

*На правах рукописи*



**Дулмаев Сергей Эдуардович**

**ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ  
АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ  
ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор,  
**Давлетбаева Ильсия Муллаяновна**

**Официальные оппоненты:**

**Амирова Лилия Миннахмедовна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ»; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории №6 Научно-образовательного центра «Центр композиционных технологий»;

**Борисов Илья Леонидович**, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород.

Защита диссертации состоится 15.мая 2024 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте [https://www.kstu.ru/event.jsp?id=151074&id\\_cat=141](https://www.kstu.ru/event.jsp?id=151074&id_cat=141).

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: [upak@kstu.ru](mailto:upak@kstu.ru)

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** В последние годы полимерные мембранные материалы, способные к селективному массопереносу представляют интерес в области химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Области применения таких материалов связаны с микрофильтрацией, ультрафильтрацией, диализом, газоразделением и первапорацией. Эти технологии являются энерго- и ресурсосберегающими и решают проблемы традиционных методов разделения веществ. Так, использование мембранной технологии взамен традиционных методов дистилляции и ректификации позволяет существенно снизить затраты на капиталовложения и потребление энергетических ресурсов. Использование мембранных технологий позволяет проводить эффективное разделение азеотропных и близкок кипящих смесей, термически нестабильных веществ, проводить очистку воды и концентрирование растворов. Мембраны должны выдерживать режим проведения процесса, быть достаточно прочными, термически и гидролитически устойчивыми и не изменять своих свойств в ходе эксплуатации. Различают плоские, рулонные, патронные, полволоконные виды мембран. Однако, при всём их разнообразии показатели разделения определяются природой используемого селективного слоя. Наиболее развиваемым подходом в разделении близкок кипящих полярных жидкостей является использование гидрофильных полимеров в качестве первапорационных мембран. Перспективными в этом направлении оказались полиуретановые материалы, получаемые с использованием аминоэфиров борной кислоты (АЭБК), обладающих разветвлённым строением [1]. Внедрение в разветвлённую архитектуру АЭБК объёмных структурных составляющих позволяет достичь высоких показателей пропускной способности мембран. В связи с этим синтез, изучение физико-химических, физико-механических и транспортных свойств паропроницаемых и первапорационных полиуретановых мембран, получаемых с использованием модифицированных таким образом АЭБК является актуальной задачей.

**Целью настоящей работы** является синтез полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты (АЭБК-ПУ), модифицированных терминированными гидроксильными группами объёмными блоками ароматической и кремнийорганической природы в качестве селективного слоя первапорационных мембран.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих **задач:**

- Синтез терминированных гидроксильными группами объёмных блоков (аддуктов) на основе моноэтаноламина / диэтаноламина и эпоксидной

---

<sup>1</sup> Емелина О.Ю. Синтез и исследование аминоэфиров борной кислоты / Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева, И.А. Мельникова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 9. – С. 49–51.

смолы ЭД-20 / полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана. для создания пространственных затруднений в структуре АЭБК.

- Исследование влияния строения объёмных блоков на комплекс физико-химических, термомеханических, механических свойств и паропроницаемость полиуретанов, полученных с использованием модифицированных АЭБК.

- Первапорационное разделение водных растворов этанола и изопропанола с использованием композитных мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ПУ и определение зависимости коэффициента разделения и производительности от строения модифицированных АЭБК.

**Объектами исследования** явились АЭБК, модифицированные аддуктами на основе моноэтаноламина / диэтаноламина и эпоксидной смолы ЭД-20 / полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана, полиуретаны, полученные с использованием модифицированных АЭБК и композитные мембраны с селективным слоем на основе разработанных полиуретанов.

**Методология и методы исследования.** Для изучения химической структуры синтезируемых аминоэфиров борной кислоты использовались методы  $^{11}\text{B}$  ЯМР и ИК-спектроскопии, вискозиметрии и динамического светорассеяния. Паропроницаемость АЭБК-ПУ измерялась по ASTM E 96-80B, водопоглощение по ГОСТ 4650-2014. Термическое поведение АЭБК-ПУ изучалось с использованием ТМА, ДМА и ТГА. Физико-механические характеристики АЭБК-ПУ определялись в соответствии с ГОСТ. Характеристики композитных мембран с селективным слоем на основе разработанных полиуретанов были исследованы в ходе эксперимента на первапорационной установке. Морфология среза образцов композитных мембран была изучена с использованием лазерного конфокального микроскопа.

**Степень достоверности результатов.** Широкий набор использованного современного оборудования, многократная проверка воспроизводимости результатов, показанная в ходе множества однотипных экспериментов, а также согласованность экспериментально полученных результатов обеспечивает достоверность полученных результатов.

**Научная новизна работы** состоит в следующем:

Предложен способ модификации разветвленной структуры АЭБК бифункциональными и трехфункциональными аддуктами на основе моноэтаноламина / диэтаноламина и диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана / полиэдрального олигомерного октаглицидилсилсесквиоксана. Установлено, что молекулы АЭБК существуют в виде кластеров, а внедрение в структуру АЭБК объёмных заместителей приводит к частичному разрушению ассоциативных взаимодействий, уменьшению размеров кластеров и разрыхлению плотной упаковки соответствующих АЭБК-ПУ. В результате ассоциативных взаимодействий гидроксильных групп в объёме АЭБК-ПУ формируются

водопроницаемые каналы, приводя к росту паропроницаемости и первапорационных характеристик полиуретанвых мембранных материалов.

**Теоретическая значимость работы.** Показана возможность направленного влияния на надмолекулярную организацию АЭБК и полиуретанов на их основе путём внедрения объемных заместителей в разветвлённую структуру аминокэфиров борной кислоты.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что синтезируемые композитные первапорационные мембраны, полученные с использованием в качестве селективного слоя полиуретанов на основе аминокэфиров борной кислоты обладают свойствами, характеризующими их как высокопроизводительные диффузионные мембраны с регулируемой селективностью.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Синтез и использование терминированных гидроксильными группами аддуктов ароматической и кремнийорганической природы для создания пространственных затруднений в разветвлённой структуре АЭБК.
- Влияние строения объемных заместителей на комплекс физико-химических, термомеханических, механических и диффузионных характеристик полиуретанов, получаемых с использованием модифицированных АЭБК.
- Пervaпорационное разделение водных растворов этанола и изопропанола с использованием композитных мембран с селективным слоем на основе модифицированных АЭБК-ПУ, зависимости коэффициента разделения и производительности от строения модифицированных АЭБК.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы обсуждались на российских и международных конференциях: 14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”, Санкт-Петербург, 2018; 15th International Saint Petersburg conference of young scientists “Modern problems of polymer science”, Санкт-Петербург, 2019; XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Санкт-Петербург, 2019; XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров, Нижний Новгород, 2019; I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 2019; Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2019», Сочи, 2019; Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020», Москва, 2020; XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения, Нальчик, 2021; XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения», Нальчик, 2023.

