

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И
КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-504-513>

УДК 677.047.625




НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Физико-химические основы переработки растворов
термопластичных полиэфируретанов для прогнозирования
возможности их применения в производстве
волокнисто-пористых композиционных материалов**

Г.М. Коваленко , **Е.С. Бокова**, **Н.В. Евсюкова**

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
Москва, 119071 Россия

 Автор для переписки, e-mail: gregoryi84@mail.ru

Аннотация

Цели. Изучить структуру и свойства растворов термопластичных полиэфируретанов (ПЭУ) для прогнозирования возможности их применения в производстве волокнисто-пористых полимерных композиционных материалов и покрытий с заданной структурой и комплексом эксплуатационных свойств, зависящими от области практического применения.

Методы. Состав ПЭУ изучали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с преобразованием Фурье в сочетании с методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения и методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра теплового потока. Вязкость растворов ПЭУ определяли на ротационном вискозиметре.

Результаты. Изучен химический состав ПЭУ и характер образования водородных связей. Анализ ИК спектров демонстрирует практически полную идентичность ПЭУ, синтезированных на основе одного и того же 4,4'-дифенилметандиизоцианата. В исследуемых ПЭУ марок Витур и Destoran[®], а также Санпрен, можно увидеть, что в области от 1702 до 1730 см⁻¹ присутствуют явно выраженные полосы поглощения, характерные для уретановых группировок, задействованных в образовании

водородных связей. Методом ДСК определены температурные переходы и термостойкость исследуемых ПЭУ. Показано влияние соотношения жестких и гибких блоков, а также характер водородных связей на температуры плавления полимеров. При анализе кривых ДСК, показано, что все исследуемые ПЭУ обладают высокими температурами плавления, находящимися в диапазоне от 159 до 215 °С. Также исследованы температурные зависимости структурной вязкости растворов термопластичных ПЭУ. Установлено, что все растворы имеют минимальную аномалию вязкости, при этом величина логарифма вязкости зависит от химического состава и структуры исходных ПЭУ. Установлено, что аномалия вязкости растворов ПЭУ может быть снижена при повышении температуры.

Выводы. Исследование химического состава, структуры, термических и реологических характеристик термопластичных ПЭУ с позиции их сравнения и сопоставления с широко применяемыми для производства волокнисто-пористых материалов и покрытий растворами ПЭУ марок Санпрен LQ-E-6 и Витур Р 0112 позволяет прогнозировать возможность их использования для производства материалов и покрытий с заранее заданной структурой и комплексом свойств в зависимости от требований и условий эксплуатации готовых изделий.

Ключевые слова: термопластичные полиэфируретаны, растворы полимеров, полимерные пленки, реологические свойства

Для цитирования: Коваленко Г.М., Бокова Е.С., Евсюкова Н.В. Физико-химические основы переработки растворов термопластичных полиэфируретанов для прогнозирования возможности их применения в производстве волокнисто-пористых композиционных материалов. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(6):504–513. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-504-513>

RESEARCH ARTICLE

Physicochemical fundamentals of processing solutions of thermoplastic poly(ether urethane)s to obtain fibrous-porous polymer composite materials

Grigory M. Kovalenko[✉], Elena S. Bokova, Natalia V. Evsyukova

A.N. Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art), Moscow, 117997 Russia

[✉]Corresponding author, e-mail: gregoryi84@mail.ru

Abstract

Objectives. To study the structure and properties of solutions of thermoplastic poly(ether urethane)s (PEUs) to inform their potential use in the production of fibrous-porous polymer composite materials with a given structure and set of performance properties depending on the field of practical application.

Methods. The composition of PEUs was studied by attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy using a program for correcting the spectra on an IR Fourier spectrophotometer, as well by differential scanning calorimetry (DSC) using a heat flow calorimeter. The viscosity of PEU solutions was determined on a rotational viscometer.

Results. The chemical composition of PEUs and the nature of the formation of hydrogen bonds were studied. An analysis of the spectra demonstrates the almost complete identity of the PEUs synthesized from the same 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. In the studied PEUs of the Vitur and Desmopan® brands, as well as Sanpren, pronounced absorption bands characteristic of urethane groups involved in the formation of hydrogen bonds are visible in the region from 1702 to 1730 cm^{-1} . The temperature transitions and thermal stability of the investigated PEUs were determined by DSC. The influence of the ratio of rigid and flexible blocks, as well as the nature of hydrogen bonds on the melting temperatures of polymers, was shown. Analysis of the DSC curves demonstrated all the studied PEUs to have high melting points ranging from 159 to 215°C. From the studied temperature dependences of the structural viscosity of thermoplastic PEUs solutions, all solutions were established to have a minimum viscosity anomaly; the value of the logarithm of viscosity depends on the chemical composition and structure of the initial PEUs. It is shown that the viscosity anomaly of PEU solutions can be reduced with increasing temperature.

Conclusions. A comparison of the chemical composition, structure, thermal and rheological characteristics of thermoplastic PEUs with PEU solutions widely used for the production of fibrous-porous materials and coatings of Sanpren LQ-E-6 and Vitur R 0112 grades demonstrates their practicability as production materials and coatings having a predetermined structure and a set of properties depending on the requirements and operating conditions of finished products.

