

УДК 541.64:539.3

САМОВОСТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2024 г. Е. О. Платонова^{1, 2, *}, П. Ф. Пономарева¹, И. В. Третьяков¹, Е. С. Афанасьев²,
С. М. Фролов¹, Я. О. Межуев^{2, 3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

*e-mail: e-o-platonova@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 04.07.2024 г.

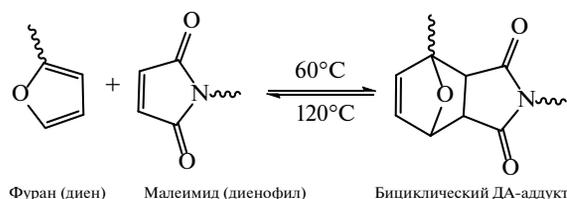
На основе фурфурилглицидилового эфира – продукта, получаемого из фурфурола, синтезированы диольные удлинители цепи. С использованием этих удлинителей и бисмалеимидного отвердителя получены полиуретаны с эффектом термического самовосстановления посредством обратимой реакции Дильса–Альдера. Строение синтезированных полимеров доказано методом ИК-спектроскопии. Также определены термические и физико-механические свойства материалов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показан циклический характер протекания прямой и обратной реакции Дильса–Альдера. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии проведена визуальная оценка способности материала к самовосстановлению. Количественная оценка (эффективность самовосстановления модуля Юнга и предела прочности) проведена при помощи динамометрического анализа исходных и восстановленных образцов полимеров. Показано влияние содержания динамических связей на свойства полиуретанов, а также эффективность самозалечивания.

DOI: 10.31857/S2308113924020024, EDN: NAJESJ

ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство полиуретанов и полимерных композиционных материалов на их основе к настоящему времени достигает нескольких десятков миллионов тонн в год [1]. ПУ широко используются для производства пластиков [2], клеев [3], покрытий [4, 5] и пен [6, 7]. Основная часть таких материалов не подвергается вторичной переработке и утилизируется, как правило, посредством сжигания или захоронения, что представляет серьезную угрозу для окружающей среды [8]. В целях значительного упрощения процесса химической переработки ПУ целесообразно изначально так спроектировать состав и структуру материала, чтобы по окончании срока службы его можно было либо расщепить на исходные компоненты, либо переработать. Именно поэтому в настоящее время в химии полимеров получила широкое распространение тенденция по созданию материалов многократного использования [3, 6, 7, 9].

Одним из методов разработки таких материалов является внедрение обратимо расщепляющихся под действием внешнего стимула (температуры, излучения) структур, таких как дисульфидные и дителлуридные мостики [10, 11], водородные [12] и ковалентные связи [13]. Обратимая реакция Дильса–Альдера (**ДА-реакция**) – один из наиболее полезных инструментов для создания полимеров с эффектом термического самовосстановления:



Она представляет собой термически индуцируемое [4+2] циклоприсоединение с участием

диена и диенофила [14–17]. В качестве таковых чаще всего применяются фураны (диен) и малеимиды (диенофил). ДА-реакция, образуя бициклический аддукт (ДА-аддукт), и обратная ДА-реакция (**оДА-реакция**) находятся в термодинамическом равновесии, которое зависит от температуры. При высоких температурах (как правило 110–130 °С) преобладает оДА-реакция, и равновесие смещено в сторону исходных соединений, а при более низких (30–60 °С) – в сторону ДА-аддукта [14]. Существуют многочисленные исследования по тематике как образования по ДА-реакции термически обратимых ковалентных сеток из мономеров, так и сетчатых полимеров, содержащих соответствующие боковые функциональные группы [9, 18–22].

Фураны – это продукт переработки растительного сырья (отходов сельского хозяйства), который получают путем гидролиза и последующей дегидратации целлюлозы. Использование соединений из биовозобновляемых источников позволяет снизить объем потребления невозобновляемых ресурсов (нефть) [23] и одновременно привести к улучшению термомеханических свойств промышленно получаемых полимерных смол [24]. В данной работе представлен синтез удлинителя цепи на основе фурфурилглицидилового эфира (**ФГЭ**) и ПУ на его основе с эффектом термического самозалечивания. Стоит отметить, что, несмотря на то, что трифурандиол подобного строения уже был получен ранее [17, 25, 26] и даже использовался для создания самовосстанавливающихся полимеров, в литературе представлено крайне мало работ на тему самовосстанавливающихся ПУ на основе такого удлинителя цепи. В публикации [17] авторами был получен самозалечивающийся ПУ (на основе изофорондиизоцианата), проведена оценка эффективности залечивания (по пределу прочности). Однако влияние содержания ДА-аддуктов на физико-механические свойства и эффективность самовосстановления, равно как и способность материала к вторичной переработке, не исследовалось. В настоящей работе нами было не только изучено влияние содержания ДА-аддуктов (а, следовательно, и густоты химической сетки), но и циклической переработки на свойства полученных ПУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты

Фурфурол (99.5%, “Компонент-Реактив”) очищали перегонкой в вакууме. ППГ 2000 (полипропиленгликоль с $M_n = 2000$, “Aldrich”) сушили в вакууме (20 мбар) в течение 2 ч при 110 °С. Фурфурамин (“Aldrich”) и ФГЭ (“Acros”) очищали

перегонкой в вакууме (35 °С, 15 мбар и 100 °С, 10 мбар соответственно). ДМФА (“Acros”) сушили над гидридом кальция и перегоняли в вакууме (50 °С, 20 мбар), толуол сушили над гидридом кальция и перегоняли. 2,4-Толуилендиизоцианат (**ТДИ**), 80% 2,4-изомера, “Aldrich”) перегоняли в вакууме (126 °С/11 мбар) и вымораживали для отделения 2,6-изомера, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (**ВНТ**, 99.0%, “Acros”) и 1,10-(метилениди-1,4-фенилен)бисмалеимид (**БМИ** 95%, “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Синтез трифурандиола

Трифурандиол (**ТФ**) синтезировали согласно модифицированной известной методике [25]. Смесь 21.6 мл (157.7 ммоль) ФГЭ и фурфуриламины (6.34 мл, 71.7 ммоль) в 40 мл толуола кипятили в течение 4 ч, ход реакции отслеживали методом ИК-спектроскопии (по исчезновению полос при 952 и 938 см^{-1} , соответствующих оксирановому циклу ФГЭ, 1600 и 3300 см^{-1} – валентным и деформационным колебаниям аминогруппы, а также появлению полосы при 3500 см^{-1} для спиртовой группы). Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток фильтровали через слой активированного угля и пересаждали в систему диэтиловый эфир/гексан для отделения смолистых побочных продуктов. Выход составил 96%. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 7.39 (дд, $J_{\text{HH}} = 1.7$, 0.8 Гц, 2H, =CHO, фурановое кольцо), 7.35–7.33 (м, 1H, =CHO, фурановое кольцо), 6.30–6.27 (м, 5H, =CH–CH=, фурановый цикл), 6.16 (д, $J_{\text{HH}} = 2.9$ Гц, 1H, =CH–CH=, фурановый цикл), 4.47 (с, 4H, –O–CH₂–C), 3.88–3.78 (м, 2H, –(CH₂)CH–OH), 3.72 (д, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Гц, 2H, –N–CH₂–C–), 3.51–3.36 (м, 4H, –(OH)CH–CH₂–O–), 2.69–2.51 (м, 4H, CH–CH₂–N(CH₂)–). ИК (НПВО, пленка, см^{-1}): 3500 (ОН), 3117(=CH), 2905, 2860, 1504, 1451, 1357 (третичная аминогруппа), 1278, 1227, 1148, 1077, 1013 (фурановый цикл), 921, 883, 809, 735 (C=C, фурановый цикл).