**Работа выполнена** на кафедре технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект

№ 19-19-00136, программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере №13842ГУ/2018 от 03.04.2019.

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 18 научных публикациях, в том числе: 5 статьях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьях, индексируемых в системе WoS (из них 2 Q1), 1 патенте Российской Федерации и 10 тезисах докладов на научных конференциях.

**Личный вклад автора** состоит в проведении синтеза терминированных гидроксильными группами аддуктов, модифицированных АЭБК и полиуретанов с их использованием, разработке композитных перерапорационных мембран, проведении испытаний и анализе полученных данных, подготовке статей и докладов к научным конференциям.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников (156 наименований). Работа изложена на 122 страницах, включает 17 таблиц и 52 рисунка.

Автор выражает благодарность к.х.н. Сазонову Олегу Олеговичу, доценту кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ» за помощь в постановке задач исследования и обсуждении результатов экспериментальной работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

### 1. Синтез и исследование модифицированных аминоэфиров борной кислоты

Для получения аминоэфиров борной кислоты, был использован полиоксиэтиленгликоль с числом оксиэтиленовых звеньев 9 (ПЭГ). Мольное соотношение  $[ТЭА]:[H_3BO_3]:[ПЭГ]$  при этом составляло 1:6:11. АЭБК был использован в качестве основы для последующей разработки его макромолекулярной структуры. Такие характеристики структуры АЭБК как высокая разветвленность, наличие терминальных гидроксильных групп предполагает возможность активного влияния на их пространственную упаковку и межмолекулярные взаимодействия путём внедрения в структуру АЭБК объёмных соединений. В связи с этим на основе моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА) и соединений, содержащих терминальные эпоксидные группы – эпоксидная смола (ЭД-20, содержание 4,4'-дигидрокси-2,2'-дифенилпропана составляет 80 мас.%) и полиэдральный октаглицидилсилсесквиоксан (GI-POSS) – синтезировались аддукты, содержащие не менее двух гидроксильных групп. Принципиальное отличие между ними заключается в различной функциональности по гидроксильным группам и объёму, занимаемому в структуре модифицированных АЭБК.

Путём взаимодействия ЭД-20 и ДЭА был получен аддукт ЭМД, который был использован для синтеза АЭБК-ЭМД (рис. 1). На основе ЭД-20 и

ДЭА был получен аддукт ЭД, который был использован для синтеза АЭБК-ЭД (рис.2) Путём взаимодействия ЭД-20 и МЭА был получен аддукт ЭМ, с использованием которого синтезирован АЭБК-ЭМ (рис. 3). На основе GI-POSS и ДЭА был синтезирован аддукт ДЭА-GI-POSS, который был использован для получения АЭБК-ДЭА-GI-POSS (рис. 4).

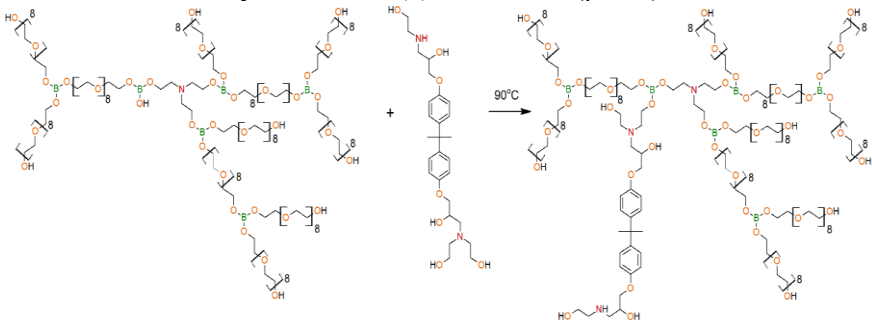


Рисунок 1 – Схема синтеза АЭБК-ЭМД

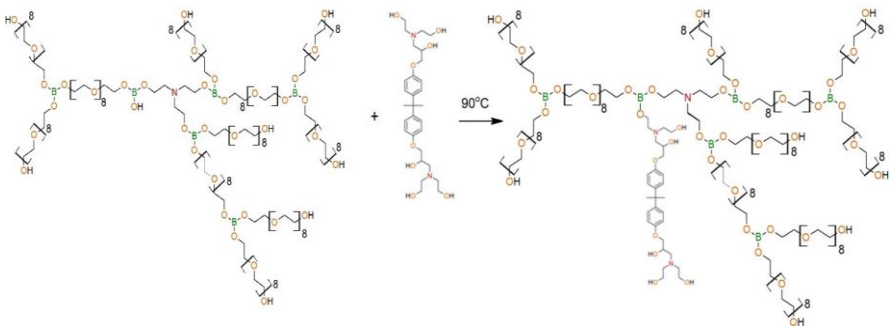


Рисунок 2 – Схема синтеза АЭБК-ЭД

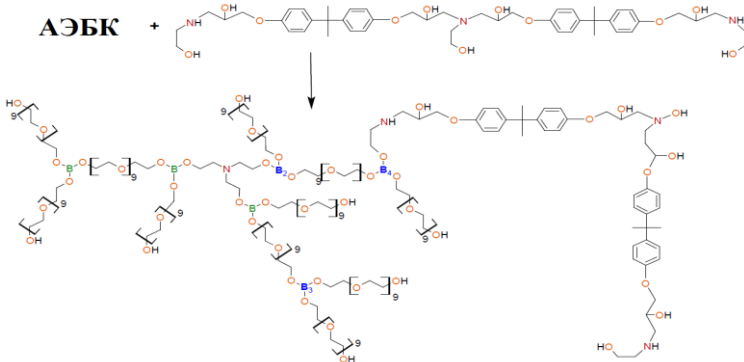


Рисунок 3 – Схема формирования АЭБК-ЭМ

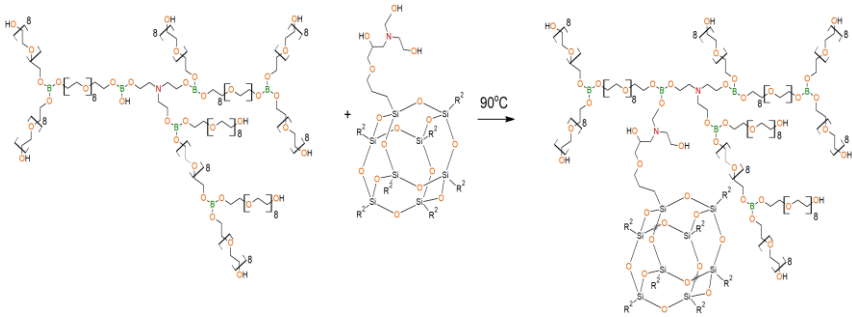


Рисунок 4 – Схема формирования АЭБК-ДЭА-GI-POSS

Особенности химического строения АЭБК и модифицированных АЭБК на примере АЭБК-ЭМ исследовали с использованием метода  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектроскопии (рис. 5).

