

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

И.М.Давдетбаева, д.х.н., профессор

Сазонов О.О., Дулмаев С.Э., Файзулина З.З., магистранты 2 курса
Казанский национальный исследовательский технологический университет
г. Казань

Введение

Гиперразветвленные полимеры [1] представляют собой особый класс дендримеров и имеют очень высокую плотность ветвления с возможностью ветвления в каждой повторяющейся единице. Они обычно готовятся в одном реакторе синтеза, что ограничивает контроль над молярной массой и точностью ветвления. Это часто приводит к “разношерстным” продуктам с большим молекулярно-массовым распределением и разветвленностью. Это отличие сверхразветвленных полимеров и монодисперсных дендримеров. Последние 20 лет оба класса дендритных полимеров привлекли большое внимание из-за их интересных свойств в результате разветвленности и наличия большого числа функциональных групп [2].

В предыдущих работах была показана возможность синтеза аминоэфиров борной кислоты (АЭБК) [3] и микропористых полиуретанов на их основе [4]. В данной работе была поставлена задача модификации гиперразветвленной структуры АЭБК и исследования модифицирующего воздействия на термические и термо-механические свойства полиуретанов на их основе.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами для синтеза являются: триэтаноламин (ТЭА) ТУ 2423-168-00203335-2007, борная кислота (H_3BO_3), ГОСТ 9656 -75, полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ), $HO-[-CH_2-CH_2-O-]_9-H$ ММ=400, ТУ 6-14-714-79, моноэтаноламин (МЭА) $HO-CH_2CH_2-NH_2$, ТУ 2423-159-00203335-2004, эпоксидная смола (ЭД-20) ГОСТ 10587-84, полиизоцианатмарки «WannatePM-200» (ПИЦ), смесь изомеров дифенилметандиизоцианата и полиизоцианатов большой молекулярной массы, содержание NCO- групп 30% масс.

Для приготовления аминоэфиров борной кислоты на основе полиоксиэтиленгликоля (АЭБК-ПЭГ) использовали ТЭА, борную кислоту и ПЭГ при мольном соотношении 1:6:12, соответственно. Синтез вели в две стадии. На первой стадии рассчитанное количество борной кислоты (6 моль) и ПЭГ (3 моль) помещали в круглодонную колбу, нагревали до $T = 90$ °С и в течение двух часов выдерживали под вакуумом (при остаточном давлении 0,2-2,0 мм рт. ст.). На второй стадии добавляли оставшееся расчетное количество

ПЭГ (9÷12 моль), ТЭА (1 моль) и нагревали до $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в течение двух часов выдерживали под вакуумом (при остаточном давлении 0,2-2,0 мм рт. ст.).

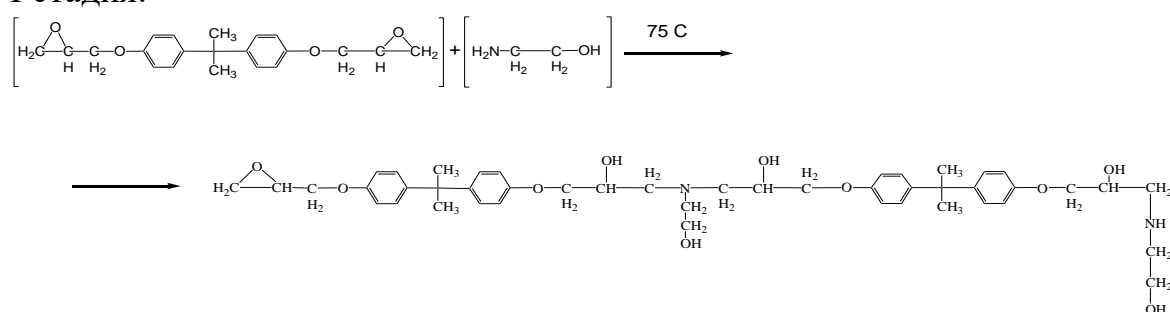
Кривые ТГА получали на совмещенном термическом анализаторе ТГА-ДТА PerkinElmerSTA-600 с температурным диапазоном 15-800 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева 5 $^{\circ}\text{C}$ и точностью измерения температуры $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения проводили как в токе азота, так и в токе кислорода.