Синтез преполимера ПУ-ТФ0

Преполимер ПУ-ТФ0 получали стандартным двустадийным методом. На первой стадии проводили реакцию между ТДИ (8.6 г, 50.0 ммоль) и ППГ 2000 (50.0 г, 25.0 ммоль) в 100 мл сухого ДМФА. Синтез вели при 70 °С в атмосфере аргона в течение 3 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии (по исчезновению характеристической полосы поглощения ОН-группы ППГ 2000 при 3473 см^{-1}). На втором этапе реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и в течение 15 мин прикапывали раствор трифурандиола (10.1 г, 25.0 ммоль) в ДМФА (50 мл). По окончании реакционный раствор перемешивали 2 ч при 60 °С, затем добавляли одну–две капли трифурандиола для

связывания непрореагировавших изоцианатных групп. Ход реакции отслеживали по исчезновению характеристической полосы поглощения изоцианатной группы при 2270 см^{-1} . Выход 67 г (97%). ЯМР ^1H (600 МГц, ДМСО- d_6 , δ): 7.95 (с, 4Н, $-\text{NH}-\text{Ar}$), 7.64–7.59 (м, 2Н, $=\text{CHO}$, фурановый цикл), 7.57 (с, 1Н, $=\text{CHO}$, фурановый цикл), 7.19–7.12 (м, 2Н, $-\text{Ar}$), 7.11–7.06 (м, 2Н, $-\text{Ar}$), 7.03 (д, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, 2Н, $-\text{Ar}$), 6.43–6.36 (м, 5Н, $=\text{CHO}$ –фурановый цикл), 6.27–6.22 (м, 1Н, $=\text{CHO}$, фурановый цикл), 4.38 (д, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц, 4Н, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 3.71–3.67 (м, 2Н, $-(\text{CH}_2)\text{CH}-\text{O}-$), 3.67–3.61 (м, 4Н, $-(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.61–3.57 (м, 2Н, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-$), 3.55–3.38 (м, 52Н, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 3.31 (с, 26Н, $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$), 2.89 (с, 6Н, CH_3-Ar), 2.73 (с, 6Н, CH_3-Ar), 2.1–2.01 (м, 4Н, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$), 1.07–0.96 (м, 78Н, $\text{CH}-\text{CH}_3$). ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6 , δ): 152.27, 143.43, 109.79, 74.94, 72.72, 65.77, 64.67, 20.74, 17.59; ИК (НПВО, пленка, см^{-1}): 2970, 2930, 2867 ($\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$, CH_2 ППГ 2000), 1728 ($\text{C}=\text{O}$), 1598, 1531, 1451 ($\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}-\text{C}$), 1409, 1373, 1345 ($\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$), 1295, 1226 ($\text{C}-\text{N}$), 1100 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ППГ 2000), 1013 ($\text{C}=\text{C}$ фурановый цикл, $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$), 922, 867, 817, 735 ($\text{C}=\text{C}$ фурановый цикл).

Синтез полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3

К раствору преполимера ПУ-ТФ0 (9.0 г, 3.3 ммоль, 1.0 экв) в 20 мл ДМФА добавляли БМИ (1.41 г, 3.9 ммоль, 1.2 экв) в качестве отвердителя и ВНТ (0.016 г, 0.072 ммоль, 1 мол. % по отношению к количеству преполимера и отвердителя) в качестве стабилизатора. Реакционную смесь нагревали до $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, затем наносили на стеклянную подложку (чашку Петри) и отверждали при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Таким образом была получена полиуретановая пленка ПУ-ТФ1. Аналогичным образом были синтезированы пленки ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 с использованием 1.5 и 1.8 экв. БМИ (на 1 экв. ПУ-ТФ0) соответственно. Все полимеры имели вид желтой прозрачной пленки и перед проведением испытаний хранились при комнатной температуре в защищенном от света месте не более недели. ИК (НПВО, пленка, см^{-1}): 3313 (NH), 2970 (CH, ППГ 2000), 2931, 2896, 2870, 1776 ($\text{C}=\text{O}$, ДА-аддукт), 1709 ($\text{C}=\text{O}$), 1673 ($\text{C}-\text{C}$, $\text{N}-\text{H}$), 1600 ($\text{C}-\text{C}$, NH, $\text{C}-\text{N}$), 599, 1534, 1513, 1451 ($\text{C}-\text{C}$), 1374 ($\text{C}-\text{N}$), 1297, 1226 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, ППГ 2000), 1100 ($\text{C}-\text{H}$, ППГ 2000), 1018, 936 ($\text{C}-\text{C}$, фуран), 864 ($\text{C}-\text{H}$, малеимид), 820 ($\text{C}=\text{C}$, фуран), 692 ($\text{C}-\text{H}$, малеимид).

Методы

ЯМР-спектры записывали на спектрометре “Bruker Avance 600” (600.1 МГц) в ДМСО- d_6 с использованием в качестве стандарта остаточного сигнала дейтерированного растворителя, химические сдвиги измеряли в м.д. относительно внутреннего стандарта – тетраметилсилана. ИК-НПВО-спектры регистрировали на спектрометре

“Nicolet iS10” в диапазоне $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ с использованием германиевого кристалла. ДСК-анализ выполняли на приборе “NETZCH DSC 204 F1 Phoenix” в температурном интервале от -80 до $+200\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания/охлаждения 10 град/мин в атмосфере аргона. Для исследований использовали образцы массой $12\text{--}20\text{ мг}$. Термогравиметрические исследования проводили на приборе “NETZCH TG 209 F1 Libra” в температурном интервале $30\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания/охлаждения $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$ в атмосфере аргона. Для исследований брали образцы массой $\sim 5\text{--}6\text{ мг}$. Микрофотографии были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа “Phenom Pro X” (ускоряющее напряжение 15 кВ). Термический механический анализ выполняли на термомеханическом анализаторе “TA Instruments TMA Q400E” в режиме пентрации. Образцы диаметром 0.6 см испытывали в температурном интервале от -70 до $+390\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания/охлаждения $5\text{ }^\circ\text{C/мин}$ при нагрузке 1 Н с помощью датчика диаметром 2.54 мм . Динамометрические исследования проводили на разрывной машине “Zwick Roell Z100”. Пять образцов в виде двусторонних лопаточек вырубали из пленки с помощью вырубного ножа и испытывали при скорости нагрузки 50 мм/мин при комнатной температуре ($25\text{ }^\circ\text{C}$).