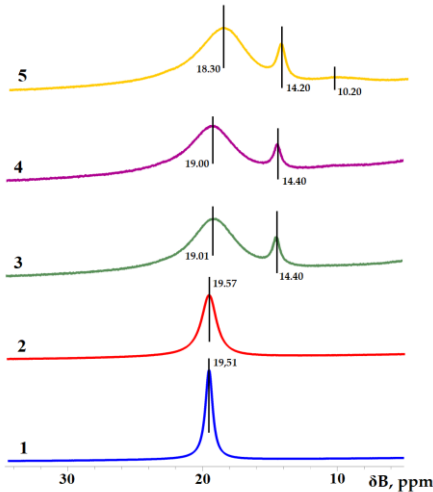


Рисунок 5 – Спектры  $^{11}\text{B}$  ЯМР: 1 –  $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:1$  (19,51 ppm); 2 –  $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:3$  (19,57 ppm); 3 –  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:6:12$  (АЭБК) (19,01 ppm; 14,40 ppm); 4 –  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:6:12 + 0,1\%$  ЭМ (19,00 ppm; 14,40 ppm); 5 –  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:6:12 + 2,0\%$  ЭМ (18,30 ppm; 14,20 ppm, 10,20 ppm)

Химические сдвиги атомов бора в структуре АЭБК определяли по спектрам  $^{11}\text{B}$  ЯМР различных образцов: раствор  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в ПЭГ ( $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:1$ ), эфир борной кислоты, полученный при  $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:3$ , аминоэфир борной кислоты полученный при мольном соотношении  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:6:12$ . На  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектре борной кислоты, растворенной в ПЭГ, наблюдается сигнал с химическим сдвигом 19,51 ppm. Для эфира борной кислоты, полученного при  $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:3$  наблюдается один широкий сигнал при 19,57 ppm, включающий в себя атомы бора в частично этерифицированном эфире борной кислоты, содержащем свободную В-ОН группу (В<sub>1</sub>, рис. 5) и атомы бора, входящие в полностью этерифицированный эфир борной кислоты (В<sub>2</sub>). При использовании для



этерификации борной кислоты дополнительно триэтанолamina в синтезе АЭБК, возникает атом бора ( $B_3$ ), находящийся в центральном узле структуры АЭБК. Атому бора  $B_3$  здесь соответствует сигнал с химическим сдвигом 14.40 ppm. При этом происходит смещение сигнала 19.51 ppm до 19.01 и ещё большее его расширение. Для АЭБК, содержащих в своей структуре аддукт ЭМ, также наблюдается увеличение относительной интенсивности сигнала при 14,20 ppm. Кроме того, в спектрах наблюдается слабый широкий сигнал в области  $\sim 10$  ppm, обусловленный атомом бора  $B_4$ , соседствующим с ЭМ, внедренным в структуру АЭБК (спектр 5, рис. 5).

Данные спектроскопии  $^{11}B$  ЯМР позволяют полагать, что присутствие свободных связей В-ОН создает перспективу для протекания реакций с участием ОН-групп. В этом случае в АЭБК до проведения реакции уретанообразования могут быть введены функционально активные органические соединения. Относительная пространственная доступность атомов бора в составе -В-ОН предполагает также возможность их комплексообразования с атомами азота в составе привносимых в АЭБК низкомолекулярных азотсодержащих соединений. На основании полученных результатов, можно сделать вывод, что АЭБК способны вступать в межмолекулярные взаимодействия, сопровождающиеся образованием борат-анионов и катионов аммония.

Для исследования особенностей межмолекулярных взаимодействий гидроксильных групп, входящих в состав АЭБК, были проведены ИК-спектроскопические исследования взаимодействия АЭБК с 2,4-толуилдиизоцианатом (ТДИ). Начало измерения ИК-спектров составило 10 минут от начала взаимодействия (рис. 6). Свободные гидроксильные группы на ИК-спектрах проявляются в виде полос поглощения в области  $3480\text{ см}^{-1}$ , димерные ассоциаты при  $3430\text{ см}^{-1}$ , а область поглощения гидроксильных групп, объединённых в тримеры, сдвигается до  $3350\text{ см}^{-1}$ . В процессе взаимодействия ТДИ с АЭБК свободные и димерные гидроксильные группы расходуются (рис. 6в). Гидроксильные группы, объединённые в тримеры, практически не вступают в реакцию уретанообразования..

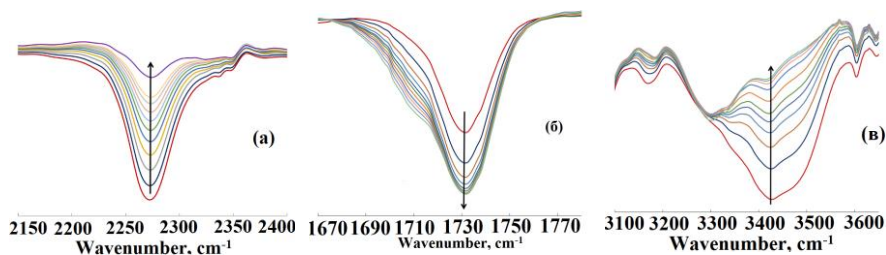


Рисунок 6 – Изменение интенсивности сигналов  $2275\text{ см}^{-1}$  (а),  $1732\text{ см}^{-1}$  (б) и  $3480 / 3430 / 3350\text{ см}^{-1}$  (в) при взаимодействии АЭБК с ТДИ.  $[OH]:[NCO] = 1:1$

Изоцианатные группы в ходе взаимодействия практически полностью расходуются (рис. 6а). В начальный период наблюдается рост аналитической полосы в области  $1732\text{ см}^{-1}$ , обусловленный валентными колебаниями свободного карбонила уретановой группы (рис. 6б). Через некоторое время после начала реакции появляется и растет плечо в области  $1710\text{ см}^{-1}$ , обусловленное межмолекулярными взаимодействиями с участием карбонила уретановой группы.

Введение крупных объемных заместителей способно оказывать влияние на размер надмолекулярных образований (кластеров), возникающих в результате межмолекулярных взаимодействий молекул АЭБК. Для проведения исследований были синтезированы АЭБК с использованием в качестве гликолевой составляющей низкомолекулярного триэтиленгликоля (ТЭГ). АЭБК были получены при мольном соотношении  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ТЭГ}] = 1:3:6$  (АЭБК-3-ТЭГ) и  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ТЭГ}] = 1:6:12$  (АЭБК-6-ТЭГ). Согласно измерениям распределения частиц по размерам (рис. 7), АЭБК-3-ТЭГ и АЭБК-6-ТЭГ формируют крупные кластерные объединения. Средний размер кластеров для АЭБК-3-ТЭГ составляет 600 нм, а для АЭБК-6-ТЭГ растет до 1000 нм.