Keywords: poly(ether urethane), polymer solutions, nonwoven substrates, electroforming, phase separation, polymer films

For citation: Kovalenko G.M., Bokova E.S., Evsyukova N.V. Physicochemical fundamentals of processing solutions of thermoplastic poly(ether urethane)s to obtain fibrous-porous polymer composite materials. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(6):504–513 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-504-513>

ВВЕДЕНИЕ

Согласно классическим представлениям о производстве изделий из полиэфируретанов (ПЭУ), гибкие полимерные материалы и покрытия на их основе получают по растворной технологии, используя способ фиксации формы удалением растворителя в процессе сушки, либо фазовым разделением в среде нерастворителя. При этом структура материала и его свойства во многом определяются химическим составом исходного ПЭУ,

а также характером структурообразования раствора в зависимости от типа применяемого растворителя, его термодинамической совместимости с полимером и т.д. Все вышеперечисленное составляет теоретическую основу для получения волокнисто-пористых полимерных композиционных материалов с заранее прогнозируемой структурой и комплексом эксплуатационных свойств.

Так, в работах Е.С. Боковой¹, М. Гронковски² и W. Ebabu с соавторами [1] были разработаны

¹ Бокова Е.С. *Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов*. Дисс. на соискание уч. ст. д.т.н. М.: МГУДТ; 2007. 467 с. <https://new-disser.ru/avtoreferats/01003409553.pdf> [Bokova E.S. *Physicochemical bases and technology of modification of polymer solutions in the production of fibrous-porous materials*. Dr. Sci. Thesis (Eng.). Moscow: MGUDT; 2007. 467 p. <https://new-disser.ru/avtoreferats/01003409553.pdf>]

² Гронковски М. *Модификация полиуретановых систем гидролизатами коллагена для создания искусственных кож с улучшенными гигиеническими свойствами*: дисс. ... канд. техн. наук. М.: МТИЛП; 1990. 244 с. [Grondkovski M. *Modifikatsiya poliuretanovykh sistem gidrolizatami kollagena dlya sozdaniya iskusstvennykh kozh s uluchshennymi gigenicheskimi svoistvami* (Modification of polyurethane systems with collagen hydrolysates to create artificial leathers with improved hygienic properties). Cand. Sci. Thesis (Eng.). Moscow: MTILP; 1990. 244 p. (in Russ.).]

подходы к направленной модификации растворов ПЭУ с целью создания синтетической кожи с повышенными показателями эксплуатационных свойств. В работах [2, 3] авторами проведено исследование по получению нановолокнистых материалов медицинского назначения методом электроформования из растворов ПЭУ. В работе [4] получены волокнисто-пористые композиты на основе полиуретанов для создания клеточных матриц типа «скаффолды». Авторами работ [3, 5–7] изучена структура, а также физико-механические, оптические и ряд других показателей эксплуатационных свойств термопластичных ПЭУ с целью создания инновационных материалов методом экструзии и 3D-принтинга. Создание защитных покрытий на основе ПЭУ с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом посвящены исследования в работах [8–10]. В настоящей работе известные подходы к переработке растворов ПЭУ и их направленной модификации использованы применительно к термопластичным ПЭУ российского и иностранного производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использованы ПЭУ марок:

– Витур ТМ-1413-85 (НПФ «Витур», Владимир, Россия) – продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении NCO:OH, равном 1:1, полученный одностадийным синтезом; средняя молекулярная масса полимера – 40000;

– Витур ТМ-0533-90 (НПФ «Витур», Владимир, Россия) – продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиокситетраметилгликоля, при соотношении групп NCO:OH, равном 1:1, полученный одностадийным синтезом; средняя молекулярная масса полимера – 40000;

– ТПУ-2 (НПФ «Витур», Владимир, Россия) – продукт, полученный одностадийным способом на основе полиэтиленгликольадипината, дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола при соотношении NCO:OH, равном 1:1; средняя молекулярная масса полимера – 4800;

– Витур ТМ-0333-95 (НПФ «Витур», Владимир, Россия) – продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиокситетраметилгликоля, при соотношении групп NCO:OH, равном 1:1, полученный одностадийным синтезом; средняя молекулярная масса полимера – 4400;

– Desmopan® 385 S (Covestro AG, Лёверкузен, Германия) – продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината, при соотношении NCO:OH, равном 1:1,

полученный одностадийным синтезом; средняя молекулярная масса полимера – 5700;

– Desmopan® 9873 (Covestro AG, Лёверкузен, Германия) – продукт, полученный одностадийным синтезом на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиокситетраметилгликоля, при соотношении групп NCO:OH, равном 1:1; средняя молекулярная масса полимера – 4500.

В качестве объекта сравнения использовали ПЭУ марки Санпрен LQ-E-6 (Sanyo Chemical, Япония), синтезируемый в виде 30% раствора в диметилформамиде, традиционно применяемый для получения высокопористых материалов и покрытий. ПЭУ получен двухстадийным синтезом на основе полиэтиленгликольадипината и дифенилметандиизоцианата при соотношении NCO:OH, равном 4:1; средняя молекулярная масса полимера – 25000.

Исходя из рецептурных особенностей синтеза полиуретанов, состав и свойства готового продукта, прежде всего, зависят от природы и вида применяемых полиэфиров, диизоцианатов и удлинителей цепи. Согласно данным, приведенным в [11], при синтезе полиуретанов возможны различные варианты варьирования, направленные на получение продуктов с разным соотношением гибких и жестких блоков (индекс NCO/OH), включающие в себя регулирование длины жесткого сегмента, а также изменение гибкости линейной части макромолекулы за счет использования сверхгибких простых полиэфиров или сложных полиэфиров со средней или низкой гибкостью.