Эксперимент по вторичной переработке

10 г измельченного полимера помещали в 100 мл ДМФА и нагревали при $120\text{ }^\circ\text{C}$ до образования гомогенного раствора. Горячий раствор выливали в чашку Петри (или полипропиленовую форму для получения объемных образцов) и отверждали в сушильном шкафу при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч .

Определение эффективности самовосстановления

Для количественной оценки эффективности процесса самовосстановления измеряли модуль упругости и предел прочности пленок. В качестве контрольной группы при определении механических свойств брали пять образцов, вырубленных из исходной пленки. Другие пять образцов намеренно повреждали скальпелем по центру испытываемой зоны. Поврежденные образцы подвергали процессу термического залечивания: выдерживали 2 ч при $120\text{ }^\circ\text{C}$ и 48 ч при $60\text{ }^\circ\text{C}$. По завершении процесса залечивания восстановленные образцы испытывали аналогично образцам контрольной группы. Для каждой группы образцов были построены кривые нагружения и определено значение модуля упругости E и предела прочности σ . Для оценки процесса самовосстановления использовали эффективность восстановления модуля упругости η_E и эффективность восстановления предела прочности η_σ :

$$\eta_E = \left(1 - \frac{E_{\text{исх}} - E_{\text{восст}}}{E_{\text{восст}}} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

$$\eta_\sigma = \left(1 - \frac{\sigma_{\text{исх}} - \sigma_{\text{восст}}}{\sigma_{\text{восст}}} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

где $E_{\text{исх}}$ – модуль упругости исходных образцов (МПа), $E_{\text{восст}}$ – модуль упругости залеченных образцов (МПа), $\sigma_{\text{исх}}$ и $\sigma_{\text{восст}}$ – предел прочности для исходных и восстановленных образцов (МПа).

Методика определения равновесной степени набухания

Испытания по определению равновесной степени набухания проводили в соответствии с известной методикой [16]. Образец пленки (15 : 15 : 2 мм) помещали в ДМФА (30 мл), прирост массы измеряли с интервалом в 1 мин, затем с интервалом в 2, 3 и 5 мин до тех пор, пока масса образца не перестанет изменяться (до достижения плато продолжительностью 5 измерений). Образец выдерживали в растворителе несколько часов до постоянной массы, затем высушивали в течение

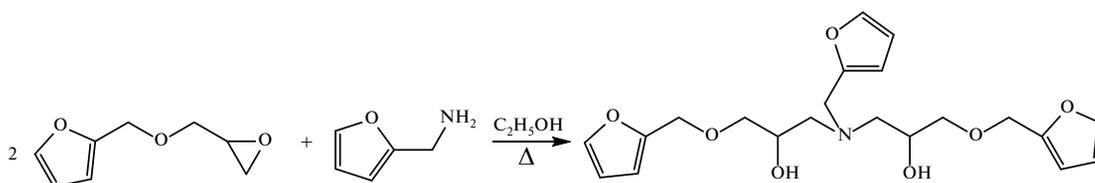
нескольких дней при 60 °С для определения нулевого значения массы.

Определение содержания золь-фракции

Образец полимера массой 0.6 г помещали в 30 мл ДМФА и выдерживали в течение 12 ч. Раствор отфильтровывали, золь-фракцию сушили несколько дней при 60 °С до постоянной массы.

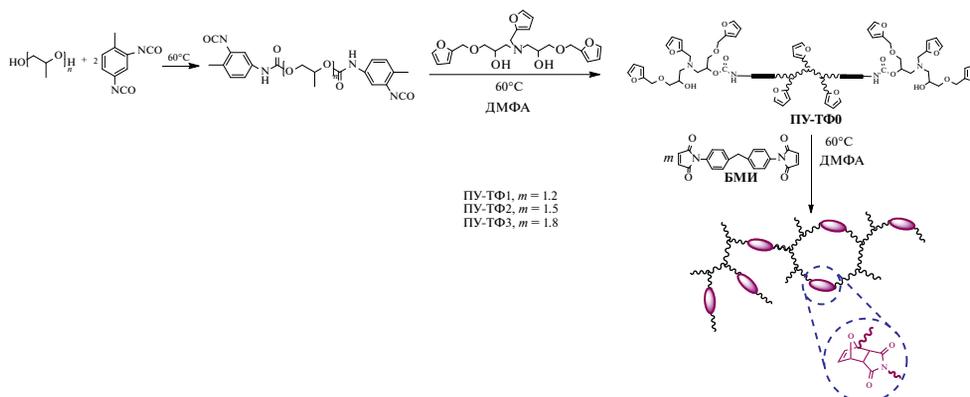
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения сетчатых ПУ использовали способ, широко описанный в литературе [27, 28, 29]. Он заключается во взаимодействии преполимера с боковыми фурановыми заместителями в цепи и низкомолекулярного (реже олигомерного) бисмалеимида. Для синтеза густосетчатых ПУ в качестве олигоэфирдиола использовали полипропиленгликоль, $M_n = 2000$ (ППГ-2000), а функционализация преполимера фуранами достигалась путем добавления трифурандиолового удлинителя цепи. Трифурандиол был получен по модифицированной методике [25] путем взаимодействия 2 экв фурфурилглицидилового эфира с 1 экв фурфуриламина:



Соединение было охарактеризовано спектральными методами (ИК и ЯМР), полученные данные совпадали с литературными.

Полученные после отверждения БМИ полимеры ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 в обычных органических растворителях (ацетон, гексан, хлороформ) либо не растворялись, либо набухали (ДМФА, ДМСО):