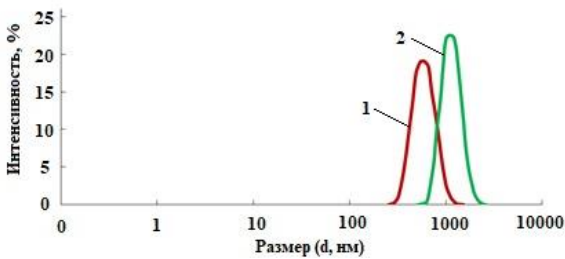


Рисунок 7 —  
Распределение частиц  
по размерам для  
АЭБК-3-ТЭГ (1) и  
АЭБК-6-ТЭГ (2)

Несмотря на то, что ПЭГ имеет более высокую в сравнении с ТЭГ молекулярную массу, вероятность участия АЭБК в формировании крупных кластерных объединений не изменяется. Оказалось, что размеры АЭБК (2242 нм) сопоставимы с размерами АЭБК-6-ТЭГ (рис. 7 и 8).

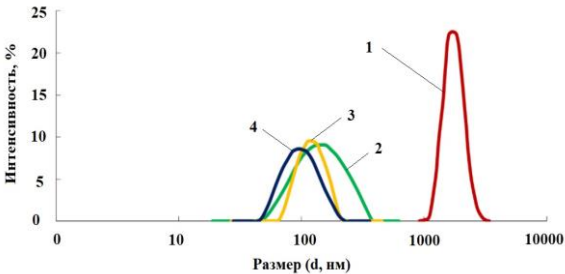


Рисунок 8 —  
Распределение частиц  
по размерам для АЭБК  
(1) и АЭБК-ЭМ при  
содержании ЭМ: 0,5  
(2); 0,75 (3); 1,0 (4)  
мас. %

Использование же аддукта ЭМ приводит к значительному уменьшению размеров частиц АЭБК-ЭМ в сравнении с размерами немодифицированного АЭБК (рис. 8). Это обстоятельство можно объяснить

тем, что ассоциативные взаимодействия терминальных гидроксильных ведут к кластеризации АЭБК. Аддукт ЭМ, являясь объемным соединением, частично разбивает ассоциативные взаимодействия, а размеры кластеров АЭБК уменьшаются.

Использование небольших количеств ЭМД также создает препятствия для образования кластеров высокой плотности и приводит к уменьшению размера частиц АЭБК-ЭМД до 150 нм (рис. 9). Распределение частиц по размерам для АЭБК-ЭМД в сравнении с АЭБК-ЭМ оказалось более узким. Однако, в обоих случаях значения размеров частиц модифицированных АЭБК остались большими. В связи с этим можно сделать вывод, что АЭБК-ЭМ и АЭБК-ЭМД, подобно АЭБК-3-ТЭГ и АЭБК-6-ТЭГ, участвуют в межмолекулярных взаимодействиях, сопровождающихся образованием кластеров различной плотности.

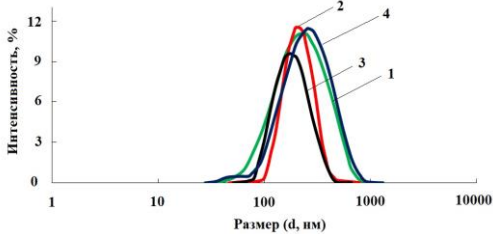


Рисунок 9 – Распределение частиц по размерам для АЭБК-ЭМД при содержании ЭМД: 0,25 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 1,25 (4) мас.%

Данные, полученные с использованием метода динамического светорассеяния коррелируют с измерениями динамической вязкости (рис. 10-11).

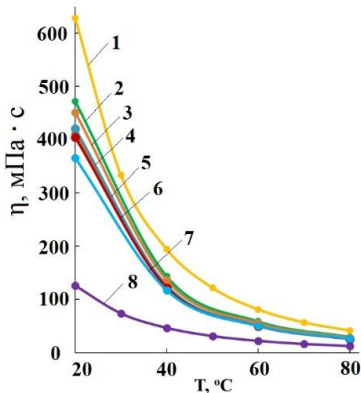


Рисунок 10 – Температурные зависимости динамической вязкости АЭБК-ЭМ, полученных при содержании ЭМ: 0 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4), 1,0 (5), 1,5 (6), 2,0 (7) мас.% и ПЭГ (8)

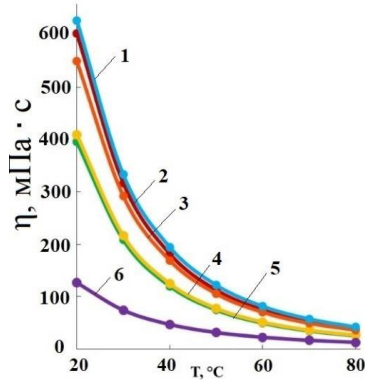


Рисунок 11 – Температурные зависимости динамической вязкости АЭБК-ДЭА-GI-POSS, полученных при содержании ДЭА-GI-POSS: 0 (1), 0,5 (2), 0,7 (3), 0,8 (4), 1,0 (5) мас.% и ПЭГ (6)

О том, что надмолекулярная структура АЭБК-ЭМ отличается от характера взаимодействия молекул АЭБК, свидетельствует существенное различие не только в значениях их динамической вязкости, но и самого характера температурных зависимостей. Соответственно падению размеров частиц АЭБК-ЭМ с ростом содержания в их составе ЭМ, понижаются и значения их динамической вязкости. Кроме того, особенностью кластеров АЭБК и АЭБК-ЭМ является существенно более высокая их вязкость в сравнении с ПЭГ, используемым в синтезе этих соединений. Значения динамической вязкости аналогичным образом изменяются также в зависимости от содержания ДЭА-GI-POSS в составе АЭБК-ДЭА-GI-POSS.

## **2. Исследование полиуретанов, полученных с использованием модифицированных аминокэфиров борной кислоты**

Полученные АЭБК-ЭМ, АЭБК-ЭД, АЭБК-ЭМД и АЭБК-ДЭА-GI-POSS были использованы в качестве основы для синтеза борорганических полиуретанов. Для этих целей проводилось взаимодействие АЭБК-ЭМ, АЭБК-ЭМД и АЭБК-ДЭА-GI-POSS с полиизоцианатом (ПИЦ), представляющим собой смесь 4,4'-дифенилметандиизоцианата с его полифункциональными производными. Соответствующие им полиуретаны получили обозначение как АЭБК-ЭМД-ПУ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ. Полиуретаны, полученные на основе АЭБК, будут обозначены как АЭБК-ПУ. Синтез полиуретанов проводили при массовом соотношении [АЭБК]:[ПИЦ]=1:1, температуре 22-24 °С и без использования растворителя. Данное соотношение было установлено экспериментально в качестве оптимального и дальнейшие исследования проводились на полимерах, полученных при данных условиях.