В работе состав ПЭУ изучали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с преобразованием Фурье в сочетании с методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на ИК-Фурье спектрофотометре марки IFS-113V (Bruker, Германия); методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра теплового потока марки TA 3000 (Mettler, Швейцария). Вязкость растворов ПЭУ определяли на ротационном вискозиметре RN4.1 SE (Rheotest, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров (рис. 1) демонстрирует практически полную идентичность ПЭУ, синтезированных на основе одного и того же 4,4'-дифенилметандиизоцианата, и позволяет выделить основные полосы поглощения, характерные для функциональных групп, входящих в состав ПЭУ. Так интервал 3328–3331 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям групп NH; полоса поглощения в интервале 1800–1728 см⁻¹ характерна для валентных колебаний

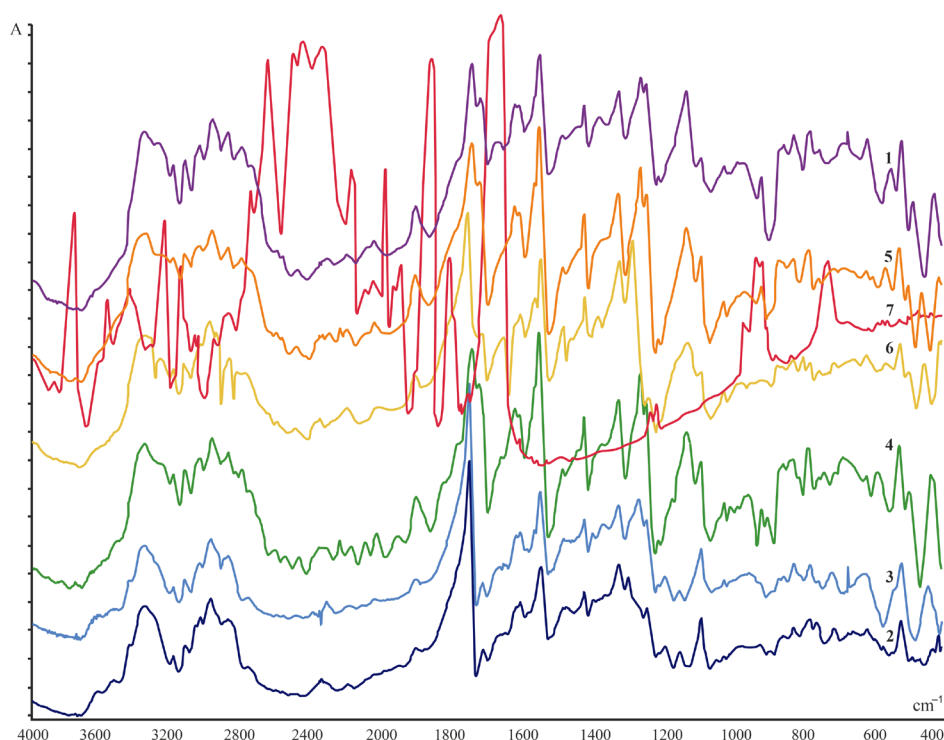


Рис. 1. ИК-спектры пленок на основе растворов ПЭУ марок:
 (1) Витур ТМ-0333-95; (2) Витур ТМ-1413-85; (3) Desmopan® 385 S; (4) Desmopan® 9873; (5) ТПУ-2;
 (6) Витур ТМ-0533-90; (7) Санпрен LQ-E-6.

Fig. 1. Infrared spectra of films based on solutions of poly(ether urethane) brands:
 (1) Vitur ТМ-0333-95; (2) Vitur ТМ-1413-85; (3) Desmopan® 385 S; (4) Desmopan® 9873; (5) TPU-2;
 (6) Vitur ТМ-0533-90; (7) Sanpren LQ-E-6.

группы С=О. Интервал поглощения, характерный для валентных колебаний эфирной группы лежит в пределах от 1300 до 1500 cm^{-1} . Наличие полосы поглощения в области 2800–3200 cm^{-1} характерно для валентных колебаний С–Н связей, а узкий интервал поглощения 1450–1460 cm^{-1} отвечает за фенильный радикал в 4,4'-дифенилметандиизоцианате.

Согласно работе [12] полоса поглощения в области 1740 cm^{-1} характерна для уретановой группировки, которая свободна от образования водородных связей (как по группе NH, так и по группе CO), тогда как полосы поглощения в интервале от 1702 до 1730 cm^{-1} соотносятся с колебаниями уретановых групп, включенных в различающиеся по энергиям водородные связи. В исследуемых ПЭУ марок Витур и Desmopan®, а также Санпрен, можно увидеть, что в области от 1702 до 1730 cm^{-1} присутствуют явно выраженные полосы поглощения, характерные для уретановых группировок, задействованных в образовании водородных связей, что согласуется с данными работы [11], объектом исследования в которой являлся ПЭУ на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

Наличие водородных связей в ПЭУ предопределяет плотность энергии когезии, то есть силу межмолекулярного взаимодействия, которая в свою

очередь оказывает влияние на температуру плавления ПЭУ. Так в работе [11] было доказано, что внутримолекулярное сближение группировки NH, которая является донором протонов и группы CO, являющейся акцептором, происходит легче, если количество атомов углерода в двух соседних остатках диизоцианата четное. Исходя из этого, если n и m – нечетные, сближение групп NH и CO недостаточно, ПЭУ имеет нерегулярную структуру, межмолекулярное взаимодействие будет слабее, а, следовательно, температура плавления ниже.

