

**О. О. Сазонов, И. Н. Закиров, Р. С. Давлетбаев,
М. И. Гимадеева, И. М. Давлетбаева**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИОЛОВ

Ключевые слова: фосфорорганические полиолы, полиуретановые иономеры, супрамолекулярная структура, реакция этерификации, кинетические исследования, паропроницаемость.

Придание полимерам новых функциональных свойств наряду с проблемой улучшения уже достигнутых технических показателей может решаться путём химической модификации их структурной организации. Интересным направлением здесь является введение ионогенных групп в уже известные макромолекулярные объекты и создание иономеров. Определённый интерес представляют полиуретановые иономеры (ПУИ), для получения которых как правило используются олигоэфиргликоли и изоцианаты, со встроенными в их структуру ионогенными группами. У полученных таким образом ПУИ отмечаются рост механических характеристик и термостабильности. Следует также отметить, что присутствие ионных агрегатов в их структуре является причиной повышения биосовместимости и диффузионных свойств. В данной работе с использованием три(2-гидроксиэтил)амин, орто-фосфорной кислоты и полипропиленоксида (ПЭО), были получены фосфорорганических полиолы (ФИП-ПЭО), послужившие основой для синтеза полиуретановых иономеров (ФИП-ПЭО-ПУ). Проведено исследование влияния температурных условий синтеза ФИП-ПЭО на свойства ФИП-ПЭО-ПУ и их связь с диффузионными свойствами получаемых с их использованием полиуретанов. Было установлено, что температура проведения синтеза ФИП-ПЭО от $T_{\text{син.}}=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $T_{\text{син.}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению конверсии орто-фосфорной кислоты от 29% до 40%. При дальнейшем повышении температурных условий до $T_{\text{син.}}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ конверсия орто-фосфорной кислоты превышает 50%. С увеличением температуры, при которой осуществляется синтез ФИП-ПЭО (при этом возрастает и конверсия H_3PO_4), наблюдается небольшое понижение поверхностного натяжения получаемых фосфорорганических полиолов и критической концентрации мицеллообразования. Температура синтеза ФИП-ПЭО и, соответственно конверсия орто-фосфорной кислоты оказывает значительное влияние на коэффициент паропроницаемости (WVP) ФИП-ПЭО-ПУ, получаемых с их использованием. Так, наблюдается двукратное понижение WVP со значений 3890 г/см^2 для ФИП-ПЭО-ПУ, полученных при $T_{\text{син.}}=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до значений 1920 г/см^2 за 24 часа для ФИП-ПЭО-ПУ, полученных при $T_{\text{син.}}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура, при которой были синтезированы ФИП-ПЭО оказывает влияние и на надмолекулярную организацию полученных на их основе ФИП-ПЭО-ПУ, особенностью которой является кластеризация фосфат-анионов.

**O. O. Sazonov, I. N. Zakirov, R. S. Davletbaev,
M. I. Gimadeeva, I. M. Davletbaeva**

STUDY OF THE VAPOR PERMEABILITY OF POLYURETHANE IONOMERS BASED ON PHOSPHORORGANIC POLYOLS

Keywords: organophosphorus polyols, polyurethane ionomers, supramolecular structure, esterification reaction, kinetic studies, vapor permeability.

Imparting new functional properties to polymers along with the problem of improving the already achieved technical indicators can be solved by chemical modification of their structural organization. An interesting direction here is the introduction of ionogenic groups into already known macromolecular objects and the creation of ionomers. Of particular interest are polyurethane ionomers (PUI), for the production of which oligoetherglycols and isocyanates with ionogenic groups built into their structure are usually used. The PUIs obtained in this way show an increase in mechanical characteristics and thermal stability. It should also be noted that the presence of ionic aggregates in their structure is the reason for increasing biocompatibility and diffusion properties. In this work, using tri(2-hydroxyethyl)amine, orthophosphoric acid and polypropylene oxide (PEO), organophosphorus polyols (PIP-PEO) were obtained, which served as a basis for the synthesis of polyurethane ionomers (PIP-PEO-PU). The influence of temperature conditions of PIP-PEO synthesis on the properties of PIP-PEO-PU and their relationship with the diffusion properties of polyurethanes obtained using them was studied. It was found that the temperature of PIP-PEO synthesis from $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ leads to an increase in the conversion of ortho-phosphoric acid from 29% to 40%. With a further increase in temperature conditions to $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, the conversion of ortho-phosphoric acid exceeds 50%. With an increase in the temperature at which PIP-PEO synthesis is carried out (while the conversion of H_3PO_4 also increases), a slight decrease in the surface tension of the obtained organophosphorus polyols and CMC is observed. The temperature of PIP-PEO synthesis and, accordingly, the conversion of ortho-phosphoric acid have a significant effect on the water vapor permeability coefficient (WVP) of PIP-PEO-PU obtained using them. Thus, a twofold decrease in WVP is observed from values of 3890 g/cm^2 for PIP-PEO-PU obtained at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ to values of 1920 g/cm^2 in 24 hours for PIP-PEO-PU obtained at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. The temperature at which PIP-PEO were synthesized also affects the supramolecular organization of PIP-PEO-PU obtained on their basis, a feature of which is the clustering of phosphate anions.