Для пленочных образцов АЭБК-ЭМ-ПУ, АЭБК-ЭД-ПУ, АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ и АЭБК-ЭМД-ПУ (рис. 12) значения коэффициента паропроницаемости (WVP) при 22 °С мало зависят от содержания ЭМ, ДЭА-GI-POSS и ЭМД. При повышении температуры до 40 °С наблюдается заметное увеличение значений WVP.

Таким образом, как жесткие объемные ароматические блоки, которые являются структурным элементом диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в составе ЭМД и ЭМ, так и кремнийорганическая объемная структура в составе ДЭА-GI-POSS играют ключевую роль в надмолекулярной организации АЭБК-ЭМ-ПУ, АЭБК-ЭМД-ПУ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ. В результате этого макромолекулярная упаковка полиуретанов становится более рыхлой и ведет к повышению значений их паропроницаемости.

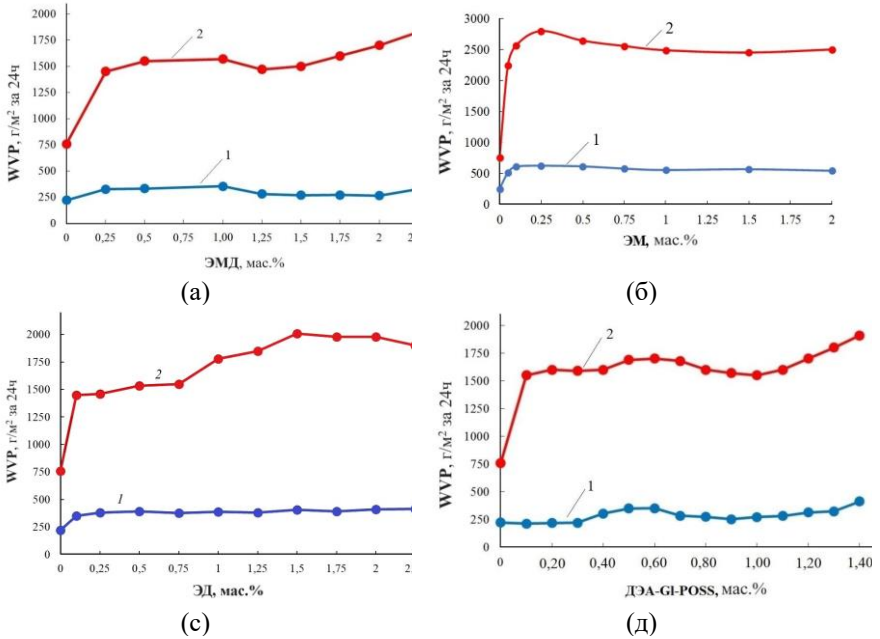


Рисунок 12 – Зависимости WVP для АЭБК-ЭМД-ПУ от содержания ЭМД (а); АЭБК-ЭМ-ПУ от содержания ЭМ (б); АЭБК-ЭД-ПУ от содержания ЭД (с); АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ от содержания ДЭА-GI-POSS (д). T=22 °C (1), T=40 °C (2)

Согласно измерениям ТМА и ДМА (рис. 13), температура стеклования АЭБК-ЭМД-ПУ, полученного при содержании ЭМД = 1 мас.% находится в районе 25 °C. При дальнейшем увеличении содержания ЭМД в составе АЭБК-ЭМД температура стеклования достигает 40 °C.

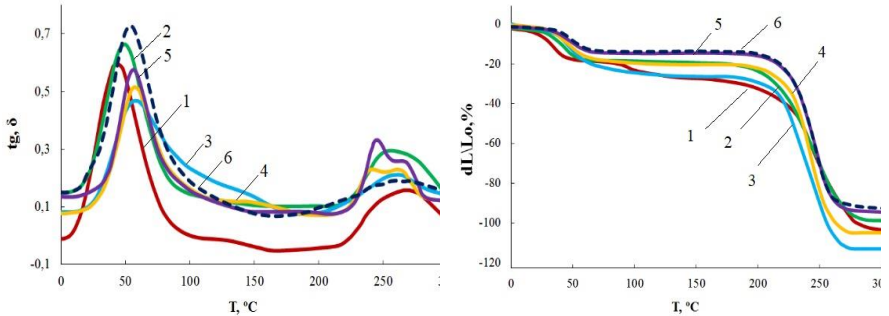


Рисунок 13 – Кривые ДМА и ТМА для АЭБК-ЭМД-ПУ, полученных при содержании ЭМД: 1,0 (1), 1,25 (2), 1,75 (3), 2,0 (4), 2,25 (5), 0,0 (6) мас.%

Согласно рисунку 14, термомеханическое поведение образцов АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ, а также их паропроницаемость носят иерархический характер. В целом полимеры обладают высокой термостойкостью, достигающей 240 °С. Оказалось, что температура начала сегментальной подвижности зависит от содержания ДЭА-GI-POSS в составе АЭБК-ДЭА-GI-POSS. Так, при 0,1 мас.% ДЭА-GI-POSS наблюдается самая высокая температура  $\alpha$ -перехода (80 °С), которая снижается с увеличением содержания аддукта до 0 °С. Важным выводом проведенных исследований является отсутствие корреляции между температурой стеклования и значениями WVP для АЭБК-ЭМД-ПУ.

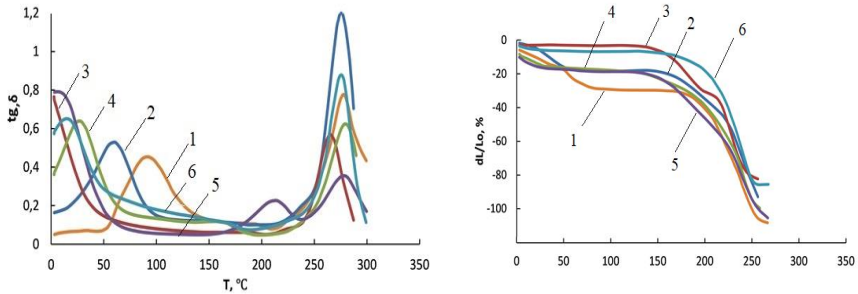


Рисунок 14 – Кривые ДМА и ТМА для АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ, полученных при содержании ДЭА-GI-POSS: 0,1 (1), 0,3 (2), 0,6 (3), 0,8 (4), 1,0 (5), 1,5 (6) мас.%

В соответствии с изменением термомеханического поведения образцов изменяется и их физико-механические характеристики. Так, при увеличении содержания ДЭА-GI-POSS до 0,5 мас.%, образцы АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ сохраняют относительно высокие значения прочности (рис. 15). При дальнейшем увеличении содержания ДЭА-GI-POSS выше 0,6 мас.% наблюдаются относительно низкие значения прочности и относительно высокие значения удлинения при растяжении.

