2- и 1,4-звеньях	4,7	2,6	2,1	364	286
6		11,9	6,3	5,6	368	282
7		17,2	8,4	8,8	371	280
8		18,3	9,9	8,4	371	279
9		25,1	12,3	12,8	372	273
10		31,3	16,4	14,9	373	267
11	в 1,4-звеньях	5,1	0	5,1	358	290
12		10,2	0	10,2	360	285
13		14,0	0	14,0	362	282

Термогравиметрический анализ эпоксипроизводных 1,2-СПБ в кислородсодержащей атмосфере (атмосфера воздуха) привел к другим выводам: термоокислительная стабильность 1,2-СПБ с увеличением степени эпоксидирования полимера

снижалось - температура начала разложения модифицированного полимера T_i падала относительно исходного 1,2-СПБ. Снижение термостабильности характерно для модификатов содержащих любые изученные типы окислированных групп в составе макроцепей. Например, с увеличением степени эпоксицирования полидиена, модифицированного по 1,2- и 1,4-звеньям, наблюдалось понижение температуры T_i от 294 до 258-280°C ($\alpha = 16-17\%$). Аналогичная закономерность наблюдалась для эпоксицированного 1,2-СПБ, содержащего оксирановые заместители исключительно в боковой или основной цепи макромолекул (Таблица 3). Термогравиметрический анализ модификатов 1,2-СПБ в термоокислительных условиях показал, что при близких значениях степени эпоксицирования полидиена термостабильность полимера не зависит от строения оксирановых групп в макромолекулах.

Таким образом, термическая (в инертной атмосфере) стабильность по показателю «потеря массы при нагревании» эпоксицированных производных 1,2-СПБ выше, чем у исходного полидиена. В случае термоокислительной деструкции эпоксицированного 1,2-СПБ увеличение степени функционализации, напротив, приводит к уменьшению термической стабильности – температура начала разложения полидиена T_i снижается с возрастанием степени окислирования. Термическая и термоокислительная стабильность эпоксицированного 1,2-СПБ практически не зависит от природы эпоксицированных звеньев и определяются главным образом степенью эпоксицирования полидиена.

Интересным и перспективным методом получения нетканых волокнистых материалов, в том числе из нановолокон, является метод электроспиннинга. В рамках настоящего исследования была разработана методика и экспериментально показана принципиальная возможность получения методом электроспиннинга нетканых материалов на основе 1,2-СПБ и эпоксицированного полимера, содержащего оксирановые группы в 1,2- и в 1,4-звеньях макромолекул.

Одной из важнейших характеристик, во многом определяющей свойства нетканых материалов, является диаметр волокон d . В свою очередь диаметр волокон зависит от концентрации полимера в растворе C (%), напряжения между катодом и анодом установки U (кВ), расстояния между фильерой и коллектором l (см), на котором формируется нетканый материал. С целью выявления степени влияния каждого из упомянутых параметров был использован метод полнофакторного анализа, описывающего влияние режимов электроспиннинга на диаметр формирующихся волокон:

$$d = -1,93 \cdot C + 1,4 \cdot l + 0,92 \cdot U + 4,09 \quad (3)$$

где d - функция отклика (диаметр волокон);

C - концентрация исходного или эпоксицированного 1,2-СПБ, %;

U - напряжение между катодом и анодом, кВ;

l - расстояние между фильерой и коллектором, см.

Основным фактором, определяющим диаметр формирующихся волокон, является концентрация 1,2-СПБ (эпоксицированного полимера) в растворе. Важно, что за счет более низкой вязкости эпоксицированного (по 1,2- и 1,4-звеньям макромолекул) 1,2-СПБ, по сравнению с исходным полимером, концентрация модифицированного полидиена в формовочном растворе может быть увеличена. Это в свою очередь приводит к уменьшению диаметра волокна в нетканом материале - от 6,5 мкм

для не модифицированного полимера до 2,0 мкм для модификатов с содержанием эпоксидных групп 30-35%. Таким образом увеличение степени эпоксидирования 1,2-СПБ позволяет формировать нетканые материалы с более тонкими волокнами по сравнению с исходным полимером, а значит и получать материалы с более развитой поверхностью.