Введение

Придание полимерам новых функциональных свойств наряду с проблемой улучшения уже достиг-

нутых технических показателей может решаться путём химической модификации их структурной организации. Интересным направлением здесь является

введение ионогенных групп в уже известные макромолекулярные объекты и создание иономеров [1-10]. Одна из основных особенностей подобной модификации заключается в возможности значительного изменения физических, механических, оптических, диэлектрических и динамических свойств полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью. Функционализация полимеров может осуществляться с использованием ионогенов как катионной, так и анионной природы, а её следствием может являться образование межцепочечных физических сшивок как результата водородного связывания кислотных или основных групп. В общем случае иомеры можно представить как наноструктурированные материалы, подобные блок-сополимерам и нанокомпозитам.

Определённый интерес представляют полиуретановые иомеры (ПУИ) [7-10] для получения которых как правило используются олигоэфиргликоли и изоцианаты, со встроенными в их структуру ионогенными группами [11-12]. У полученных таким образом ПУИ отмечаются рост механических характеристик и термостабильности. Следует также отметить, что присутствие ионных агрегатов в их структуре является причиной повышения биосовместимости и диффузионных свойств [13-15].

Ранее [16-18] нами с использованием три(2-гидроксиэтил)амин (ТГЭА), *орто*-фосфорной кислоты (H_3PO_4) и полипропиленоксида (ППО), были получены фосфорорганические полиолы (ФИП-ППО), послужившие основой для синтеза полиуретановых иономеров (ФИП-ППО-ПУ). Полиуретаны проявили высокую эффективность в качестве первапорационных мембран при разделении азеотропных водно-спиртовых смесей [19]. Замена гидрофобного ППО на гидрофильный полиэтиленоксид (ПЭО, ММ=400) при синтезе соответствующего ФИП-ПЭО позволила в значительной степени повысить первапорационные характеристики соответствующего ФИП-ПЭО-ПУ [20]. Однако, в этих работах не были исследованы закономерности формирования химической структуры ФИП-ПЭО.

Целью данной работы явилось исследование влияние температурных условий синтеза ФИП-ПЭО на свойства ФИП-ПЭО-ПУ и их связь с диффузионными свойствами получаемых полиуретанов.

Экспериментальная часть

Для синтеза ФИП-ПЭО и ФИП-ПЭО-ПУ использованы полипропиленоксид (ППО, ММ=1000), полиэтиленоксид (ПЭО, ММ=400), 85%-ный водный раствор *орто*-фосфорной кислоты (H_3PO_4), три(2-гидроксиэтил)амин (ТГЭА) и полиизоцианат ароматической природы "Ваннат РМ-200" (ПИЦ) (Kumho Mitsui Chemicals, Inc., Китай).

Синтез фосфорорганических полиолов (ФИП-ПЭО) проводили с использованием ТГЭА, H_3PO_4 и ПЭО при $[ТГЭА]:[H_3PO_4]:[ПЭО]=1:5:6$, заданной температуре (в диапазоне 40-110 °С), вакуумировании при 2,0 мм рт. ст. и непрерывном перемешивании. По истечении двух часов в колбу вводили ТГЭА и при тех же реакционных условиях этерифицировали H_3PO_4 .

Полиуретановые иомеры (ФИП-ПЭО-ПУ) получали путём смешивания ФИП-ПЭО и ПИЦ равных

массовых долей. Реакционную смесь отливали в чашку Петри. Плёночный материал формировался при комнатной температуре в течение одних суток.