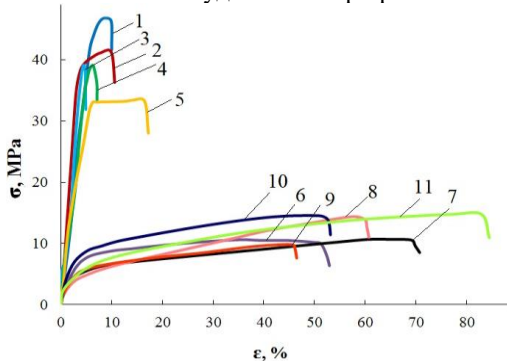


Рисунок 15 – Зависимости напряжение – деформация для АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ, полученных при содержании ДЭА-GI-POSS: 0 (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,7 (7), 0,8 (8), 0,9 (9), 1,0 (10) мас.%

Исследования механических свойств показали, что прочность (рис. 16) АЭБК-ЭМД-ПУ изменяются неаддитивно с увеличением содержания ЭМД, с областями падения и последующим увеличением. Такое явление обычно связывают с иерархическим характером надмолекулярной организации полимеров. Следует отметить, что начиная с некоторого содержания аддукта (1,0 мас.% для ЭМД и 0,6 мас.% для ДЭА-GI-POSS) происходит заметное изменение характера кривых напряжение – деформация соответствующих полимерных образцов.

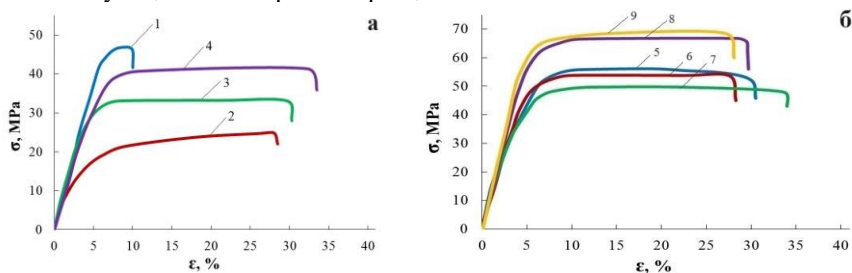


Рисунок 16 –Зависимости напряжение – деформация для АЭБК-ЭМД-ПУ, полученных при содержании ЭМД: 0,0 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 1,1 (4) мас.% (а) и 1,25 (1), 1,5 (2), 1,75 (3), 2,0 (4), 2,25 (5) мас.% (б)

Аналогичные результаты демонстрируют образцы АЭБК-ЭД-ПУ (рис. 17), где при содержании аддукта ЭД в составе выше 1,0 мас.% происходит качественное изменение характера кривых.

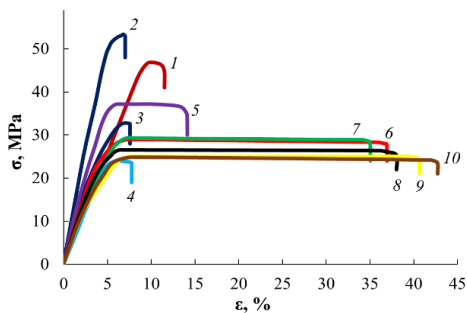


Рисунок 17 – Зависимости напряжение – деформация для АЭБК-ЭД-ПУ, полученных при содержании ЭД: 0 (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,5 (4), 0,75 (5), 1 (6), 1,25 (7), 1,5 (8), 1,75 (9), 2 (10) мас.%

Уменьшение размеров кластеров и возникновение гидрофильных каналов ведёт к разрывлению надмолекулярной структуры АЭБК-ЭМ-ПУ и увеличению свободного объёма полиуретанов. Все эти факторы являются причиной понижения прочности АЭБК-ЭМ-ПУ относительно АЭБК-ПУ. Повышение значений удлинения при разрыве является следствием увеличения числа лабильных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных существованием в составе АЭБК-ЭМ-ПУ многочисленных ассоциативных взаимодействий (рис. 18).

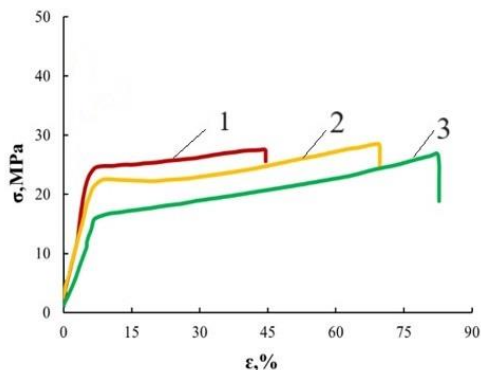


Рисунок 18 – Зависимости напряжение – деформация для АЭБК-ЭМ-ПУ, полученных при содержании ЭМ: 0 (1), 0,05 (2), 0,5 (3), 1,1 (4) мас.%

Введение аддуктов ДЭА-GI-POSS-ПУ и ЭМД в состав АЭБК приводит к некоторому понижению термостабильности ПУ на их основе. Тем не менее, достигаемой полиуретановыми образцами значений термостабильности достаточно для их использования в высокотемпературном режиме проведения первапорации.

### 3. Исследование первапорационных характеристик полиуретановых мембран, полученных с использованием аминокэфиров борной кислоты

Первапорационная мембрана, полученная с использованием АЭБК-ПУ является композитной и состоит из трех слоев, выполняющих разную функцию. Нижний слой представляет собой нетканое полотно на основе лавсана и полипропилена и отвечает за механическую поддержку двух находящихся выше слоев мембраны. Второй – это фторопластовый слой, сглаживающий поверхность полипропиленового волокна. Два этих слоя образуют ультрафильтрационную мембрану, с размером пор 0,05 мкм, предотвращающих затекание полимера внутрь пор. АЭБК-ПУ использовался в качестве внешнего селективного слоя композитной мембраны, обеспечивающего разделение смеси на компоненты. Морфология среза образцов композитных мембран была изучена с использованием лазерного конфокального микроскопа. Согласно полученным снимкам, эффективная толщина селективного полиуретанового слоя варьируется от 20 до 22 мкм. Замечена высокая адгезия, плотная упаковка компонентов мембраны.

Были исследованы транспортные свойства композитных первапорационных мембран, где в качестве селективного слоя были использованы полиуретаны, полученные на основе модифицированных АЭБК. Данные мембраны были испытаны при разделении смесей этанол – вода (соотношение этанол / вода составило 85/15 мас.%) и изопропанол – вода (соотношение изопропанол / вода составило 85/15 и 95/5 мас.%). Оба концентрационных диапазона выбраны в связи с наличием точки азеотропа, находящейся в области 95,5 мас.% для водного раствора этанола и 88 мас.%



для водного раствора изопропанола. Воспроизводимость экспериментов была проверена 3 раза для каждого образца. Общее время экспериментальных исследований, проведенных на одной мембране, составило в среднем 30 часов.