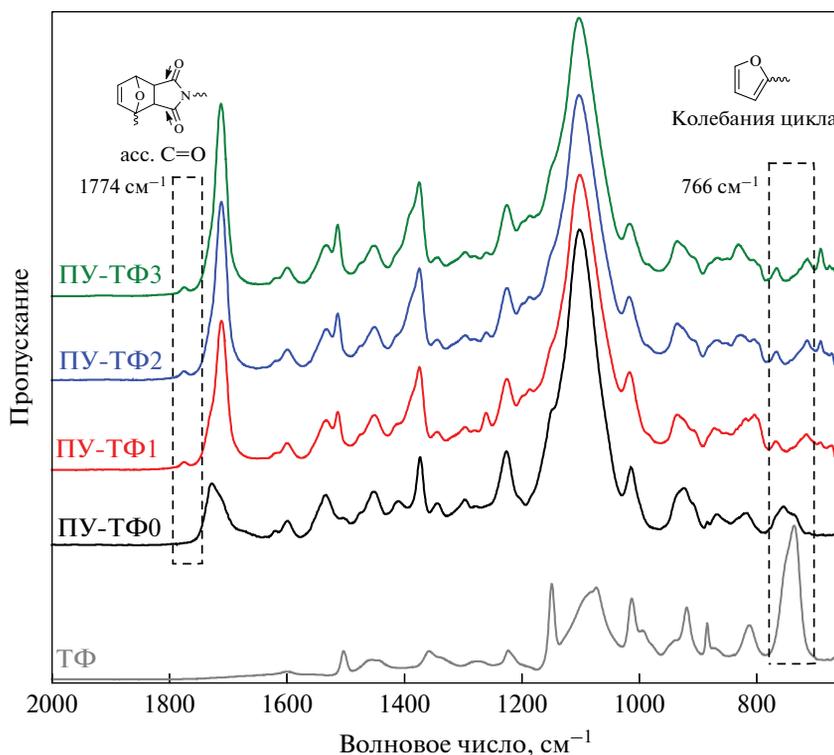


Рис. 1. Спектры ИК-НПВО трифурандиола (1), полиуретанов ПУ-ТФ0 (2), ПУ-ТФ1 (3), ПУ-ТФ2 (4) и ПУ-ТФ3 (5). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Таблица 1. Термические характеристики полимеров ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3

Полимер	$T_{d5\%}$, °C	$T_{d10\%}$, °C	T_{dmax} , °C	Зольный остаток, мас. %	$T_{ода}$, °C	T_g , °C	$\Delta H_{ода}$, Дж/Г
ПУ-ТФ1	306	330	387	20.0	115, 131	-49	21.5
ПУ-ТФ2	286	312	388	18.8	115, 132	-48	22.0
ПУ-ТФ3	291	320	391	20.4	113, 134	-48	23.2

Такое поведение характерно для густосетчатых полимеров.

Использованные соотношения ПУ-ТФ0 : БМИ ($m = 1.2-1.8$) были определены опытным путем. Так, при $m > 1.8$ происходила кристаллизация непрореагировавшего БМИ на поверхности и в толще пленок. Причиной неполноты расходования БМИ может являться довольно резкий рост вязкости полимерного раствора, который наблюдался в процессе отверждения. Пленки, полученные при $m < 1.2$, оказались непрочными и липкими, непригодными к испытаниям.

Состав полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 анализировали методом ИК-спектроскопии,

спектры полиуретанов, а также исходного преполимера ПУ-ТФ0 и отвердителя представлены на рис. 1.

В ИК-спектрах ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 наблюдалось уменьшение интенсивности характерной полосы деформационных колебаний фуранового цикла при 766 см^{-1} и появление слабой полосы карбонильных групп в бициклическом ДА-аддукте при 1774 см^{-1} , что также указывало на успешное отверждение и образование ДА-аддуктов [30, 31]. Полосу групп С=О при 1714 см^{-1} можно отнести к частично непрореагировавшим малеимидным группам и уретановым фрагментам.

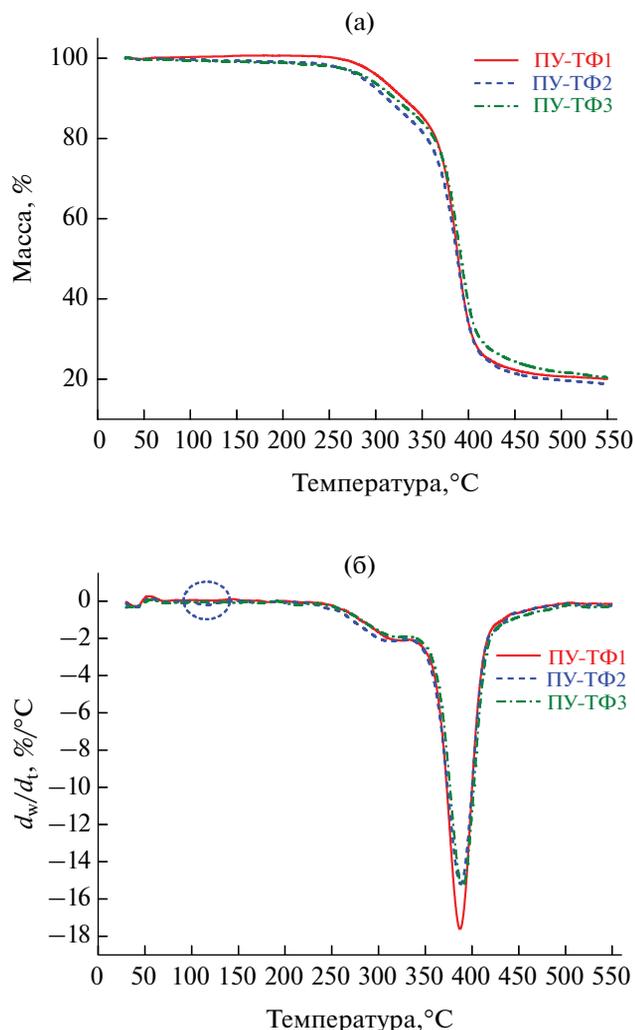


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) полиуретанов ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3).

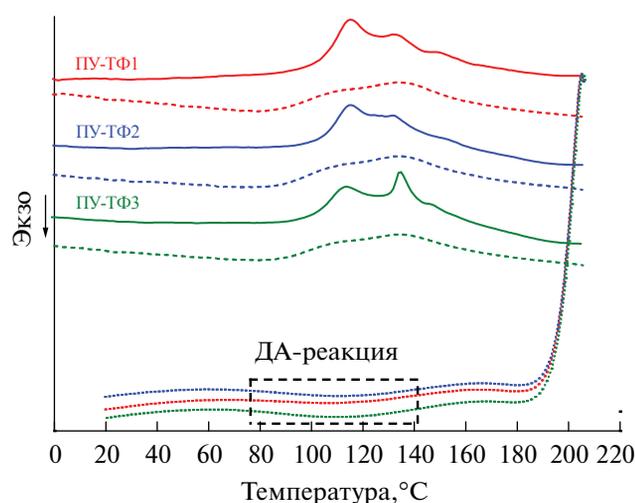


Рис. 3. Кривые ДСК полимеров ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3): сплошная линия – первое нагревание, штриховая – второе нагревание, пунктирная линия – охлаждение.

При выдерживании полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 в ДМФА была выделена растворимая золь-фракция, которая составляла от 7 до 14% от массы сухого образца. Методом ЯМР-спектроскопии было показано, что золь-фракция состоит из олигомеров со свободными малеимидными группами.

Для определения термостабильности ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 использовали метод ТГА (в аргоне), термограммы образцов представлены на рис. 2.