Паропроницаемость плёночных образцов измеряли согласно методу ASTM E 96-80B при температурах 22 °С и 40 °С.

Описание остальных методик исследования приведено в [13-15].

Обсуждение результатов

На рисунке 1 приведены кривые конверсии H_3PO_4 , измеренные при различных температурах в процессе синтеза ФИП-ПЭО при мольных соотношениях $[ТГЭА]:[H_3PO_4]:[ПЭО]=1:5:6$. Согласно результатам проведённого титриметрического анализа, температура проведения синтеза ФИП-ПЭО от $T_{\text{син.}}=40$ °С до $T_{\text{син.}}=100$ °С приводит к увеличению конверсии H_3PO_4 от 29% до 40%. При дальнейшем повышении температурных условий до $T_{\text{син.}}=110$ °С конверсия H_3PO_4 превышает 50%.

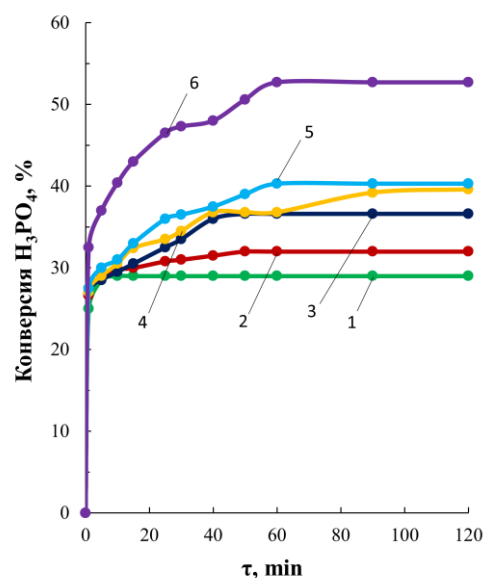


Рис. 1 – Кривые конверсии H_3PO_4 , измеренные при различных температурах в процессе синтеза ФИП-ПЭО при мольных соотношениях $[ТГЭА]:[H_3PO_4]:[ПЭО]=1:5:6$. $T_{\text{син.}}=40$ (1), 60 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5), 110 (6) °С

Fig. 1 – Conversion curves of H_3PO_4 measured at different temperatures during the synthesis of PIP-PEO at molar ratios $[THEA]:[H_3PO_4]:[PEO]=1:5:6$. $T_{\text{syn}}=40$ (1), 60 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5), 110 (6) °С

Влияние температуры проведения синтеза ФИП-ПЭО на их строение и получаемых ФИП-ПЭО-ПУ было проанализировано путём исследования поверхностно-активных свойств ФИП-ПЭО (рис. 2), полученных в различающихся температурных условиях. Кроме того, были измерены характеристики паропроницаемости ФИП-ПЭО-ПУ, полученных с использованием соответствующих разным $T_{\text{син.}}$ ФИП-ПЭО (рис. 3).

С увеличением температуры, при которой осуществляется синтез ФИП-ПЭО (при этом возрастает и конверсия H_3PO_4), наблюдается

небольшое понижение поверхностного натяжения получаемых фосфорорганических полиолов и критическая концентрация мицеллообразования (рис. 2).

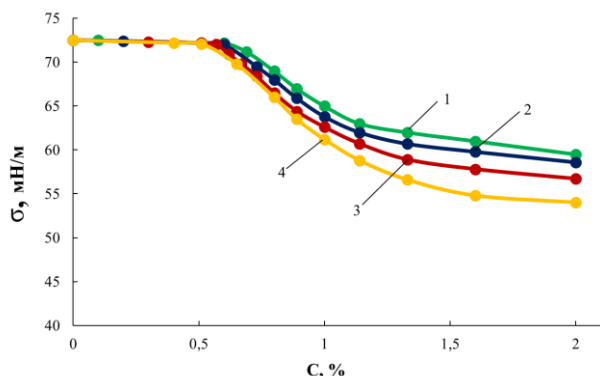


Рис. 2– Изотермы поверхностного натяжения для ФИП-ПЭО, синтезированных при $T_{\text{син.}} = 80$ (1), 90 (2), 100 (3), 110 (4) °C