Результаты и их обсуждение

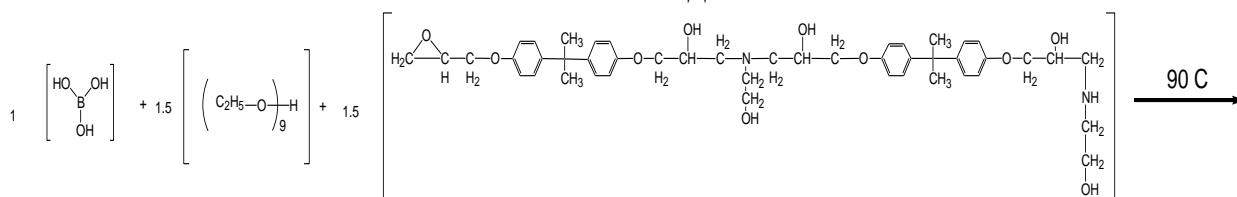
Рассмотрен способ модификации гиперразветвленной структуры аминоэфиров борной кислоты (АЭБК) бифункциональными и трехфункциональными аддуктами на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и моноэтаноламина (ЭМ) и на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, моноэтаноламина и борной кислоты (ЭМБ) для управления макромолекулярной и надмолекулярной структурой АЭБК. Синтез АЭБК осуществлялся с использованием борной кислоты, триэтаноламина и полиоксиэтиленгликоля с числом оксиэтиленовых звеньев, составляющим девять единиц (ПЭГ). На основе АЭБК, модифицированных ЭМ и ароматических полиизоцианатов получены полиуретановые пленочные материалы (АЭБК-ЭМ-ПУ) и установлено, что их термостойкость зависит как от степени его разветвления, так и от содержания модифицирующих аддуктов в составе АЭБК. На основе АЭБК, модифицированного ЭМБ, и ароматического полиизоцианата также был синтезирован и исследован полиуретановый пленочный материал (АЭБК-ЭМБ-ПУ).

На рис.1 представлена схема синтеза аддукта ЭМБ, а на рис. 2 АЭБК-ЭМБ с его использованием.

I стадия:



II стадия:



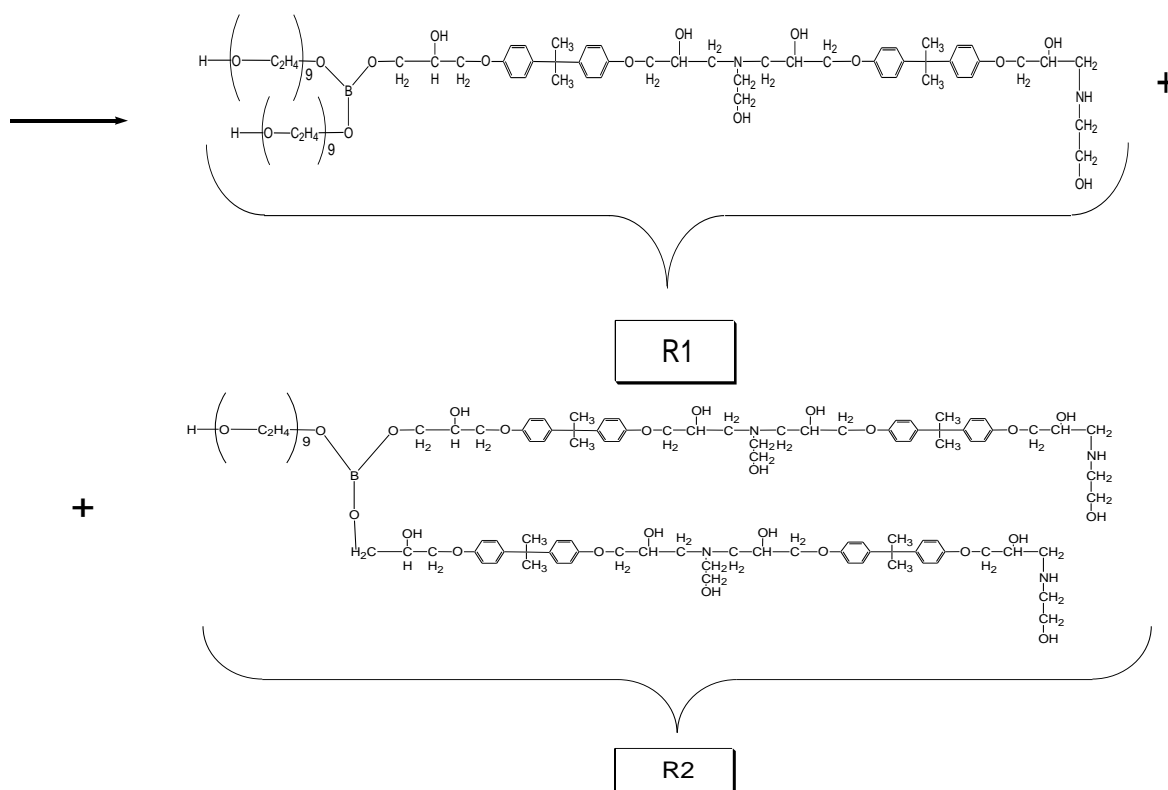


Рис. 1 – Схема синтеза ЭМБ на основе ЭД-20, МЭА и ПЭГ

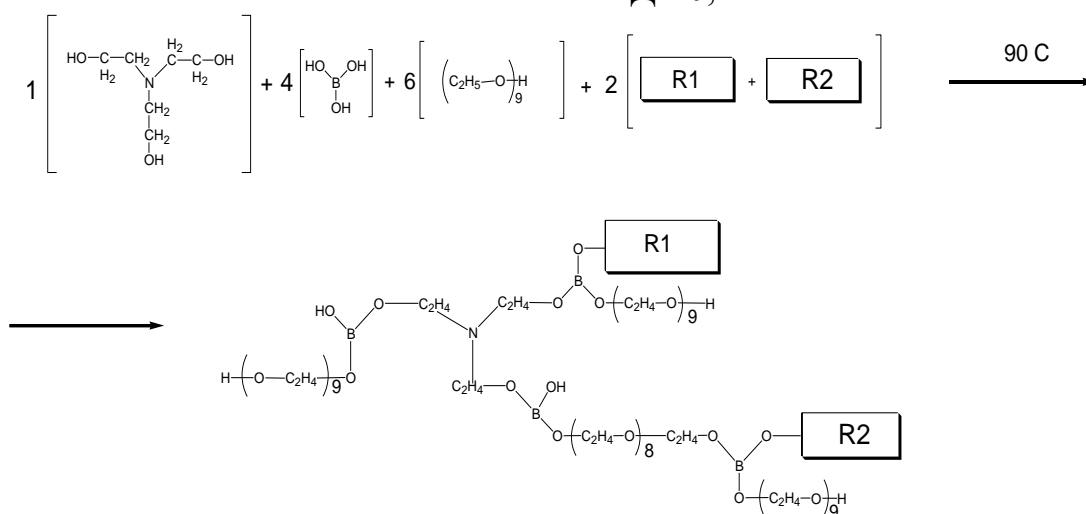


Рис. 2 – Схема синтеза АЭБК-ЭМБ

Исследования, проведенные с использованием термогравиметрического анализа, показали, что параметры термостойкости зависят от содержания ЭМ в АЭБК-ЭМ-ПУ (рис. 2, табл. 1). Так как содержание бора во всех исследованных образцах АЭБК-ЭМ-ПУ практически одинаковое, данные, полученные с использованием ТГА отражает то, что термостойкость в полиуретанах на основе АЭБК не обусловлена наличием атомов бора, а является следствием плотности макромолекулярной упаковки. В данном случае наблюдается корреляция между термостойкостью и размерами пор, оцененными с использованием порометрии и водопоглощения [12].