Установлено, что нетканые материалы, полученные из эпоксидсодержащих модификатов 1,2-СПБ, обладают повышенной масло- и бензостойкостью. Так при экспозиции нетканого материала из эпоксидированного 1,2-СПБ ($\alpha = 31\%$) в течение 1,5 ч в среде масла «ТАД-16» относительное увеличение массы материала за счет поглощения масла составляло 16%, против 24% для такого же материала на основе исходного 1,2-СПБ.

Таким образом, эпоксидированные 1,2-СПБ возможно использовать для получения методом электроспиннинга нетканых материалов с повышенной масло- и бензостойкостью.

Производство нетканых материалов из эпоксидированного 1,2-СПБ требует предварительного модифицирования полидиена в среде растворителя, последующего его выделения и повторного растворения для осуществления процесса электроспиннинга. Такой подход является малотехнологичным и не вполне экономичным из-за дополнительной стадий растворения и повышенного расхода растворителей. Поэтому представляло интерес изучить возможность модифицирования 1,2-СПБ за счет эпоксидирования поверхности готового нетканого материала, предварительно полученного методом электроспиннинга.

В качестве модификатора поверхности волокон был выбран оксопероксокомплекс вольфрама. Процесс протекал при комнатной температуре в содержащей эпоксидирующий агент водной среде, в которую погружался модифицируемый нетканый материал. После окончания реакции эпоксидированный материал промывался 5%-ным раствором карбоната натрия и дистиллированной водой. Удалось достичь степени модификации нетканого материала до 8%. Следует отметить, что поверхностная модификация волокон нетканого материала характеризовалась достаточно высокой скоростью - продолжительность реакции составляла не более 1,0-1,5 ч. Кроме того, такой процесс эпоксидирования является экономичным благодаря отсутствию необходимости растворения полимера в растворителе и последующего выделения целевого продукта. Важно, что поверхностно-модифицированные нетканые материалы, в отличие от аналогичных нетканых материалов, но полученных методом электроспиннинга из предварительно эпоксидированного в растворе 1,2-СПБ, обладают более высокой маслостойкостью, несмотря на более низкую степень эпоксидирования полимера. Так при экспозиции в течение 1,0 ч в среде масла марки ТАД-16 нетканого материала, образованного волокнами 1,2-СПБ, поверхность которых была подвергнута эпоксидированию ($\alpha = 8\%$), относительное увеличение массы материала за счет поглощения масла составляло 7%, против 18% для аналогичного нетканого материала, но на основе 1,2-СПБ, эпоксидированного в растворе ($\alpha = 12\%$).

Поверхностно-эпоксидированные материалы могут найти применение при производстве гибких сенсорных элементов, носителей лекарственных препаратов и др.

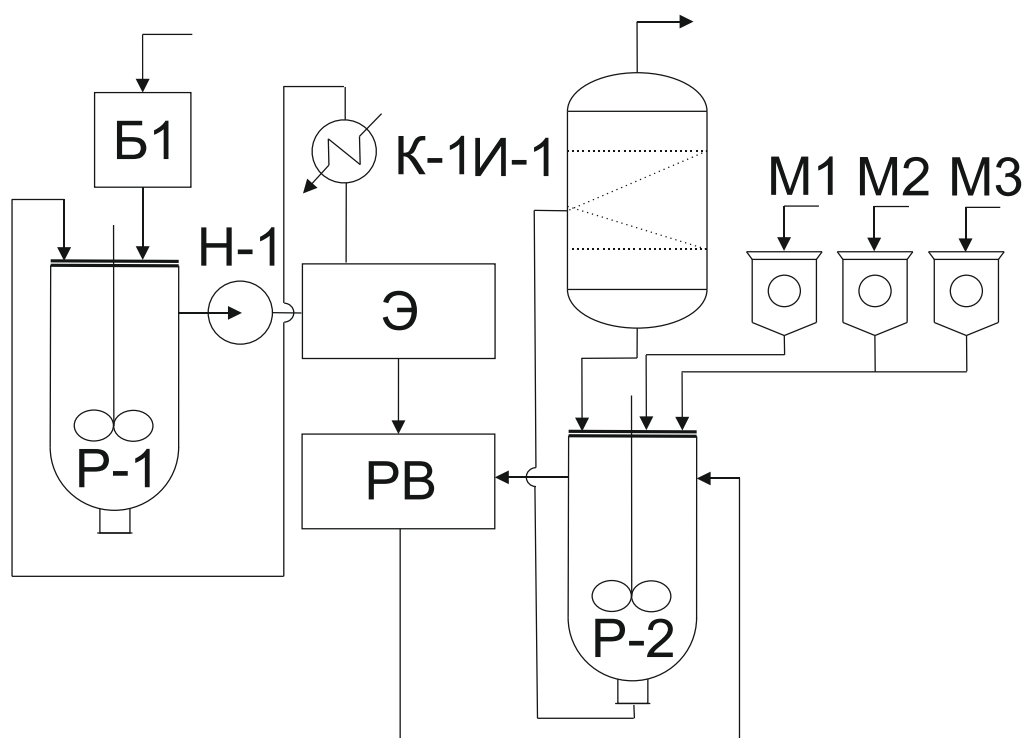
На основании результатов, полученных при изучении реакций эпоксидирования 1,2-СПБ, предложена принципиальная технологическая схема модификации по-