В исследуемых ПЭУ, диизоцианат имеет четное количество атомов углерода, что создает более предпочтительные условия для образования водородных связей и должно приводить к увеличению температуры плавления.

На рис. 2 приведены температурные переходы исследуемых ПЭУ, определенные методом ДСК.

Из анализа кривых ДСК видно, что все исследуемые ПЭУ обладают высокими температурами плавления, находящимися в диапазоне от 159 до 215 $^{\circ}\text{C}$. Вместе с тем, на термограммах ПЭУ марок Desmopan® 9873, Витур ТМ-0333-95, Витур ТМ-0533-90 (рис. 3, кривые 1, 4, 6), полученных на основе простых олигоэфиров, имеет место единичный эндопик, характеризующий плавление кристаллической части полимера.

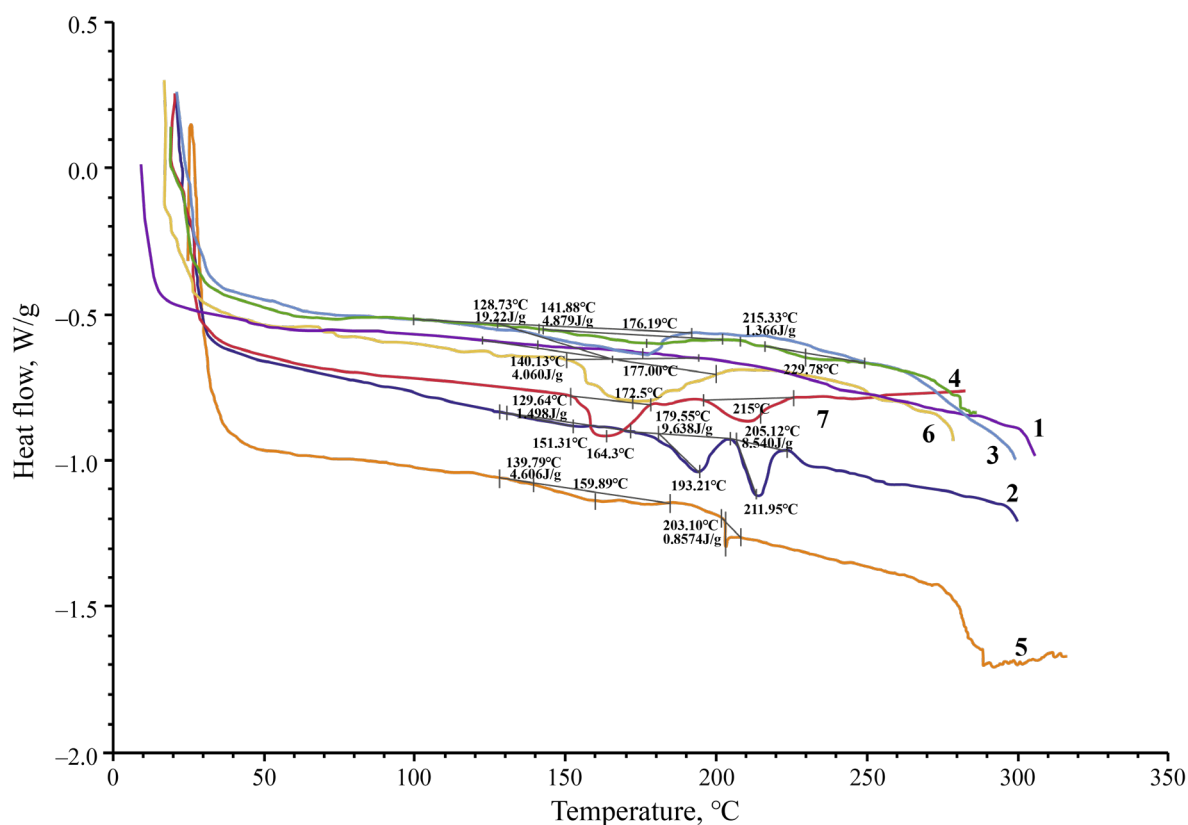


Рис. 2. Кривые ДСК пленок из ПЭУ: (1) Desmoran® 9873; (2) Desmoran® 385 S; (3) ТПУ-2; (4) Витур ТМ-0333-95; (5) Витур ТМ-1413-85; (6) Витур ТМ-0533-90; (7) Санпрен LQ-E-6.

Fig. 2. Differential scanning calorimetry curves of films made of polyesterurethane: (1) Desmoran® 9873; (2) Desmoran® 385 S; (3) TPU-2; (4) Vitur TM-0333-95; (5) Vitur TM-1413-85; (6) Vitur TM-0533-90; (7) Sanpren LQ-E-6.

В ПЭУ, полученных на основе сложных полиэфигов марок Desmoran® 385 S, ТПУ-2; Витур ТМ-1413-85, Санпрен LQ-E-6, вследствие большей жесткости макромолекул и большему межмолекулярному взаимодействию, кристаллизация проходит хуже, и образуются кристаллиты с разной степенью дефектности, плавление которых происходит в различном интервале температур, поэтому на кривых ДСК присутствуют два эндопика плавления (рис. 2, кривые 2, 3, 5, 7).