Температура 5 и 10% потери массы ($T_{5\%}$ и $T_{10\%}$) немного уменьшалась с ростом содержания БМИ (табл. 1) и в целом значения температур разложения несильно превышали таковые для сетчатых полимеров, ранее синтезированных нами из разветвленного лапрола 3003 [32], что свидетельствует о сходной термостойкости обоих рядов ПУ.

Все полимеры ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 обладали довольно хорошей термической стойкостью и показали медленную потерю массы в интервале 260–360 °C (15.9, 17.3 и 20.7% для ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 соответственно). Основная потеря массы наблюдается в интервале 370–450 °C и составляет 77.8, 78.7 и 75.4% для полиуретанов ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3. Образцы ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 не показали явной тенденции к росту зольного остатка и температур разложения. На кривых ДТГ (рис. 2) присутствуют максимумы в области 387–391 °C, соответствующие потере массы в результате термического разложения фурансодержащего преполимера. Небольшие пики при 110–150 °C могут быть связаны с испарением следовых количеств ДМФА в материале (в ИК-спектрах сигналы ДМФА не проявляются). Кривые ТГА исходных и переработанных образцов практически идентичны, что свидетельствует о том, что переработка не влияет на термостабильность полученных полиуретанов.

Термические свойства и обратимый характер ДА-связей в ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 были исследованы методом ДСК в атмосфере аргона (рис. 3).

На термограммах первого нагревания для всех образцов присутствуют эндотермические пики, отвечающие протеканию оДА-реакции, связанные с расщеплением эндо- и экзо-стереомеров ДА-аддукта [33]. Эндо-аддукт, как кинетический продукт, имеет более низкую температуру оДА-реакции, в то время как экзо-аддукт, как термодинамический продукт, часто более термически стабилен и имеет более высокую температуру оДА-реакции [33, 34]. На кривых нагревания присутствует бимодальное распределение сигналов ввиду образования стереомеров. Однако на термограммах второго нагревания пик оДА-реакции

Таблица 2. Физико-механические характеристики полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3

Образец	E_0	E_4	σ_0	σ_4	$E_{5\text{исх}}$	$E_{5\text{восст}}$	$\eta_E, \%$	$\sigma_{5\text{исх}}$	$\sigma_{5\text{восст}}$	$\eta_\sigma, \%$
	МПа		МПа		МПа			МПа		
ПУ-ТФ1	4	4	6	7	7	3	57	6	3	52
ПУ-ТФ2	4	6	8	9	8	5	63	8	4	53
ПУ-ТФ3	4	6	11	9	10	10	99	11	10	87

хоть и значительно уменьшается, но не пропадает полностью (в отличие от ПУ на основе лапрола 3003 [32]). Также в процессе охлаждения протекает прямая ДА-реакция, на что указывает широкий экзотермический пик в интервале температур от 80 до 140 °С на соответствующих кривых всех образцов ПУ-ТФ1-3. Таким образом, в процессе второго нагревания происходит расщепление остаточных и новообразованных ДА-аддуктов, что и объясняет наличие пика оДА-реакции при втором нагревании. Термограммы исходных и повторно переработанных образцов аналогичны.

Также для всех полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 была определена температура стеклования (табл. 1), которая отвечает стеклованию гибкого сегмента ППГ 2000 [35]. Рост T_g по сравнению с ранее полученными линейными [15] и лапрольными [32] ПУ может быть вызван как повышением ММ полимеров ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3, так и большей жесткостью структуры: в линейных и лапрольных преполимерах активные группы находятся только на конце макромолекулы, в то время как в преполимерах на основе трифурандиола они присутствуют в виде боковых заместителей в основной цепи, что способствует увеличению количества ДА-аддуктов и приводит тем самым к росту жесткости полимерной сетки.

Для исследования термомеханических свойств полученных полимеров был проведен термомеханический анализ в режиме пенетрации, кривые ТМА для образцов ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 представлены на рис. 4.

Кривые для полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 имеют вид, типичный для полиуретанов [36–38]. Первый переход при температуре около –43 °С можно отнести к стеклованию гибкого домена – ППГ 2000. Второй переход, начинающийся в диапазоне 125–167 °С, можно отнести к перекрывающимся сигналам оДА-реакции и диссоциации водородных связей в жестких сегментах полимера [39]. Результаты ТМА-анализа согласуются с исследованиями методом ДСК.

Сетчатые полимеры ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 довольно легко можно переработать раствором методом: измельченный полимер нагревали в ДМФА до 120 °С до получения

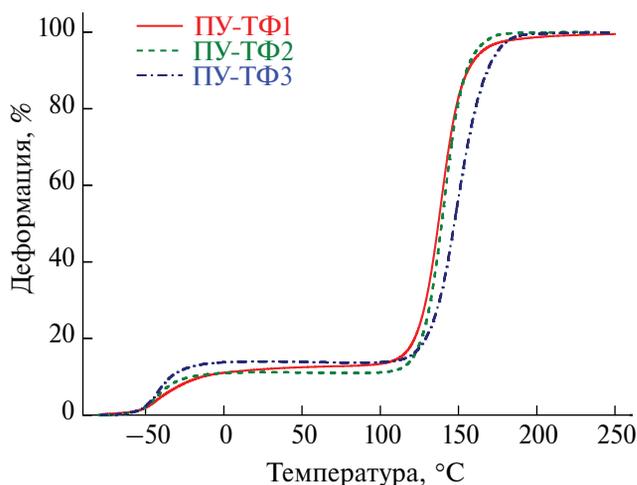


Рис. 4. Кривые ТМА полимеров ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3).

гомогенного раствора, затем выливали на подложку и отверждали в течение 48 ч при 60 °С. Кривые ДСК исходных и повторно переработанных образцов имеют аналогичный вид. Для оценки плотности полимерной сетки исходные и дважды переработанные образцы ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 были испытаны на набухание в ДМФА (рис. 5).