Fig. 2 – Surface tension isotherms for PIP-PEO synthesized at $T_{\text{syn}} = 80$ (1), 90 (2), 100 (3), 110 (4) °C

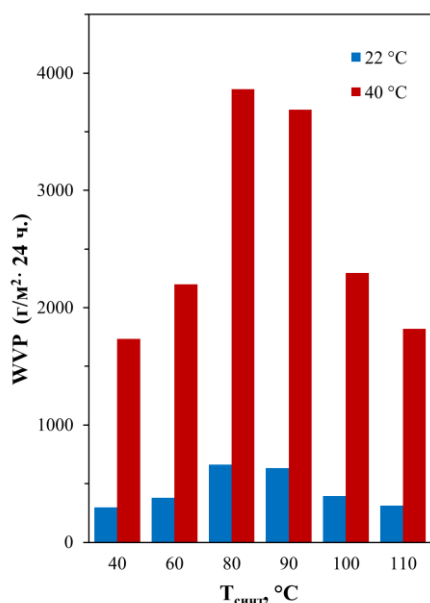


Рис. 3 – Коэффициенты паропроницаемости для ФИП-ПЭО-ПУ на основе ФИП-ПЭО, синтезированных при различных температурах

Fig. 3 – Vapor permeability coefficients for PIP-PEO-PU based on PIP-PEO synthesized at different temperatures

Температура синтеза ФИП-ПЭО и, соответственно конверсия *орто*-фосфорной кислоты оказывает значительное влияние на коэффициент паропроницаемости (WVP) ФИП-ПЭО-ПУ, получаемых с их использованием. Так, согласно данным, приведённым на рисунке 3, наблюдается двукратное понижение WVP со значений 3890 г/см² для ФИП-ПЭО-ПУ, полученных при $T_{\text{син.}} = 80$ °C до значений 1920 г/см² за 24 часа для ФИП-ПЭО-ПУ, полученных при $T_{\text{син.}} = 110$ °C.

Температура, при которой были синтезированы ФИП-ПЭО оказывает влияние и на

надмолекулярную организацию полученных на их основе ФИП-ПЭО-ПУ. Согласно рисунку 4 для ФИП-ПЭО-ПУ на основе ФИП-ПЭО, синтезированных при $T_{\text{син.}} = 100$ °C и $T_{\text{син.}} = 110$ °C, температуры релаксационных переходов находятся в области 75 °C для ФИП-ПЭО-ПУ (100 °C, кривая 2) и в области 115 °C для ФИП-ПЭО-ПУ (110 °C, кривая 3). Высказано предположение, что наблюдаемые релаксационные переходы являются следствием разрушения кластеров PO^- анионов.

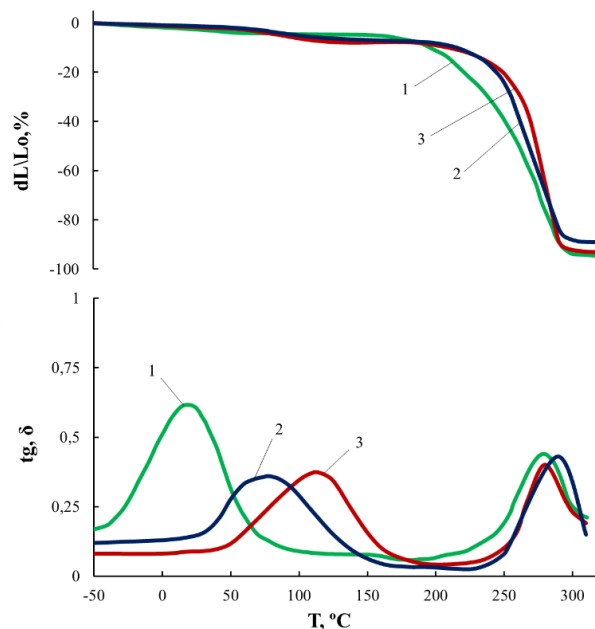


Рис. 4 – Кривые ТМА и ДМА ($\text{tg } \sigma$) для ФИП-ПЭО-ПУ на основе ФИП-ПЭО, синтезированных при $T_{\text{син.}} = 80$ (1), 100 (2) и 110 (3) °C

Fig. 4 – TMA and DMA curves ($\text{tg } \sigma$) for PIP-PEO-PU based on PIP-PEO synthesized at $T_{\text{syn}} = 80$ (1), 100 (2), and 110 (3) °C