Такое поведение ПЭУ соответствует данным, приведенным в работе [13], где авторы, исследуя температурные переходы в ПЭУ марки перлон U, доказали, что менее совершенные (более дефектные) кристаллические образования плавятся при меньшей температуре, чем менее дефектные. Также присутствие двух интервалов плавления у ПЭУ на основе сложных полиэфигов можно объяснить более выгодными условиями для образования водородных связей, вследствие чего в начале происходит разрушение ассоциатов, стабилизированных Н-связями, а затем плавление кристаллической части полимера.

Исходя из классических представлений о химическом составе ПЭУ, а также многочисленных экспериментальных исследований реакций,

протекающих при его синтезе³, известно, что в состав как линейных, так и пространственно сшитых ПЭУ входят уретановая, мочевиновая, простая эфирная, сложноэфирная группа [11], что оказывает влияние на процессы его переработки (растворение, плавление), а также структуру свойства готовых изделий.

Для производства волокнисто-пористых полимерных композиционных материалов и покрытий традиционно используют ПЭУ, синтезированные в виде концентрированных растворов полимера в диметилформамиде (ДМФА). В настоящей работе для решения аналогичных задач, связанных с возможностью волокно- и пленкообразования, использовали термопластичные ПЭУ, переводя их в текучее состояние путем растворения в ДМФА.

³ Грондковски М. Модификация полиуретановых систем гидролизатами коллагена для создания искусственных кож с улучшенными гигиеническими свойствами: дисс. ... канд. техн. наук. М.: МТИЛП; 1990. 244 с. [Grondkovski M. Modifikatsiya poliuretanovykh sistem gidrolizatami kollagena dlya sozdaniya iskusstvennykh kozh s uluchshennymi gigienicheskimi svoistvami (Modification of polyurethane systems with collagen hydrolysates to create artificial leathers with improved hygienic properties). Cand. Sci. Thesis (Eng.). Moscow: MTILP; 1990. 244 p. (in Russ.).]

Одним из показателей, который зависит от химического состава полимера, характеризует его термодинамическое сродство к растворителю, предопределяет процессы структурообразования в растворах и технологические особенности их переработки в готовые изделия, является структурная вязкость.

В работе структурную вязкость растворов ПЭУ определяли на ротационном вискозиметре. Концентрация исследуемых растворов (C , %) составляла 15% , температура (T , °C) эксперимента 20 ± 2 °C и 50 ± 2 °C (рис. 3 и 4).

Из анализа вязкостных кривых видно, что в исследуемом диапазоне скоростей сдвига большинство растворов ведут себя как ньютоновские жидкости и не проявляют эффекта аномалии вязкости, характерного для структурированных полимерных систем. Вместе с тем, для ПЭУ марок ТПУ-2 и Desmopan® 9873 (рис. 3, кривые 4, 5) в диапазоне скоростей сдвига от 2 до 3 c^{-1} все же наблюдается незначительная аномалия вязкости, которая, по-видимому, связана с образованием большего количества водородных связей, которые разрушаются при более высоких сдвиговых воздействиях.

Значения вязкости ПЭУ марок Витур ТМ-0533-90, ТПУ-2 и Санпрен LQ-E-6 (рис. 3, кривые 1, 3, 4) лежат в области более высоких значений, чем у остальных марок ПЭУ. Согласно литературным данным [13] гибкость цепи макромолекул ПЭУ определяется свойствами олигоэфирного блока.

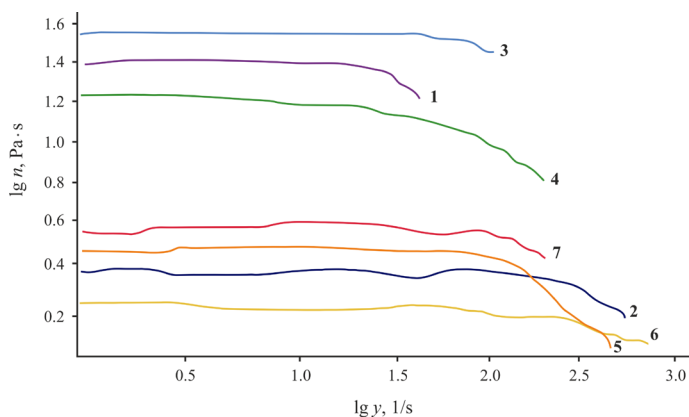


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки: (1) Витур ТМ-0533-90; (2) Витур ТМ-1413-85; (3) Санпрен LQ-E-6; (4) ТПУ-2; (5) Desmopan® 9873; (6) Desmopan® 385 S; (7) Витур ТМ-0333-95. $C_{\text{p-ра}} = 15\%$; $T = 20 \pm 2$ °C.

Fig. 3. Viscosity of shear rate dependence for polyesterurethane solutions of the brand: (1) Vitur ТМ-0533-90; (2) Vitur ТМ-1413-85; (3) Sanpren LQ-E-6; (4) TPU-2; (5) Desmopan® 9873; (6) Desmopan® 385 S; (7) Vitur ТМ-0333-95. $C_{\text{solution}} = 15\%$; $T = 20 \pm 2$ °C.