В случае первичных (0 цикл) образцов скорость набухания и значение степени набухания уменьшались с увеличением содержания БМИ. Предположительно с ростом содержания БМИ в ряду ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 повышается и содержание ДА-аддуктов, а, следовательно, увеличивается и плотность сетки в материале. Образцы ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 сохраняют целостность на протяжении нескольких часов после начала испытаний, что может указывать на повышенную плотность сетки. Небольшой рост степени набухания для всех однократно переработанных ПУ (1 цикл) находился в пределах погрешности. Повышение скорости набухания для всех переработанных полимеров может быть вызвано увеличением размеров ячеек физической сетки полимера после вторичной переработки. После второго цикла переработки скорость

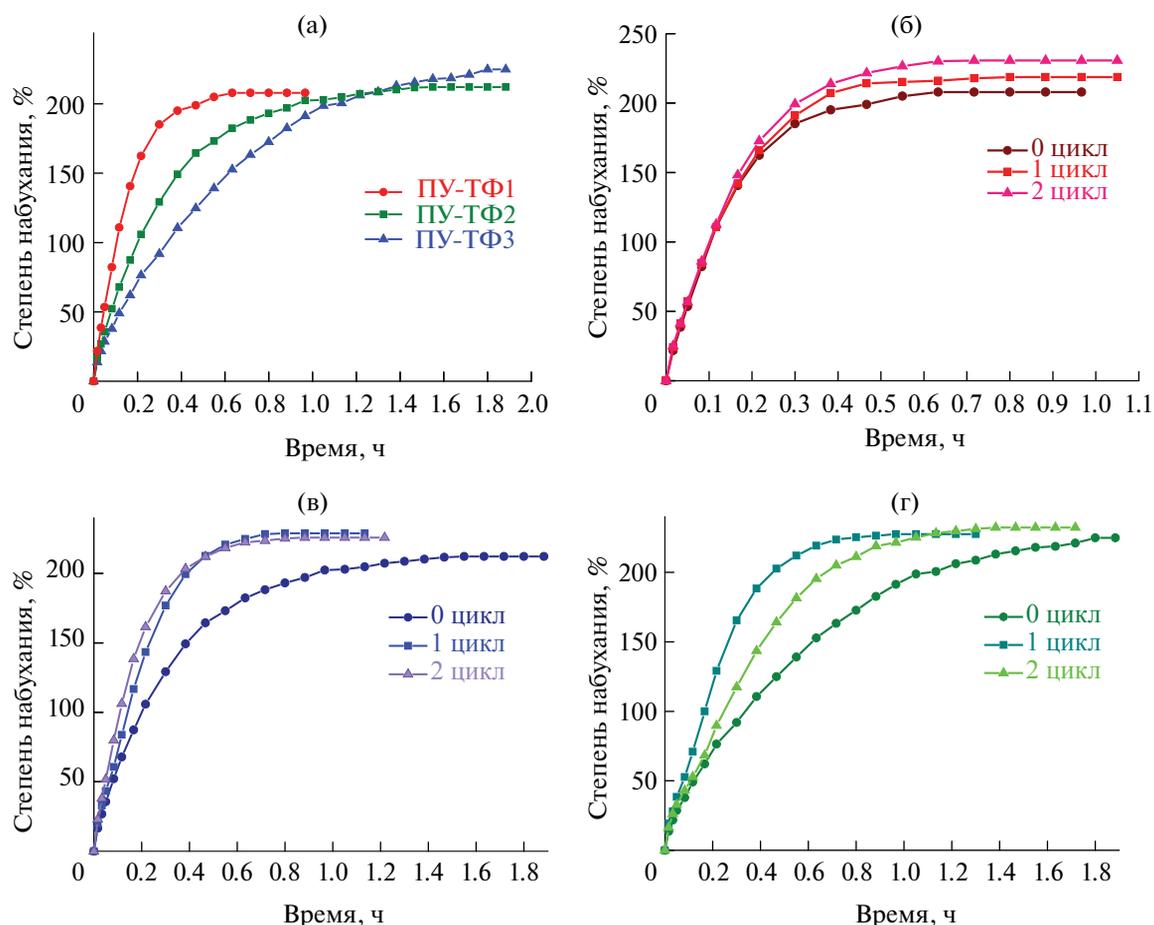


Рис. 5. Кривые набухания исходных полимеров ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3) (а), а также дважды переработанных полимеров ПУ-ТФ1 (б), ПУ-ТФ2 (в) и ПУ-ТФ3 (г); б–г: 1 – 0 цикл, 2 – 1 цикл, 3 – 2 цикл.

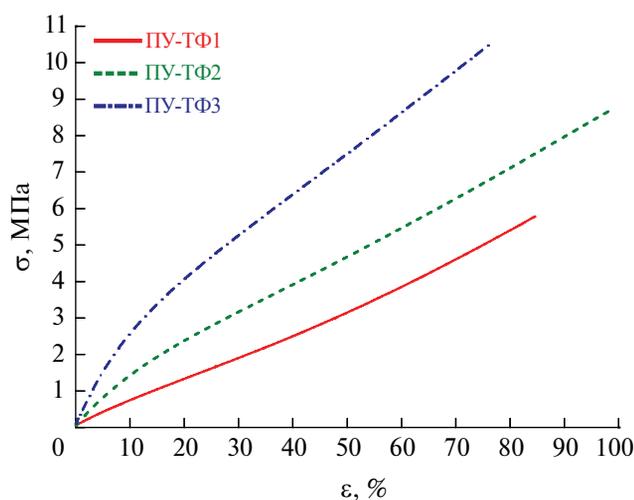


Рис. 6. Типичные диаграммы нагружения ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3).

и степень набухания практически не меняется для всего ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3.

Для определения физико-механических свойств проводили динамометрические испытания исходных и переработанных образцов ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3. В процессе каждого цикла исследовали физико-механические свойства материалов методом одноосного растяжения, результаты представлены в табл. 2. Типичные кривые нагружения и гистограммы, характеризующие изменение физико-механических характеристик, представлены на рис. 6 и 7.

Испытания на растяжение показали, что с повышением содержания БМИ в ряду ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 происходит увеличение предела прочности, скорее всего, связанное с ростом плотности ДА-аддуктов, которые выполняют роль поперечных сшивок (табл. 2). Все три образца ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 показывают близкие значения модулей упругости с небольшой тенденцией к увеличению при росте концентрации БМИ. Для всех композиций вне зависимости от концентрации бисмалеимида при повторных

переработках наблюдается увеличение прочности приблизительно на 2 МПа (при первом и втором цикле) с последующим снижением до исходного значения. Вероятно, в процессе приготовления (при 60 °С) образцов все исследованные системы неравновесны: длинные разветвленные молекулы в вязких растворах за время термообработки не могут занять термодинамически выгодное положение. При повторных циклах переработки, когда полимерные сетки распадаются, у систем появляется возможность образовать более равновесную структуру, учитывая и тот факт, что повторная переработка проходит при более высокой температуре (120 °С). Возврат прочности к исходным значениям (на третьем и четвертом цикле) может быть связан с протеканием процессов деструкции (уменьшение числа поперечных связей и активных центров). Также этот эффект может быть вызван тем, что в процессе переработки происходит накопление поперечных связей в материале: то есть количество реакционноспособных групп при переработке не меняется, однако количество поперечных связей (ДА-аддуктов), которые образуются из этих групп, зависит от довольно большого числа факторов (вязкости реакционного раствора, подвижности молекул полимера, расположения активных групп в молекуле). При переработке, несмотря на нагревание до 120 °С, можно предполагать, что расщепляются не все поперечные связи, и при дальнейшем отверждении при 60 °С может происходить их накопление в полиуретане (на что косвенно указывают данные ДСК-анализа). Величины σ и E на последних циклах (второй–четвертый цикл) практически не меняются. Также с повышением содержания БМИ растет и эффективность восстановления модуля упругости и прочности. Явной закономерности в изменении относительного удлинения полимеров ε в процессе вторичной переработки не наблюдалось.