лидиена и последующего получения из него нетканого материала (Рисунок 4). В качестве оксидирующего агента выбрана смесь пероксида водорода и катализатора - вольфрамата натрия, фосфорной кислоты и катализатора межфазного переноса – цетилапиридиния хлористого (Рисунок 4).

В реактор 1 – Р-1 из бункера Б-1 загружается 1,2-СПБ и растворитель, где происходит растворение полимера. Затем раствор направляется в установку для электроспиннинга – Э.

Нетканый материал на основе 1,2-СПБ поступает в реакционную ванну – РВ, где нетканый материал подвергается воздействию оксидирующей смеси. По окончании реакции готовый нетканый материал коллектируется в намоточной станции (Рисунок 4).

В реактор Р-2 через соответствующие мерники загружаются компоненты оксидирующей смеси: пероксид водорода – М-1, вольфрамат натрия – М-2, фосфорная кислота – М-3, где происходит смешивание реактивов при 25°С. По окончании цикла оксидирования, отработанная оксидирующая смесь поступает в испаритель – И-1, из которого удаляется избыток воды. Регенерация оксидирующей смеси проводится дозировкой пероксида водорода из мерника М-1, которая далее поступает в реактор Р-2. После завершения цикла электроспиннинга растворитель поступает конденсатор-холодильник – К-1 и далее направляется в реактор Р-1 (Рисунок 4).



Р-1 – реактор растворения 1,2-СПБ; Р-2 – реактор смешения водных растворов реагентов; Б-1 – бункер 1,2-СПБ; РВ – ороситель реакционной смеси; К-1 – конденсатор-холодильник; М-1 – мерник пероксида водорода; М-2 – мерник раствора вольфрамата натрия; М-3 – мерник раствора фосфорной кислоты; Н-1 – насос; Э – установка электроспиннинга

Рисунок - 4 Принципиальная технологическая схема производства нетканых материалов на основе оксидированных производных 1,2-СПБ

Предложенная технологическая схема может быть использована для получения нетканых материалов на основе эпоксицирированных производных 1,2-СПБ.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучена модификация 1,2-СПБ за счет введения в состав макромолекул эпоксидных группировок. Установлено, что в зависимости от природы эпоксицирирующего агента при модификации 1,2-полидиена образуются эпоксидные группировки различной структуры - оксирановые группы формируются в макроцепях либо в звеньях 1,2- и/или в звеньях 1,4-полимеризации мономера.

1.1. Эпоксицирирование 1,2-СПБ действием на полимер *трет*-бутилгидропероксида в присутствии гексакарбонила молибдена приводит к образованию полимерных модификатов со степенью эпоксицирирования до 23%. При эпоксицирировании 1,2-СПБ *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии гексакарбонила молибдена оксирановые группы образуются только в боковых фрагментах макромолекул 1,2-полибутадиена.