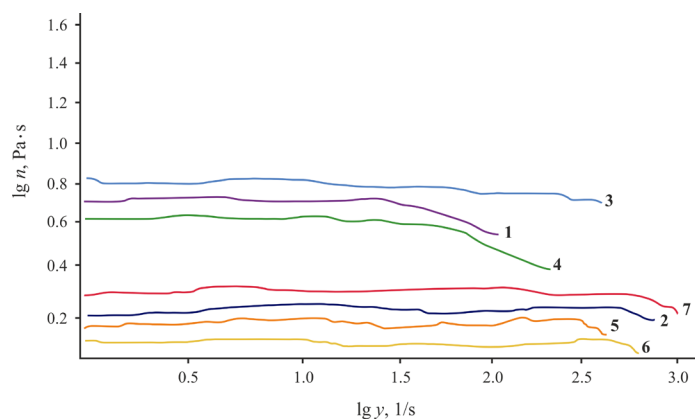


Рис. 4. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки: (1) Витур ТМ-0533-90; (2) Витур ТМ-1413-85; (3) Санпрен LQ-E-6; (4) ТПУ-2; (5) Desmopan® 9873; (6) Desmopan® 385 S; (7) Витур ТМ-0333-95. $C_{\text{p-ра}} = 15\%$; $T = 50 \pm 2$ °C.

Fig. 4. Viscosity of shear rate dependence for polyesterurethane solutions of the brand: (1) Vitur ТМ-0533-90; (2) Vitur ТМ-1413-85; (3) Sanpren LQ-E-6; (4) TPU-2; (5) Desmopan® 9873; (6) Desmopan® 385 S; (7) Vitur ТМ-0333-95. $C_{\text{solution}} = 15\%$; $T = 50 \pm 2$ °C.

Исходя из данных по внутреннему вращению в органических молекулах [13] можно утверждать, что внутреннее вращение вокруг связи С–О облегчено по сравнению со связью С–С. Таким образом, можно сделать предположение, что ПЭУ, имеющие в макромолекулах гетеросвязи в виде простой эфирной группировки, будут обладать большей гибкостью цепи. Поэтому в растворах ПЭУ, образованных на основе простых олигоэфиров (Desmopan® 9873, Витур ТМ-0333-95, Витур ТМ-0533-90), гидродинамический радиус макромолекулярных клубков будет меньше, а, следовательно, структурная вязкость будет ниже, что подтверждается данными на рис. 3 и 4.

Однако ПЭУ марки Витур ТМ-0533-90, синтезированный на основе простого олигоэфира, имеет значения вязкости почти на порядок выше, чем у остальных марок ПЭУ, имеющих в своем составе также блоки на основе простых полиэфиров (Витур ТМ-0333-95, Desmopan® 9873). По-видимому, это связано с более высокой молекулярной массой Витур ТМ-0533-90, которая составляет 40000, тогда как у Витур ТМ-0333-95 и Desmopan® 9873 она равна 4400 и 4500 соответственно. Несмотря на то, что у всех исследуемых марок ПЭУ индекс NCO/OH равен 1:1, более высокая молекулярная масса Витур ТМ-0333-90 приводит к увеличению вязкости из-за наличия близкорасположенных полярных групп в цепи полимера по сравнению с низкомолекулярными марками ПЭУ Витур ТМ-0333-95 и Desmopan® 9873.

Значения вязкости у ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Desmoran® 385 S, синтезированных на основе сложных олигоэфиров, почти на порядок ниже, чем у ПЭУ марок ТПУ-2 и Санпрен LQ-E-6, также полученных на основе сложных полиэфиров адипиновой кислоты. Согласно данным работы [11], полиуретаны, имеющие в составе олигоэфирного блока больше метильных группировок, являются более гибкоцепными, так как сильно взаимодействующие полярные группы будут разделены метильными звеньями, вращение которых не затруднено. Поэтому ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Desmoran® 385 S, синтезированные из олигоэфира полиэтиленбутиленгликольадипината, имеют большую гибкость цепи, в отличие от ПЭУ марок ТПУ-2 и Санпрен LQ-E-6, имеющих в своем составе более жесткоцепной полиэтиленгликольадипинат. Вследствие этого растворы ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Desmoran® 385 S имеют более низкую вязкость, даже несмотря на то, что молекулярная масса, например, у ПЭУ марки ТПУ-2 значительно ниже, чем у Витур ТМ-1413-85.

Значения структурной вязкости ожидаемо находятся в обратной зависимости от температуры раствора ПЭУ. Повышение температуры приводит к двукратному снижению вязкости, а также нивелирует эффект ее аномалии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы российские и иностранные термопластичные ПЭУ различных марок в виде растворов в ДМФА для прогнозирования возможности их применения в производстве волокнисто-пористых композиционных материалов и покрытий.

Методом ИК-Фурье спектроскопии с приставкой МНПВО изучен химический состав ПЭУ и характер образования водородных связей. Методом ДСК определены температурные переходы и термостойкость исследуемых ПЭУ.

Показано влияние соотношения жестких и гибких блоков, а также характера водородных связей на температуры плавления полимеров.

Исследованы реологические характеристики растворов термопластичных ПЭУ. Установлено, что все растворы имеют минимальную аномалию вязкости, при этом величина логарифма вязкости зависит от химического состава и структуры исходных ПЭУ.

Исследование химического состава, структуры, термических и реологических характеристик термопластичных ПЭУ с позиции их сравнения и сопоставления с широко применяемыми для производства волокнисто-пористых материалов и покрытий растворов ПЭУ марок Санпрен LQ-E-6 и Витур Р 0112 позволяет прогнозировать возможность их использования для производства материалов и покрытий с заранее заданной структурой и комплексом свойств в зависимости от требований и условий эксплуатации готовых изделий.