Визуальная оценка самовосстановления была проведена методом СЭМ: были получены микрофотографии образца ПУ-ТФ3 с нанесенным повреждением до и после процесса залечивания (рис. 8). Надрез скальпелем залечивали следующим температурным режимом: 2 ч при 120 °С, 48 ч при 60 °С. На микрофотографиях заметно, что поврежденная поверхность практически полностью восстановилась после термической обработки.

Таким образом, была получена серия полиуретанов, которые могут быть подвергнуты вторичной переработке в течение по крайней мере пяти циклов без потери в физико-механических свойствах и термостойкости. Благодаря использованию в качестве удлинителя цепи трифурандиола, который обеспечивает необходимое количество активных групп в полимере, синтезированные

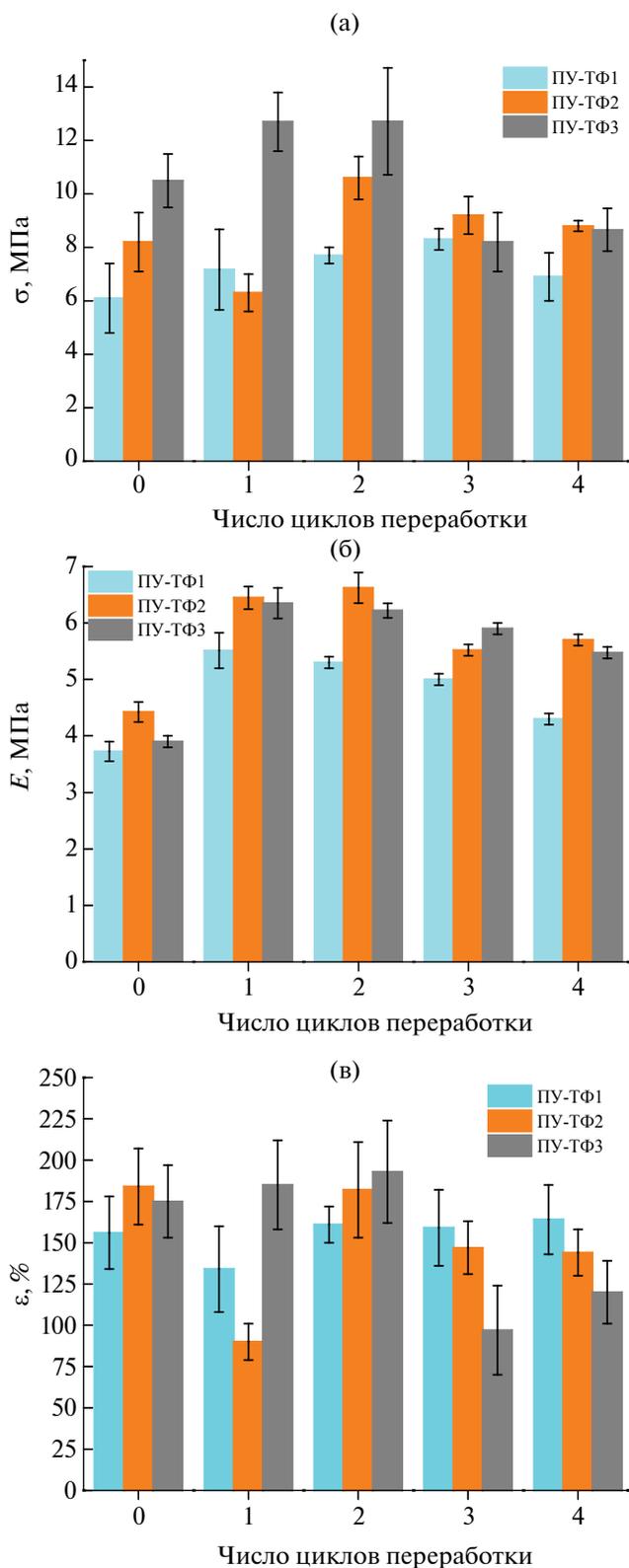


Рис. 7. Изменение предела прочности (а), модуля упругости (б) ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2), ПУ-ТФ3 (3) в ходе вторичной переработки, и относительного удлинения образцов ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3) в процессе циклической переработки (в).

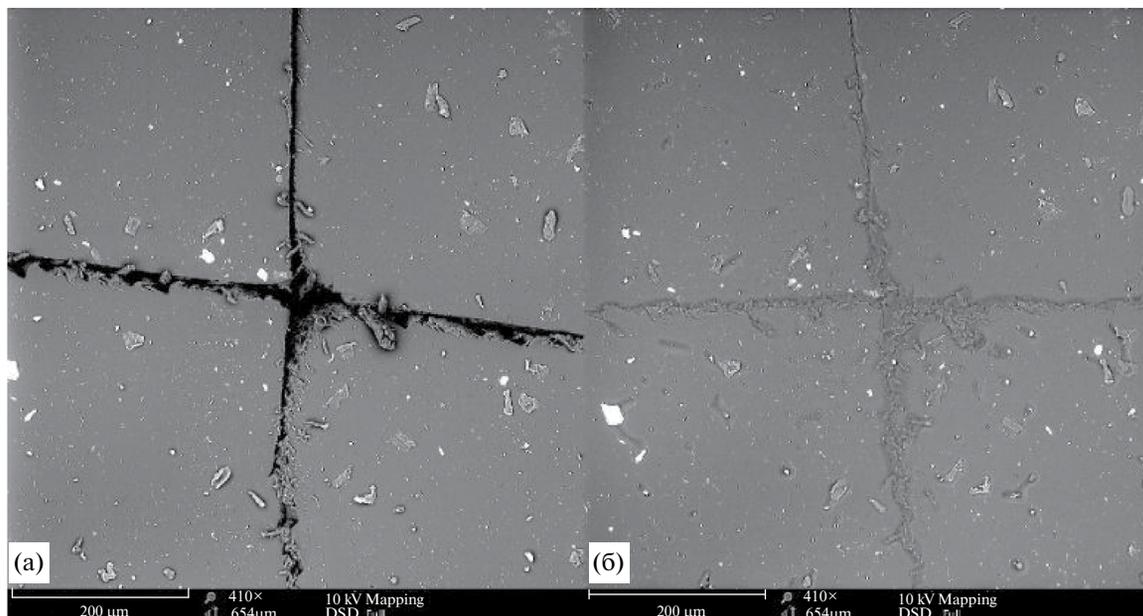


Рис. 8. СЭМ-изображения образца пленки ПУ-ТФ3 до (а) и после (б) проведения термического заливания.