1.2. Модификация 1,2-СПБ действием трифторнадуксусной, *мета*-хлорнадбензойной кислот или оксопероксокомплексами вольфрама или молибдена ведет к образованию производных 1,2-СПБ, содержащих эпоксидные группы как в основной цепи, так и в боковых фрагментах макромолекул полибутадиена. Суммарная степень эпоксицирирования полимера достигает 32-35%.

1.3. При использовании муравьиной, уксусной, пропионовой, молочной надкислот, гипохлорита натрия в щелочной среде или солей надгидрокарбоната в качестве модифицирующих агентов синтезируются эпоксицирированные 1,2-СПБ, содержащие оксирановые группировки только основной цепи макромолекул полидиена. Количество эпоксидных группировок в макроцепях в этом случае лимитируется содержанием в полимере звеньев 1,4-полимеризации бутадиена.

2. Введение эпоксидных групп одновременно в 1,2- и 1,4-звенья полимеризации мономера или только в 1,4-звенья макромолекул приводит к уменьшению характеристической вязкости полимера – $[\eta]$ падает от 1,50 дл/г для исходного полимера до 0,40 дл/г для модификата со степенью функционализации 31%. Тогда как для модификатов, содержащих оксирановые группы только в боковых фрагментах, наблюдается обратная зависимость - с увеличением степени эпоксицирирования полидиена вязкость его растворов увеличивается до 1,61 дл/г (степень эпоксицирирования 23%).

3. Термическая стабильность эпоксицирированного 1,2-СПБ в инертной атмосфере заметно выше (температура начало разложения полимера 373°C; степень эпоксицирирования 31%), чем исходного полимера (температура начало разложения полимера 353°C), причем с увеличением содержания оксирановых группировок термостабильность полидиена возрастает. Тогда как в термоокислительных условиях эпоксицирированный 1,2-СПБ проявляет более низкую термостабильность (температура начало разложения полимера 267°C; степень эпоксицирирования 31%) по сравнению с исходным полимером (температура начало разложения полимера 294°C), причем с ростом степени модификации термоокислительная стабильность модифицированного полимера снижается. В обоих случаях термическая устойчивость модифицированного полимера практически не зависит от строения эпоксидных группировок в макромолекулах.

4. Введение эпоксидных групп в состав макромолекул 1,2-СПБ сопровождается закономерным возрастанием температуры стеклования полимера по мере увеличения содержания оксирановых групп в модифицированном полимере, причем эффект наблюдается при образовании эпоксидных групп как в звеньях 1,2- так и/или 1,4-полимеризации мономера. Температура стеклования возрастает от $-12,6^{\circ}\text{C}$ для исходного полидиена до $6,4^{\circ}\text{C}$ для модификата, содержащего эпоксидные группы в звеньях 1,2- и 1,4-полимеризации мономера (степень функционализации 31%). Модификация 1,2-СПБ за счет эпоксидирования только $>\text{C}=\text{C}<$ связей основной цепи макромолекул оказывает существенно большее влияние на температуру стеклования, чем введение оксиранового заместителя в звенья 1,2-полимеризации бутадиена - параметр γ , характеризующий изменение температуры стеклования полимера при эпоксидировании, равен 1,14 и 0,60, соответственно.

5. Показана возможность получения на основе 1,2-СПБ и его эпоксидированных производных нетканых волокнистых материалов методом электроспиннинга. Установлено, что диаметр волокон в нетканом материале из модифицированного 1,2-СПБ определяется в первую очередь содержанием эпоксидных групп в полимере. Тогда как другие технологические факторы - концентрация полимера в прядильном растворе, напряжение между катодом и анодом, а также расстояние между фильерой и коллектором играют существенно меньшую роль, чем содержание эпоксидных групп в макромолекулах полимера.

6. Показана возможность модификации эпоксидными группами поверхности волокон нетканого материала (степень эпоксидирования до 8%), полученного методом электроспиннинга 1,2-СПБ, в водной среде, т.е. без растворения полимера. Установлено, что поверхностно-эпоксидированные нетканые 1,2-СПБ материалы обладают более высокой устойчивостью к действию минеральных масел, чем аналогичные материалы, изготовленные из предварительно эпоксидированного в растворе 1,2-СПБ.

7. Разработана принципиальная технологическая схема поверхностного эпоксидирования действием оксопероксокомплекса вольфрама нетканого материала на основе 1,2-СПБ, предварительно полученного на стадии электроспиннинга раствора 1,2-полидиена.