Следует отметить, что предполагаемые кластерные структуры не оказывают заметного влияния на деформационное поведение полиуретанов в областях высокотемпературных релаксационных переходов. Судя по результатам измерения коэффициентов паропроницаемости (рис. 3), образующиеся в ФИП-ПЭО-ПУ кластерные структуры препятствуют диффузии молекул воды. Однако, в случае ФИП-ПЭО-ПУ ($T_{\text{син.}} = 80$ °C, кривая 1) кластерные структуры разрушаются уже при 20 °C. И по этой причине при $T_{\text{син.}} = 40$ °C благодаря разрушению кластерных структур, но высокому содержанию ионогенных групп в этом случае наблюдаются высокие диффузионные характеристики для молекул воды.

Выводы

На основе три(2-гидроксиэтил)амин, *орто*-фосфорной кислоты и полипропиленоксида, были получены ФИП-ПЭО, послужившие основой для синтеза полиуретановых иономеров. Установлено, что температура проведения синтеза ФИП-ПЭО от 40 °C до 100 °C приводит к увеличению конверсии H_3PO_4 от 29% до 40%. При дальнейшем повышении

температурных условий до $T_{\text{син.}}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ конверсия орто-фосфорной кислоты превышает 50%. С увеличением температуры, при которой осуществляется синтез ФИП-ПЭО наблюдается небольшое понижение поверхностного натяжения получаемых фосфорорганических полиолов и ККМ. Температура синтеза ФИП-ПЭО и, соответственно конверсия H_3PO_4 оказывает значительное влияние на WVP для ФИП-ПЭО-ПУ, получаемых с их использованием. Наблюдается двукратное понижение WVP со значений 3890 г/см^2 для ФИП-ПЭО-ПУ, полученных при $T_{\text{син.}}=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до значений 1920 г/см^2 за 24 часа для ФИП-ПЭО-ПУ, полученных при $T_{\text{син.}}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура, при которой были синтезированы ФИП-ПЭО, оказывает влияние и на надмолекулярную организацию полученных на их основе ФИП-ПЭО-ПУ, особенностью которой является кластеризация фосфат-анионов.

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан» или аналог на языке обнародования.

Литература

1. A. Das; P. Mahanwar. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **3**, 93–101 (2020).
2. Y. Ahmadi; K.-H. Kim; M. Tabatabaei. *Energy Storage Mater.*, **30**, 74–86 (2020).
3. H. Khatoon; S. Iqbal; M. Irfan; A. Darda; N.K. Rawat. *Prog. Org. Coat.*, **154**, 106124 (2021).
4. N. Gama; A. Ferreira; A. Barros-Timmons., *Materials*, **11**, 1841 (2018).
5. S. Tian. *Polymers*, **12**, 1996 (2020).
6. C. Wang; C. Mu; W. Lin; H. Xiao. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **283**, 102235 (2020).
7. A.-H. Yang; C. Deng; H. Chen; Y.-X. Wei; Y.-Z. Wang. *Polym. Degr. Stab.*, **144**, 82 (2017).
8. X. Yin; L. Li; H. Pang; Y. Luo; B. Zhang. *RSC Adv.*, **12**, 14509–14520 (2022).
9. D. Włodarczyk; M. Urban; M. Strankowski. *Phys. Scr.*, **91**, 104003 (2016).
10. K. Namita; M.J. Girish; S.T. Mhaske. *Prog. Org. Coat.*, **176**, 107377 (2023).
11. P. Krol; B. Krol. *J. Mater. Sci.*, **55**, 73–87 (2020).
12. P. Krol. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915–1015 (2007).
13. O. Jaudouin; J.J. Robin; J.M. Lopez-Cuesta; D. Perrin; C. Imbert. *Polym. Int.*, **61**, 495–510 (2012).
14. D. Fragiadakis, S. Dou; R.H. Colby; J. Runt. *Macromolecules*, **41**, 5723–5728 (2008).
15. T. Buruiana; A. Airinei; E.C. Buruiana; G. Robila. *Eur. Polym. J.*, **33**, 877–880 (1997).
16. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; A.R. Fazlyev; R.S. Davletbaev; S.V. Efimov; V.V. Klochkov. *RSC Advances*, **9**, 18599 (2019).
17. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; A.R. Fazlyev; I.N. Zakirov; R.S. Davletbaev; S.V. Efimov; V.V. Klochkov. *Polymer Science. Series A*, **62(5)**, 337 (2020).
18. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; E.A. Nikitina; V.M. Kapralova; A.A. Nizamov; I.G. Akhmetov; A.V. Arkhipov; N.T. Sudar. *Journal of Applied Polymer Science*, **139(10)**, 51751 (2022).
19. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, A.M. Gumerov, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, A.V. Malygin. *Polymers*, **14(19)**, 1442 (2021).
20. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov. *Polymers*, **14(16)**, 3295 (2022).