Благодаря особенностям химического строения исследуемых полиуретанов паровая фаза относительно свободно диффундирует сквозь селективный слой композитной мембраны. Процессы десорбции происходят под действием вакуума, в результате чего пермеат транспортируется под воздействием вакуума и конденсируется в ловушке для дальнейшего хроматографического определения его состава.

Введение ЭМД в структуру АЭБК-ЭМД-ПУ, приводит к значительным изменениям как селективности разделения, так и производительности процесса (табл. 1).

Таблица 1 – Первাপорационная дегидратация смеси этанол – вода (содержание этанола в ретанте 85 мас.%) с использованием мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ

Образец	Концентрация этанола, мас.%	T, °C	J, г/м <sup>2</sup> ч	$\alpha$	PSI
АЭБК-ПУ	85	40	120	168	20
	85	60	300	9	3
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 0,15 мас.%	85	40	110	40	43
	85	60	160	5	8
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 0,3 мас.%	85	40	300	28,3	8
	85	60	700	5,5	1
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 0,5 мас.%	85	40	280	19,4	3
	85	60	410	6,2	2,5
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 1,0 мас.%	85	40	150	6,3	1
	85	60	158	3,5	5
АЭБК-ДЭА-GI- POSS-ПУ [ДЭА-GI-POSS] = 0,5 мас.%	85	40	600	10,5	6
	85	60	2290	5,7	11
АЭБК-ДЭА-GI- POSS-ПУ ДЭА-GI-POSS] = 1 мас.%	85	40	670	6,6	4
	85	60	2520	3,9	10

$PSI = J \cdot (\alpha - 1) / 1000$ , где  $J$  [г/м<sup>2</sup>ч] – поток;  $\alpha$  [отн. ед] – коэффициент разделения (селективность).

Немодифицированный образец АЭБК-ПУ обладает наивысшим показателем разделения. Для АЭБК-ЭМД-ПУ, данное значение падает. Это свидетельствует о характере влияния модификатора на процесс разделения, где в результате формирования более рыхлой полимерной сетки, интенсифицируются диффузионные процессы со снижением селективности разделения. Полученные результаты согласуются с результатами измерений паропроницаемости. Разрыхление структуры с использованием ДЭА-GI-POSS приводит к снижению селективности до 10,5 единиц. Благодаря более объёмной структуре ДЭА-GI-POSS упаковка макроцепей в АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ становится менее плотной. Это ведёт к возрастанию свободного объёма и соответственно к увеличению значений производительности мембран. Так, в высокотемпературном режиме при 60 °С мембраны на основе АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ ([ДЭА-GI-POSS]=0,5 мас.%) проявляют очень высокие диффузионные характеристики: пропускаемый поток составляет 2290 кг/м<sup>2</sup>ч при селективности 5,7.

Согласно данным, приведённым в таблице 2, концентрация изопропанола в разделяемой смеси оказывает значительное воздействие на показатели разделения при использовании АЭБК-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ в качестве селективного слоя композитной мембраны. Так, коэффициент разделения, составляющий 295 отн. ед. был получен для мембраны на основе АЭБК-ПУ при разделении смеси изопропанол – вода, содержащей 95 мас.% изопропанола где значения потока составили 21 г/м<sup>2</sup>ч. В высокотемпературном режиме наблюдается спад селективности – до 69 единиц, при росте производительности практически в 3 раза.

Таблица 2 – Первапорационная дегидратация смеси изопропанол-вода с использованием мембран на основе АЭБК-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ

Образец	Концентрация изопропанола, мас.%	J, г/м <sup>2</sup> ч	$\alpha$	PSI
Т, 40 °С				
АЭБК-ПУ	95	21	295	6
	85	44	190	8
АЭБК-ЭМ-ПУ [ЭМ] = 0,25 мас.%	95	128	90	11,5
	85	352	36	12,5
Т, 60 °С				
АЭБК-ПУ	95	77	69	5
	85	148	44	6,5
АЭБК-ЭМ-ПУ [ЭМ] = 0,25 мас.%	95	449	43	19
	85	1067	29	31

Композитные мембраны, полученные с использованием АЭБК-ЭМД-ПУ в качестве селективного слоя были исследованы при обезвоживании смеси изопропанол – вода, содержащей 85 мас.% изопропанола (табл.3). Введение малого количества ЭМД в состав АЭБК-ЭМД-ПУ не приводит к существенному изменению производительности, однако негативно влияет на селективность разделения. При увеличении содержания аддукта до 2,0 мас.% в составе АЭБК-ЭМД-ПУ, результирующий PSI растет практически в 1,5 раза до 14 единиц при 40 °С и до 17 единиц при 60 °С со снижением селективности с 190 до 90 и 35 соответственно. При этом, происходит увеличение потока с 44 г/м<sup>2</sup>ч до 160 г/м<sup>2</sup>ч, фактически составляя 4-х кратный рост.

Таблица 3 – Первапорационная дегидратация смеси изопропанол – вода (содержание изопропанола 85 мас.%) с использованием композитных мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ

Содержание ЭМД, мас.%	T, °С	J, г/м <sup>2</sup> ч	$\alpha$	PSI
0	40	21	295	6
	60	148	44	6,5
0,5	40	110	69	7,5
	60	307	34	10,2
1,0	40	94	51	4,5
	60	286	39	14,0
2,0	40	160	90	14,2
	60	514	35	17,3

Для определения потенциальной возможности использования в промышленных масштабах, были проведены ресурсные испытания композитной мембраны с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ при разделении 85 мас.% смеси этанол – вода на разделительной установке после 12 дневного эксперимента (288 часа). Было установлено, что морфология полиуретана в результате эксперимента не изменилась, мембрана является гидролитически устойчивой и обладает достаточной прочностью для длительного проведения процесса в условиях вакуума. При режиме работы композитной мембраны в температурных условиях 40 °С на протяжении 288 часов не происходит существенного снижения качества разделения, что связано с гидролитической устойчивостью селективного слоя, полученного с использованием исследованных полиуретанов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:*

1. На основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, диэтанолamina, моноэтанолamina и GI-POSS синтезированы терминированные гидроксильными группами аддукты в качестве модификаторов структуры АЭБК.

2. Установлено, что АЭБК существует в виде кластеров, а внедрение в их структуру аддуктов приводит в результате частичного разрушения ассоциативных взаимодействий к значительному уменьшению размеров частиц АЭБК и их вязкости по сравнению с немодифицированным АЭБК.

