

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Магістерська робота

Освітній ступінь - магістр

на тему: «СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
НЕІЗОЦІАНАТНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ
НА ОСНОВІ ПОЛІОКСИПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ»

Виконав студент 2-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія

Коляда Юрій Олександрович

Керівник: Антонюк Н.Г.
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент: Желтоножська Т.Б.,
доктор хімічних наук

(прізвище і підпис)

Магістерська робота захищена
з оцінкою « Відмінно (94) »

Секретар ЕК: Побігай Г.А.
« 12 » Червня 2025 р.

Київ 2025

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Магістерська робота

Освітній ступінь - магістр

на тему: **«СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
НЕІЗОЦІАНАТНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ
НА ОСНОВІ ПОЛІОКСИПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ»**

Виконав студент 2-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія

Коляда Юрій Олександрович

Керівник: Антонюк Н.Г.
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент: Желтоножська Т.Б.,
доктор хімічних наук

_____ (прізвище і підпис)

Магістерська робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Побігай Г.А.
« ____ » _____ 2025 р.

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	8
1.1. Поліуретани: загальна характеристика.....	8
1.1.1. Класифікація та застосування поліуретанів.....	8
1.1.2. Хімічна структура та фізико-механічні властивості поліуретанів.....	9
1.1.3 Традиційні методи синтезу поліуретанів.....	10
1.1.4. Реакція ізоціанатів з поліолами.....	10
1.1.5. Умови проведення синтезу та каталізатори.....	11
1.2. Поліетери в якості основи для синтезу поліуретанів.....	11
1.2.1. Загальні властивості поліетерів.....	11
1.2.2. Поліоксипропіленгліколь: структура, властивості та одержання.....	12
1.2.3. Переваги застосування поліетерів у полімерному синтезі.....	13
1.2.4.Поліетери в ролі поліолів при класичному синтезі поліуретанів.....	13
1.3. Синтез поліуретанів на основі поліетерів.....	14
1.3.1.Сумісність поліетерів із різними компонентами поліуретанів.....	14
1.3.2.Вплив структури поліетеру на властивості кінцевого полімеру.....	15
1.3.3.Сучасні досягнення у синтезі поліуретанів на основі поліоксипропіленгліколю.....	16
1.4. Екологічні проблеми ізоціанатного методу та шляхи їх вирішення.....	17
1.4.1.Токсичність ізоціанатів і побічні продукти.....	17
1.4.2.Регуляторні обмеження.....	17
1.4.3.Необхідність переходу до «зеленої хімії».....	18
1.5. Неізоціанатні поліуретани (NIPU): сучасний стан і перспективи.....	18
1.5.1.Механізми утворення NIPU.....	18
1.5.2.Методи отримання циклічних карбонатів.....	19
1.5.3.Структура і властивості NIPU.....	20
1.5.4.Приклади використання поліоксипропіленгліколю у синтезі	

NIPU.....	20
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	22
2.1 Реактиви та матеріали:.....	22
2.2. Методики визначень властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами.....	24
2.2.1. Підтвердження хімічної будови зразків модифікованого поліоксипропіленгліколю, блоккополімерів, циклокарбонатів та поліуретанів методом ІЧ-спектроскопії.....	24
2.2.2. Визначення вмісту епоксидних груп у блоккополімерах та циклокарбонатах методом потенціометричного титрування.....	25
2.2.3. Визначення вмісту карбоксильних груп у модифікованому поліоксипропіленгліколі методом потенціометричного титрування.....	25
2.2.4 Дослідження термічних властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі методом термогравіметричного аналізу (ТГА).....	26
2.2.5 Дослідження термічних властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК).....	27
2.3 Загальна методика синтезу поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами (R-2002-COOH).....	28
2.4. Загальна методика синтезу етер-епоксидних блоккополімерів з кінцевими епоксидними групами(R-2002-EG).....	28
2.4.1. Загальна методика синтезу етер-епоксидного блоккополімера на основі R-2002-EG та DER.....	29
2.4.2. Загальна методика синтезу етер-епоксидного блоккополімера на основі R-2002-EG та DEC.....	30
2.5 Загальна методика синтезу циклокарбонату на основі естер-епоксидного блоккополімера з кінцевими епоксидними групами.....	30
2.5.1. Загальна методика синтезу циклокарбонату (R-2002-СК(DER)) на основі естер-епоксидного блоккополімера з кінцевими епоксидними	

групами.....	31
2.5.2. Загальна методика синтезу циклокарбонату (R-2002-СК(DEC)) на основі естер-епоксидного блоккополімера з кінцевими епоксидними групами.....	31
2.6. Загальна методика синтезу неізоціанатного гідроксиполіуретану на основі циклокарбонату та ізофорондіаміну.....	32
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	33
3.1. Синтез поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами (R-2002-СООН), етер-епоксидних блоккополімерів (БКП), циклокарбонатів (ЦК) та неізоціанатних гідроксиполіуретанів (НПУ) на їх основі.....	33
3.2. Аналіз кількості епоксидних груп в одержаних зразках естер-епоксидних блоккополімерів.....	38
3.3. Аналіз ІЧ-спектрів для підтвердження структури R-2002-СООН.....	40
3.4. Аналіз ІЧ-спектрів для підтвердження структури синтезованих етер-епоксидів.....	42
3.5. Аналіз ІЧ-спектрів для підтвердження структури синтезованих циклокарбонатів.....	44
3.6. Аналіз ІЧ-спектрів для підтвердження структури синтезованих поліуретанів.....	48
3.7. Дослідження термічних властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК).....	50
3.8. Дослідження термічних властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі методом термогравіметричного аналізу (ТГА).....	53
ВИСНОВКИ.....	56
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	58