Основные результаты работы опубликованы в 38 научных трудах

- в ведущих рецензируемых журналах и изданиях, утверждённых ВАК РФ:

1. Абдуллин М.И., Басыров А.А., Куковинец О.С., Глазырин А.Б., Хамидуллина Г.И. Эпоксидирование синдиотактического 1,2-полибутадиена надкислотами. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. Т.55 (6) – 2013. – с. 712-717.
2. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А. Каталитические методы эпоксидирования синдиотактического 1,2-полибутадиена. // Пластические массы. 2013. - № 6 - с. 18-23.
3. Абдуллин М.И., Басыров А.А., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Муслухов Р.Р. Химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. Т.55 (5) – 2012. – с. 71-79.
4. Абдуллин М. И., Глазырин А. Б., Басыров А.А., Куковинец О. С., Хамидуллина Г. И. Эпоксидирование синдиотактического 1,2-полибутадиена надкислотами. // Из-

вестия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. Т. 57 (3). – 2014. – с. 54-58.

5. Куковинец О.С., Глазырин А.Б., Басыров А.А., Докичев В.А., Абдуллин М.И. *Успехи в химической модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Известия уфимского научного центра российской академии наук. – 2013. – № 1 – с.29-37.

6. Абдуллин М.И., Басыров А.А. *Теплофизические свойства эпоксипроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена* // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25(4) – 2018. – с.68-73.

- в монографиях и глав в монографиях:

7. Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Глазырин А.Б., Басыров А.А. *Эпоксидированные производные синдиотактического 1,2-полибутадиена*. Уфа.: РИЦ БашГУ, 2014. – 104 с.

8. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Zaikov G.E. *Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene*. In: Berlin A.A., Joswik R., Nikolai V.I. *The chemistry and physics of engineering materials, volume one: modern analytical methodologies*. Chapter 1. Apple Academic Press, Inc. USA. 2015. ISBN-13: 978-1771880794. pp. 1-20.

9. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Zaikov G.E. *Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene*. In: Gennady E. Zaikov G.E., Babkin V.A. *Process advancement in chemistry and chemical engineering research*. Chapter 3. Apple Academic Press, Inc. USA. 2016. ISBN 9781771881050. pp. 25-44.

10. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Zaikov G.E. *Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene*. In: Maamir S., Haghi A.K. *Mechanical and physico-chemical characteristics of modified materials: performance evaluation and selection*. Chapter 3. Apple Academic Press, Inc. USA. 2015. ISBN 9781771880923. pp. 25-44.

11. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basirov A.A., Zaikov G.E., Klodzilisko E. *Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene*. «Progress in polymer, composite and monomer chemistry and physics. Several steps ahead». Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes. Torun. Poland. 2014. -245 p. ISBN 978-83-63555-38-2. pp. 5-24.

12. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basirov A.A., *Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene*. «Key Technologies in Polymer Chemistry». Edited by N.D. Morozkin, V.P. Zakharov, G.E. Zaikov. Apple Academic Press, Inc. USA. 2015. P. 21-37. ISBN 978-1-77188-024-4.

- в публикациях в изданиях, включённых в международную базу данных Scopus:

13. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Zaikov G.E. *Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene*. // *Nonlinear Optics and Quantum Optics*. - 2015, -V.47, -№ 2, - p.85-101.

- в патентах:

14. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Валекжанин И.В., Клысова Г.У. *Способ получения эпоксидированных 1,2-полибутадиенов*. // Патент РФ № 2465285, опублик. в БИ № 5-2012, 22.02.2012.

15. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Валекжанин И.В., Калимуллина Р.А. *Способ получения эпоксидированных 1,2-полибутадиенов*. // Патент РФ № 2456301, опублик. в БИ № 5-2012, 28.02.2012.

16. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Валекжанин И.В., Клысова Г.У. *Способ получения хлорированных 1,2-полибутадиенов.* // Патент РФ № 2462478, опублик. в БИ № 8-2012, 03.05.2012.
17. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басырова А.А., Валекжанин И.В., Хамидуллина Г.И. *Способ получения эпоксицированных 1,2-полибутадиенов.* // Патент РФ № 2486207, опублик. в БИ № 17-2013, 27.06.2013.
18. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Валекжанин И.В., Хамидуллина Г.И. *Способ получения эпоксицированных 1,2-полибутадиенов.* // Патент РФ № 2486210, опублик. в БИ № 17-2013, 27.06.2013.
19. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Хамидуллина Г.И. *Способ получения эпоксицированных 1,2-полибутадиенов.* // Патент РФ № 2509780, опублик. в БИ № 14-2015, 20.05.2014.
20. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Хамидуллина Г.И. *Способ поверхностной модификация эпоксицидными группами 1,2-полибутадиенов.* // Патент РФ № 2488599, опублик. в БИ № 17-2013, 27.06.2013.
21. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Хамидуллина Г.И. *Способ получения эпоксицированных 1,2-полибутадиенов.* // Патент РФ № 2509781, опублик. в БИ № 8-2014, 20.05.2014.
22. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А. *Способ получения фосфорилированных 1,2-полибутадиенов.* // Патент РФ № 2535374, опублик. в БИ № 34-2014, 10.12.2014.
23. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Хамидуллина Г.И. *Способ получения борированных 1,2-полибутадиенов.* // Патент РФ № 2535679, опублик. в БИ № 35-2014, 20.12.2014.
- в публикациях в изданиях, включённых в базу РИНЦ:
24. Валекжанин И.В., Басыров А.А., Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С. *Методы селективного эпоксицирования синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Москва. – 2012 – № 3 – с. 13-14.
25. Басыров А.А., Хамидуллина Г.И., Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С. *Особенности термической деструкции эпоксицированных синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Москва. – 2012. – № 4 – с.18-21.
26. Басыров А.А., Калимуллина Г.И., Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., *Методы селективного гидроксильирования винильных групп синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Москва. – 2012. – № 5 – с.15-18.
27. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Басыров А.А., Тагирова Ю.А., Атнабаев И. Ю. *Electro-spinning of syndiotactic 1,2-polybutadiene.* // European Researcher. – V.33. № 11 – pp.1820-1825.
28. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Басыров А.А., Бикташев И.А., *Эпокси- и дихлорциклопроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Научная перспектива. – 2012. – № 11 – с.70-75.
- в материалах различных конференций:
29. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Валекжанин И.В. *Новые эпоксицидные полимерные продукты на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена.* // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и при-

кладной химии «Химия и технология материалов, включая наноматериалы». – Волгоград, 25-30 сентября 2011. – с. 130.

30. Басыров А.А., Валекжанин И.В., Хусаинова А.Р. *Термическая стабильность эпоксипроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Тезисы докладов Международной заочной научно-практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения». – Тамбов, 28 октября 2011. – с. 44.

31. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Валекжанин И.В., Хамидуллина Г.И. *Новые подходы к оксидированию синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Сборник материалов VIII Международной научно-технической конференции «Инновации и перспективы сервиса». – Уфа, 2011. – с. 34-36.

32. Басыров А.А., Валекжанин И.В., Абдуллин М.И., *Эксидирование синдиотактического 1,2-полибутадиена оксопероксокомплексами вольфрама, молибдена и ванадия*. // Сборник материалов Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки». – Чебоксары, 2012. – Т.2. – с.14.

33. Калимуллина Р.А., Абдуллин М.И., Басыров А.А. *Гидроксильные производные синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Сборник материалов Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки». – Чебоксары, 2012. – Т.2. – с. 39.

34. Хамидуллина Г.И., Абдуллин М.И., Басыров А.А. *Гидрокси- и оксидированные производные синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Сборник материалов Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки». – Чебоксары, 2012. – Т.2. – с. 94.

35. Валекжанин И.В., Басыров А.А., Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С. *Новые эпоксипроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений». – Уфа, 2012. – с.157.

36. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Хамидуллина Г.И., *Получение микроволокон синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений». – Уфа, 2012. –с.119.

37. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Калимуллина Р.А. *Гидроксипроизводные синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений». – Уфа, 2012. – с.164.

38. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А. *Новые полимерные продукты на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена*. // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений». – Уфа, 2012. – с.63.