Вклад авторов

Г.М. Коваленко – постановка целей и задач исследования, проведение экспериментальных исследований, анализ результатов исследования, написание текста статьи;

Е.С. Бокова – анализ литературы, обобщение результатов исследования, написание выводов по исследованию;

Н.В. Евсюкова – анализ литературы, обработка экспериментальных данных, написание аннотации исследования.

Authors' contributions

G.M. Kovalenko – setting goals and objectives of the study, conducting experimental research, analyzing the results of the study, and writing the text of the article;

E.S. Bokova – literature analysis, summarizing the results of the study, writing conclusions on the study;

N.V. Evsyukova – literature analysis, experimental data processing, writing the abstract of the study.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ebabu W., Hossain Md.I., El-Naggar M.E., Kechi A., Hailemariam S.S., Ahmed F.E. Exploration of Functional Polymers for Cleaner Leather Industry. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2022;32(1):1–14. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02129-4>

REFERENCES

1. Ebabu W., Hossain Md.I., El-Naggar M.E., Kechi A., Hailemariam S.S., Ahmed F.E. Exploration of Functional Polymers for Cleaner Leather Industry. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2022;32(1):1–14. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02129-4>

2. Luketich S.K., Cosentino F.D., Giuseppe M., Menallo G., Nasello G., Livreri P., Wagner W.R., D'Amore A. Engineering in-plane mechanics of electrospun polyurethane scaffolds for cardiovascular tissue applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2022;128:105126. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105126>
3. Maleki S., Shamloo A., Kalantarnia F. Tubular TPU/SF nanofibers covered with chitosan-based hydrogels as small-diameter vascular grafts with enhanced mechanical properties. *Sci. Rep.* 2022;12(1):6179. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10264-2>
4. Fathi-Karkan S., Banimohamad-Shotorbani B., Saghati S., Rahbarghazi R., Davaran S. A critical review of fibrous polyurethane-based vascular tissue engineering scaffolds. *J. Biol. Eng.* 2022;16(1):6. <https://doi.org/10.1186/s13036-022-00286-9>
5. Ube T., Nakayama R., Ikeda T. Photoinduced Motions of Thermoplastic Polyurethanes Containing Azobenzene Moieties in Main Chains. *Macromolecules.* 2022;55(2):413–420. <http://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01827>
6. Gumus O.Y., Ilhan R., Canli B.E. Effect of Printing Temperature on Mechanical and Viscoelastic Properties of Ultra-flexible Thermoplastic Polyurethane in Material Extrusion Additive Manufacturing. *J. Mater. Eng. Perform.* 2022;31(5):3679–3687. <http://doi.org/10.1007/s11665-021-06510-9>
7. Yin Z., Yuan F., Zhou D., Li M., Chen X., Liu Y., Xue M., Luo Y., Hong Z., Xie C. Thermal stability, surface wettability and mechanical behavior of highly ordered ZnO-doped thermoplastic polyurethane films with hierarchically porous structures. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(38):50989. <https://doi.org/10.1002/app.50989>
8. Sarup R., Sharma M., Behl K., Avasthi D.K., Kumar P., Ojha S., Nigam S., Joshi M. Fabrication of superhydrophobic polyurethane sponge coated with oil sorbent derived from textile sludge for oily wastewater remediation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management.* 2022;18:100675. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100675>
9. Chen S., Li S., Ye Z., Zhang Y., Gao S., Rong H., Zhang J., Deng L., Deng L., Dong A. Superhydrophobic and superhydrophilic polyurethane sponge for wound healing. *Chem. Eng. J.* 2022;446(19):136985. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136985>
10. Ji J., Liu N., Ye T., Li X., Zhai H., Zhao S., Liu Y., Liu G., Wei Y., Feng L. Transparent polyurethane coating with synergistically enhanced antibacterial mechanism composed of low surface free energy and biocide. *Chem. Eng. J.* 2022;445:136716. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136716>
11. Жарков В.В., Стриковский А.Г., Вертелецкая Т.Е. Описание схемы ассоциации уретановых групп в эластичных полиэфируретанах на основании анализа контура полосы поглощения Амид I. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 1992;34(5):142–147. URL: http://www.polymsci.ru/static/Archive/1992/VMS_1992_T34_5/VMS_1992_T34_5_142-147.pdf
12. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. *Химия полиуретанов*: пер. с англ. М.: Химия; 1968. 470 с.
13. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеев Л.М. *Структура и свойства полиуретанов*. Киев: Наукова Думка; 1970. 288 с.
2. Luketich S.K., Cosentino F.D., Giuseppe M., Menallo G., Nasello G., Livreri P., Wagner W.R., D'Amore A. Engineering in-plane mechanics of electrospun polyurethane scaffolds for cardiovascular tissue applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2022;128:105126. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105126>
3. Maleki S., Shamloo A., Kalantarnia F. Tubular TPU/SF nanofibers covered with chitosan-based hydrogels as small-diameter vascular grafts with enhanced mechanical properties. *Sci. Rep.* 2022;12(1):6179. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10264-2>
4. Fathi-Karkan S., Banimohamad-Shotorbani B., Saghati S., Rahbarghazi R., Davaran S. A critical review of fibrous polyurethane-based vascular tissue engineering scaffolds. *J. Biol. Eng.* 2022;16(1):6. <https://doi.org/10.1186/s13036-022-00286-9>
5. Ube T., Nakayama R., Ikeda T. Photoinduced Motions of Thermoplastic Polyurethanes Containing Azobenzene Moieties in Main Chains. *Macromolecules.* 2022;55(2):413–420. <http://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01827>
6. Gumus O.Y., Ilhan R., Canli B.E. Effect of Printing Temperature on Mechanical and Viscoelastic Properties of Ultra-flexible Thermoplastic Polyurethane in Material Extrusion Additive Manufacturing. *J. Mater. Eng. Perform.* 2022;31(5):3679–3687. <http://doi.org/10.1007/s11665-021-06510-9>
7. Yin Z., Yuan F., Zhou D., Li M., Chen X., Liu Y., Xue M., Luo Y., Hong Z., Xie C. Thermal stability, surface wettability and mechanical behavior of highly ordered ZnO-doped thermoplastic polyurethane films with hierarchically porous structures. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(38):50989. <https://doi.org/10.1002/app.50989>
8. Sarup R., Sharma M., Behl K., Avasthi D.K., Kumar P., Ojha S., Nigam S., Joshi M. Fabrication of superhydrophobic polyurethane sponge coated with oil sorbent derived from textile sludge for oily wastewater remediation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management.* 2022;18:100675. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100675>
9. Chen S., Li S., Ye Z., Zhang Y., Gao S., Rong H., Zhang J., Deng L., Deng L., Dong A. Superhydrophobic and superhydrophilic polyurethane sponge for wound healing. *Chem. Eng. J.* 2022;446(19):136985. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136985>
10. Ji J., Liu N., Ye T., Li X., Zhai H., Zhao S., Liu Y., Liu G., Wei Y., Feng L. Transparent polyurethane coating with synergistically enhanced antibacterial mechanism composed of low surface free energy and biocide. *Chem. Eng. J.* 2022;445:136716. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136716>
11. Zharkov V.V., Strikovskii A.G., Verteletskaya T.E. Description of the association scheme of urethane groups in elastic polyurethanes based on the analysis of the Amide I absorption band contour. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A.* 1992;34(5):142–147. (in Russ.). URL: http://www.polymsci.ru/static/Archive/1992/VMS_1992_T34_5/VMS_1992_T34_5_142-147.pdf
12. Saunders D.K., Frish K.K. *Khimiya poliuretanov (Chemistry of polyurethanes)*: trans. from Engl. Moscow: Khimiya; 1968. 470 p. (in Russ.).
[Saunders J.H., Frish K.C. *Polyurethanes*. Interscience; 1962. 368 p.]
13. Lipatov Yu.S., Kercha Yu.Yu., Sergeev L.M. *Struktura i svoystva polyurethanov (Polyurethane Structure and Properties)*. Kiev: Naukova Dumka; 1970. 288 p. (in Russ.).