References

1. A. Das; P. Mahanwar. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **3**, 93–101 (2020).
2. Y. Ahmadi; K.-H. Kim; M. Tabatabaei. *Energy Storage Mater.*, **30**, 74–86 (2020).
3. H. Khatoon; S. Iqbal; M. Irfan; A. Darda; N.K. Rawat. *Prog. Org. Coat.*, **154**, 106124 (2021).
4. N. Gama; A. Ferreira; A. Barros-Timmons., *Materials*, **11**, 1841 (2018).
5. S. Tian. *Polymers*, **12**, 1996 (2020).
6. C. Wang; C. Mu; W. Lin; H. Xiao. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **283**, 102235 (2020).
7. A.-H. Yang; C. Deng; H. Chen; Y.-X. Wei; Y.-Z. Wang. *Polym. Degr. Stab.*, **144**, 82 (2017).
8. X. Yin; L. Li; H. Pang; Y. Luo; B. Zhang. *RSC Adv.*, **12**, 14509–14520 (2022).
9. D. Włodarczyk; M. Urban; M. Strankowski. *Phys. Scr.*, **91**, 104003 (2016).
10. K. Namita; M.J. Girish; S.T. Mhaske. *Prog. Org. Coat.*, **176**, 107377 (2023).
11. P. Krol; B. Krol. *J. Mater. Sci.*, **55**, 73–87 (2020).
12. P. Krol. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915–1015 (2007).
13. O. Jaudouin; J.J. Robin; J.M. Lopez-Cuesta; D. Perrin; C. Imbert. *Polym. Int.*, **61**, 495–510 (2012).
14. D. Fragiadakis, S. Dou; R.H. Colby; J. Runt. *Macromolecules*, **41**, 5723–5728 (2008).
15. T. Buruiana; A. Airinei; E.C. Buruiana; G. Robila. *Eur. Polym. J.*, **33**, 877–880 (1997).
16. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; A.R. Fazlyev; R.S. Davletbaev; S.V. Efimov; V.V. Klochkov. *RSC Advances*, **9**, 18599 (2019).
17. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; A.R. Fazlyev; I.N. Zakirov; R.S. Davletbaev; S.V. Efimov; V.V. Klochkov. *Polymer Science. Series A*, **62(5)**, 337 (2020).
18. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; E.A. Nikitina; V.M. Kapralova; A.A. Nizamov; I.G. Akhmetov; A.V. Arkhipov; N.T. Sudar. *Journal of Applied Polymer Science*, **139(10)**, 51751 (2022).
19. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, A.M. Gumerov, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, A.V. Malygin. *Polymers*, **14(19)**, 1442 (2021).
20. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov. *Polymers*, **14(16)**, 3295 (2022).

© **О. О. Сазонов** – доцент кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. Н. Закиров** – старший преподаватель кафедры ТК, КНИТУ, ZakirovIN96@yandex.ru; **Р. С. Давлетбаев** – зав. каф. Материаловедение и технологии материалов, Казанский государственный энергетический университет, darus@rambler.ru; **М. И. Гимадеева** – магистрант кафедры ТК, КНИТУ, m.gimadeeva@mail.ru, **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **О. О. Сазонов** – Associate Professor of Department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. Н. Закиров** – Senior Lecturer of the TSR department, KNRTU, ZakirovIN96@yandex.ru; **Р. С. Давлетбаев** – Head of the department of Material Science and Technology of Materials, Kazan State Power Engineering University, darus@rambler.ru; **М. И. Гимадеева** – Master-student of the TSR department, KNRTU, m.gimadeeva@mail.ru; **И. М. Давлетбаева** – Professor of the TSR department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 27.03.25.

Дата принятия рукописи в печать – 02.04.25.