3. На основе модифицированных аминоэфиров борной кислоты синтезированы полиуретаны. Показано, что уменьшение размеров кластеров, обусловленное вовлечением в структуру АЭБК аддуктов, приводит к изменению физико-механического поведения АЭБК-ПУ и к трехкратному увеличению паропроницаемости полиуретанов, полученных на их основе. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что уменьшение размеров кластеров приводит к разрыхлению их плотной упаковки. Области кластеризации за счет ассоциативных взаимодействий гидроксильных групп вместе с гидрофильной природой полиэтиленгликоля создают каналы, по которым могут проникать молекулы воды.

4. В ходе первапорационного разделения водных растворов этанола и изопропанола в различных температурных режимах и концентрационных диапазонах было выявлено, что пропускная способность композитных мембран и первапорационный индекс разделения смеси повышается при использовании в качестве селективного слоя полиуретанов, полученных с использованием модифицированных АЭБК.

5. Установлено, что мембраны с селективным слоем на основе АЭБК-ПУ и их модификаций являются гидролитически устойчивыми и сохраняют комплекс своих свойств в ходе длительного первапорационного разделения.

**Перспективным направлением дальнейших работ** является усиление гидрофильности АЭБК путём введения в их структуру ионогенных производных полиоксиэтиленгликоля.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях,  
рекомендованных для размещения материалов диссертаций**

1. Davletbaeva, I.M. Water vapor permeable polyurethane films based on the hyperbranched aminoethers of boric acid / I.M. Davletbaeva, **S.E. Dulmaev**, O.O. Sazonov, A.V. Klinov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov // RSC Advances. – 2019. –Vol. 9(41). –P. 23535–23544. (Q1)

2. Davletbaeva, I.M. Pervaporation Polyurethane Membranes Based on Hyperbranched Organoboron Polyols / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov ,

**S.E. Dulmaev**, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // Membranes. –2022. –Vol. 12. –P. 1–17. (Q1)

3. **Дулмаев, С.Э.** Исследование влияния пространственных затруднений в аминоэфирах борной кислоты на диффузионные характеристики полиуретанов / **С.Э. Дулмаев**, О.О. Сазонов, Р.Л. Мазитова, А.Р. Хайруллина, М.И. Сидорова, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23. – №1. – С. 55-59.

4. **Дулмаев, С.Э.** Паропроницаемые полиуретаны на основе пространственно-затрудненных аминоэфиров борной кислоты / **С.Э. Дулмаев**, О.О. Сазонов, М.А.А. Аль-Хадж, А.В. Латул, А.Р. Хайруллина, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23 №4. – С.53-56.

5. Сазонов, О.О. Первапорационные характеристики элементарноорганических полиуретанов / О.О. Сазонов, Н.М. Панов, **С.Э. Дулмаев**, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, Р.С. Давлетбаев // Вестник технологического университета. –2023. –Т. 26. – С. 73–78.

6. Сазонов, О.О. Исследование строения аминоэфиров борной кислоты с использованием <sup>11</sup>B ЯМР спектроскопии/ О.О. Сазонов, **С.Э. Дулмаев**, З.М. Хисматуллин // Вестник технологического университета. – 2023. –Т. 26. – С. 27–30.

7. Сазонов, О.О. Влияние пространственных затруднений на физико-химические свойства борорганических гиперразветвленных полиолов / О.О. Сазонов, **С.Э. Дулмаев**, О.Ю. Янова, Е.Д. Ли, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26 № 2. – С. 50-54.

#### Патент

8. . Патент RU 2750714 С1 Российская Федерация. Асимметричная полимерная первапорационная мембрана / **С.Э. Дулмаев**, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.М. Гумеров, А.В. Клинов, А.В. Малыгин, А.Р. Фазлыев. Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ" – № 2020138820, заявл. 25.11.2020, опубл. 01.07.2021. Бюл. №19.

#### Тезисы докладов

9. Sazonov, O.O. Polyurethanes on the basis of hyperbranched ionic polyols / O.O. Sazonov, **S.E. Dulmaev**, A.A. Nizamov, I.M. Davletbaeva // 14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”. - Saint-Petersburg. – 2018. – P.100.

10. **Dulmaev, S.E.** Polyurethanes based on aminoethers of boric acid / **S.E. Dulmaev**, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, Z.Z. Faizulina, I.M. Dzhabbarov, I.M. Davletbaeva // 15th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”. – 2019. -P.44.

11. **Dulmaev, S.E.** Polyurethane pervaporation membrane materials based on hyperbranched aminoethers of boric acid / **S.E. Dulmaev**, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, I.M. Davletbaeva, A.V. Klinov, R.S. Davletbaev // 15th International

Saint Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”. - Saint-Petersburg. – 2019. – P.76.

12. **Dulmaev, S.E.** Vapor-permeable organoboron polyurethanes / **S.E. Dulmaev**, A.R. Davletbaeva, O.Yu. Emelina, I.M. Davletbaeva // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – 2019. – Vol.2a. – P.171.

13. Давлетбаева, И.М. Влияние пространственных затруднений в структуре аминоэфиров борной кислоты на свойства полиуретанов на их основе / И.М. Давлетбаева, **С.Э. Дулмаев**, О.О. Сазонов, А.Р. Фазлыев // XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. – 2019. – Т.2. – С. 94.

14. **Дулмаев, С.Э.** Полиуретановые мембраны на основе гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты / **С.Э. Дулмаев**, И.М. Давлетбаева, Р.С. Давлетбаев, О.Ю. Емелина // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – 2019. – С.86.

15. Клинов, А.В. Полиуретаны первапорационные мембраны на основе гиперразветвленных иономерных полиолов для обезвоживания этанола / А.В. Клинов, И.М. Давлетбаева, А.В. Малыгин, А.Р. Фазлыев, **С.Э. Дулмаев**, О.О. Сазонов, И.П. Анашкин, И.М. Хайруллин // Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2019». – 2019. – С. 59-61.

16. Давлетбаева, И.М. Первапорационные полиуретановые мембраны на основе борорганических гиперразветвленных полиолов / И.М. Давлетбаева, **С.Э. Дулмаев**, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, О.О. Сазонов, А.В. Малыгин // Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020». – 2020. – С. 204.

17. **Дулмаев, С.Э.** Первапорационные полиуретановые мембраны на основе аминоэфиров борной кислоты для обезвоживания спиртов / **С.Э. Дулмаев**, И.М. Давлетбаева, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, О.О. Сазонов, А.В. Малыгин // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения, Материалы XVII Международной научно-практической конференции. – 2021. – С. 81.

18. Сазонов, О.О. Полиуретановые мембранные материалы на основе модифицированных гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты / О.О. Сазонов, Н.М. Панов, **С.Э. Дулмаев**, И.М. Давлетбаева // Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения, Материалы XIX международной научно-практической конференции. – 2023 – С. 360.