Об авторах:

Коваленко Григорий Михайлович, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокomпозитов, Институт химических технологий и промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (119071, Россия, Москва, ул. Малая Калужская, д. 1). E-mail: gregoryi84@mail.ru. Scopus Author ID 54788985600, ResearcherID D-5293-2014, SPIN-код РИНЦ 4527-6785, <https://orcid.org/0000-0002-7932-5443>

Бокова Елена Сергеевна, д.т.н., профессор, профессор кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокomпозитов, Институт химических технологий и промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (119071, Россия, Москва, ул. Малая Калужская, д. 1). E-mail: esbokova@yandex.ru. Scopus Author ID 9277812100, SPIN-код РИНЦ 4025-8186, <https://orcid.org/0000-0001-7769-9639>

Евсюкова Наталья Викторовна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокomпозитов, Институт химических технологий и промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (119071, Россия, Москва, ул. Малая Калужская д. 1). E-mail: ev.natali@mail.ru. Scopus Author ID 37046937800, SPIN-код РИНЦ 2680-5629, <https://orcid.org/0000-0002-3297-5115>

About the authors:

Grigory M. Kovalenko, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, Institute of Chemical Technology and Industrial Ecology, A.N. Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art) (1, Malaya Kaluzhskaya ul., Moscow, 119071, Russia). E-mail: gregoryi84@mail.ru. Scopus Author ID 54788985600, ResearcherID D-5293-2014, RSCI SPIN-code 4527-6785, <https://orcid.org/0000-0002-7932-5443>

Elena S. Bokova, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, Institute of Chemical Technology and Industrial Ecology, A.N. Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art) (1, Malaya Kaluzhskaya ul., Moscow, 119071, Russia). E-mail: esbokova@yandex.ru. Scopus Author ID 9277812100, RSCI SPIN-code 4025-8186, <https://orcid.org/0000-0001-7769-9639>

Natalia V. Evsyukova, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, Institute of Chemical Technology and Industrial Ecology A.N. Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art) (1, Malaya Kaluzhskaya ul., Moscow, 119071, Russia). E-mail: ev.natali@mail.ru. Scopus Author ID 37046937800, RSCI SPIN-code 2680-5629, <https://orcid.org/0000-0002-3297-5115>

*Поступила: 14.02.2022; получена после доработки: 03.06.2022; принята к опубликованию: 24.11.2022.
The article was submitted: February 14, 2022; approved after reviewing: June 03, 2022; accepted for publication: November 24, 2022.*