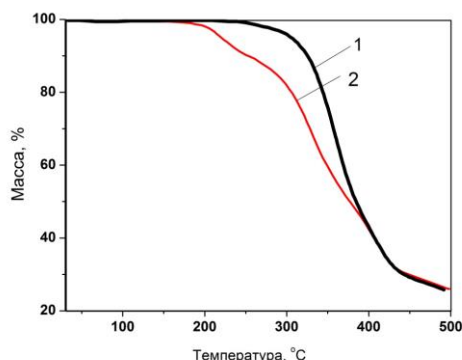


Рис. 4 – Кривые термогравиметрического анализа для полиуретанов АЭБК-ПЭГ-ПУ (1) и АЭБК-ЭМБ-ПУ (2)

Таблица 1 – Параметры термостойкости для полиуретанов АЭБК-ЭМБ-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ при различном содержании ЭМ

Содержание ЭМ, % масс.	$T_{\Delta m5\%}$	$T_{\Delta m10\%}$	$T_{\Delta m50\%}$	Коксовый остаток, %
АЭБК-ЭМ-ПУ				
0	312	325	385	20
0,04	300	312	400	25
0,06	300	312	395	26
0,15	291	315	415	21
0,23	305	320	400	25
0,25	294	313	397	26
0,8	306	315	400	28

Наименьшая термостойкость наблюдается для полиуретанов АЭБК-ЭМБ-ПУ (рис.4, табл.1). Этот полимер имеет поры наибольших размеров.

Как известно, уретановые группы проявляют относительно низкую термическую стабильность (начало термодеструкции, как правило, лежит в области 250-270 °C), которая может изменяться в зависимости от плотности макромолекулярной упаковки полиуретанов. При более плотной упаковке термостойкость полиуретанов увеличивается вследствие экранирования уретановой группы. Разрыхление макромолекулярной упаковки, напротив, приводит к понижению термической стабильности полиуретанов.

Заключение

Анализ термической стабильности позволяет сделать вывод о том, что формирование АЭБК-ЭМ-ПУ сопровождается процессами надмолекулярной организации с участием гибкоцепной составляющей, которой является ПЭГ. Использованный полиоксиэтиленгликоль с девятью оксиэтиленовыми звеньями имеет малые размеры, затрудняющие их сегрегацию и последующее микрофазное разделение в сетчатых и даже блочных полимерах. Тем ни менее, в исследуемых АЭБК-ЭМ-ПУ создаются возможности для их объединения. Об

этом свидетельствуют проявление и относительно низкие температуры начала сегментальной подвижности для полученных АЭБК-ЭМ-ПУ, которые являются густосетчатыми полимерами. Неаддитивная зависимость температуры α -перехода от содержания ЭМ в составе АЭБК-ЭМ-ПУ является следствием иерархического характера надмолекулярной организации, обусловленного особенностями строения ЭМ.

Список литературы:

1. Yan, D., *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties and Applications* / Yan, D., Gao, C., Frey, H., // Eds.; John Wiley & Sons: New York, - 2009; pp.102-200.
2. Ханнанов А.А., Солюбилизация гиперразветвленного полиэвирополиоло Boltorn H₂O с помощью неионного ПАВ Brij-35/ Л.Я. Захарова, М.П. Кутырева, А.Р. Гатаулина, М.А. Воронин, Н.А. Улахович, Г.А. Кутырев // Вестник Казанского технологического университета. - 2013, - №1, - С.132-135.
3. Davletbaeva I.M., Synthesis and properties of novel polyurethanes based on amino ethers of boron acid for gas separation membranes / I.M. Davletbaeva, O.Yu. Emelina, I.V. Vorotyntsev, R.S. Davletbaev, E.S. Grebennikova, A.N. Petukhov, A.I. Ahkmetshina, T.S. Sazanova, V.V. Loskutov // RSC Adv. – 2015. - Vol. 5. - pp.65674-65683
4. Давлетбаева И.М., Особенности порообразования полиуретанов на основе гиперразветвленных аминоэфиров борной кислот/ И.М.Давлетбаева, М.Н. Каюмов, О.О.Сазонов, Р.Г.Ибрагимов, А. А.Низамов // Вестник Казанского технологического университета. - 2017. - № 17. - С.36-38.