материалы обладают эффективной (~90%) способностью к самовосстановлению поврежденных путем обратимой реакции Дильса–Альдера. Также было показано, что при увеличении содержания бисмалеимидного отвердителя происходит небольшое (30%) увеличение жесткости (модуль Юнга возрастает от 4 до 6 МПа), в то время как прочность на разрыв повышается почти на 70% (с 3 до 10 МПа). Обратимость реакции Дильса–Альдера в полиуретанах была показана методом ДСК и испытаниями по вторичной переработке. Жесткость и прочность материала после первого цикла переработки немного увеличивается (примерно на 30%), что может быть связано с неполной взаимодействием фурансодержащего преполнера и малеимидного отвердителя. При проведении дальнейших циклов модуль Юнга и прочность на разрыв изменяются в пределах погрешности. Стоит отметить, что циклические испытания подобных самовосстанавливающихся полимеров довольно редко встречаются в литературе. И для создания более экологичных материалов (в том числе материалов многократного использования) очень важно понимать, как меняются физико-механические свойства такого материала при вторичной переработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 24-29-00848).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Research P. Polyurethane Market (By Product: Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings, Adhesives & Sealants, Elastomers, Others; By Raw Material: Polyol, MDI, TDI, Others; By Application: Furniture & Interiors, Construction, Electronics & Appliances, Automotive, Footwear, Packaging, Others) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023–2032 [Электронный ресурс]. 2024. - URL: <https://www.precedenceresearch.com/polyurethane-market> (Дата обращения 03.05.2024).
2. Weng F., Liu X., Koranteng E., Ma N., Wu Z., Wu Q. // *Polym. Compos.* 2019. V. 40. № 12. P. 4694.
3. Wang S., Liu Z., Zhang L., Guo Y., Song J., Lou J., Guan Q., He C., You Z. // *Mater. Chem. Frontiers.* 2019. V. 3. № 9. P. 1833.
4. Fan W., Zhang Y., Li W., Wang W., Zhao X., Song L. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 368. P. 1033.
5. Mirmohseni A., Akbari M., Najjar R., Hosseini M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 8. P. 47082.
6. Deng Y., Dewil R., Appels L., Ansart R., Baeyens J., Kang Q. // *J. Environment. Management.* 2021. V. 278. P. 111527.
7. Gama N., Godinho B., Marques G., Silva R., Barros-Timmons A., Ferreira A. // *Polymer.* 2021. V. 219. P. 123561.
8. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A.R. // *RSC Adv.* 2016 V. 6. № 115. P. 114453.
9. Zhang Y., Broekhuis A.A., Picchioni F. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. № 6. P. 1906.
10. Liu J., Ma X., Tong Y., Lang M. // *Appl. Surfa. Sci.* 2018. V. 455. P. 318.

11. *Chang K., Jia H., Gu S.-Y.* // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 112. P. 822.
12. *Liang Z., Huang D., Zhao L., Nie Y., Zhou Z., Hao T., Li S.* // *J. Inorgan. Organomet. Polymers Mater.* 2021. V. 31. № 2. P. 683.
13. *Bhattacharya S., Phatake R.S., Nabha Barnea S., Zerby N., Zhu J.-J., Shikler R., Lemcoff N.G., Jelinek R.* // *ACS Nano.* 2019. V. 13. № 2. P. 1433.
14. *Coope T., Turkenburg D., Fischer H., Luterbacher R., Bracht H., Bond I.* // *Smart Mater. Struct.* 2016. V. 25. P. 084010.
15. *Platonova E.O., Vlasov E., Pavlov A.A., Kireynov A., Nelyub V.A., Polezhaev A.V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 33. P. 47869.
16. *Shahidzadeh M., Khansari Varkaneh Z., Ramezanzadeh B., Zamani Pedram M., Yarmohammadi M.* // *Progr. Org. Coatings.* 2020. V. 140. P. 105503.
17. *Wei Y., Du X., Ma X., Zhao K., Zhang S., Bai Y.* // *Polym. Bull.* 2017. V. 74. № 9. P. 3907.
18. *Adzima B.J., Aguirre H.A., Kloxin C.J., Scott T.F., Bowman C.N.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 23. P. 9112.
19. *Kavitha A.A., Singha N.K.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V. 1. № 7. P. 1427.
20. *Kloxin C.J., Scott T.F., Adzima B.J., Bowman C.N.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. № 6. P. 2643.
21. *Marref M., Mignard N., Jegat C., Taha M., Belbachir M., Meghabar R.* // *Polym. Int.* 2013. V. 62. № 1. P. 87-98.
22. *Scheltjens G., Diaz M.M., Brancart J., Van Assche G., Van Mele B.* // *React. Funct. Polymers.* 2013. V. 73. № 2. P. 413.
23. *Gandini A., Carvalho A.J.F., Trovatti E., Kramer R.K., Lacerda T. M.* // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2018. V. 120. № 1. P. 1700091.
24. *Karami Z., Zohuriaan-Mehr M., Kabiri K., Ghasemi Rad N.* // *Polymers from Renewable Resources.* 2019. V. 10. № 1-3. P. 27.
25. *Liu Y.-L., Hsieh C.-Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. № 2. P. 905.
26. *Strachota B., Morand A., Dybal J., Matějka L.* // *Polymers.* 2019. V. 11. № 6. P. 930.
27. *Willocq B., Odent J., Dubois P., Raquez J.-M.* // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 23. P. 13766.
28. *Menon A.V., Madras G., Bose S.* // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 32. P. 4370.
29. *Gaina C., Ursache O., Gaina V., Varganici C. D.* // *eX-PRESS Polym. Lett.* 2013. V. 7. P. 636.
30. *Goussé C., Gandini A., Hodge P.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 2. P. 314.
31. *Petrova T.V., Solodilov V.I., Kabantseva V.E., Karelina N.V., Polezhaev A.V.* // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 683. P. 012070.
32. *Platonova E., Chechenov I., Pavlov A., Solodilov V., Afanasyev E., Shapagin A., Polezhaev* // *Polymers.* 2021. V. 13. № 12. P. 1935.
33. *Froidevaux V., Borne M., Laborbe E., Auvergne R., Gandini A., Boutevin B.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 47. P. 37742.
34. *Cuvellier A., Verhelle R., Brancart J., Vanderborcht B., Van Assche G., Rahier H.* // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 4. P. 473.
35. *Faucher J.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1965. V. 3. № 2. P. 143.
36. *Бакирова И.Н., Романов Д.А., Губанов Э.Ф., Зенитова Л.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1998. T. 40. № 10. С. 1666.
37. *Wang W., Ping P., Chen X., Jing X.* // *Eur. Polym. J.* 2006. V. 42. № 6. P. 1240.
38. *Teitelbaum B.Y., Yagfarova T.A., Aleyev K.M., Khasanov M.K., Gafurov F.S.* // *J. Thermal Analysis.* 1984. V. 29. № 2. P. 227.
39. *Yu S., Zhang R., Wu Q., Chen T., Sun P.* // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. № 35. P. 4912.