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПУ	поліуретани
ІМТГФА	Ізометилтетрагідрофталефий ангідрид
DER	Епокси-діанова смола
Rokopol – 2002 (R-2002)	Біфункційний поліоксипропіленгліколь
DEC	Дигліцидиловий етер 1,4 – циклогександиметанола
DEA	Діетиланілін
IFDA	Ізофорондіамін
ТГА	термогравіометрія
ДСК	диференційна скануюча калориметрія
ІЧ-спектр	Інфрачервоний спектр
R-2002-EG(DER)	Епоксидований поліоксипропіленгліколь, синтезований з використанням DER
R-2002-EG(DEC)	Епоксидований поліоксипропіленгліколь, синтезований з використанням DEC
R-2002-CK(DER)	Циклокарбонат на основі поліоксипропіленгліколю з використанням DER
R-2002-CK(DEC)	Циклокарбонат на основі поліоксипропіленгліколю з використанням DEC
R-2002-UR(DER)	Поліуретан на основі поліоксипропіленгліколю з використанням DER
R-2002-UR(DEC)	Поліуретан на основі поліоксипропіленгліколю з використанням DEC
НПУ	Неізоціанатний поліуретан
ППГ	поліпропіленгліколь
СК	циклокарбонат

ВСТУП

Поліетери представляють собою окремий клас хімічних сполук, які характеризуються наявністю гідроксильних груп (-ОН) і належать до категорії поліолів. Ці речовини відіграють важливу роль у хімічній промисловості, зокрема як ключовий компонент для синтезу поліуретанів (ПУ). Завдяки своїм унікальним властивостям, таким як висока еластичність, хімічна стабільність і здатність зберігати структуру при різних умовах, поліетер є незамінним для створення поліуретанів. Ці поліуретани, у своєму випадку, вирізняються високою механічною міцністю, що зумовлена гнучкою молекулярною структурою, яка дозволяє витримувати значні деформації без втрати своїх властивостей.

Серед поліетерних поліолів особливо поширеним є поліоксипропіленгліколь. Його хімічна формула — $\text{H}[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]_n-\text{OH}$, і він представляє собою полімер пропіленоксиду з гідроксильними групами на кінцях ланцюга. Особливість структури цього поліолу відбувається у вторинних гідроксильних групах і повторюваних оксипропіленових мономерних одиницях. Ці структурні елементи забезпечують матеріалу гнучкість, низьку полярність і здатність ефективно взаємодіяти з іншими компонентами в процесі синтезу. Завдяки цим властивостям поліоксипропіленгліколь широко застосовується у виробництві гнучких пінополіуретанів, еластомерів та інших матеріалів.

У традиційному процесі синтезу поліуретанів поліетери забезпечують роль поліолів, вступаючи в реакцію з ізоціанатами. У результаті цієї взаємодії утворюються уретанові зв'язки, які є основою структури поліуретанів. Метод синтезу є високоефективним і дозволяє утримувати матеріали цей з широким спектром властивостей, але він має суттєві недоліки. Використання ізоціанатів пов'язане з їхньою токсичністю, що створює ризики для здоров'я працівників і довкілля. Крім того, в процесі реакції можуть утворюватися побічні продукти, які також мають негативний вплив на навколишнє середовище.

Для вирішення цих проблем розроблено альтернативний підхід — неізоціанатний метод виробництва поліуретанів. Цей спосіб базується на

хімічних реакціях, які виключають використання ізоціанатів, але можуть отримувати уретанові зв'язки (-NH-COO-). Такий підхід є більш екологічно безпечним, зменшує токсичний вплив і мінімізує утворення шкідливих відходів. Неізоціанатні поліуретани відкривають нові перспективи для створення екологічно чистих матеріалів, які відповідають сучасним вимогам сталого розвитку та безпеки.

Актуальність роботи визначається потребою в одержанні поліуретанів без застосування ізоціанатів, які є дуже токсичними та нестійкими сполуками.

Метою роботи є одержання одержання поліуретанів на основі епоксидциклокарбонатів на основі етер-епоксидних блоккополімерів для подальшого синтезу поліуретанів.

Було поставлено такі **завдання** для досягнення мети:

- синтезувати циклокарбонати;
- підтвердити наявність епоксидних груп у блоккополімерах та циклокарбонатах методом потенціометричного титрування;
- дослідити особливості будови синтезованих блоккополімерів та епоксидциклокарбонатів методом ІЧ-спектроскопії для підтвердження їх структури;
- провести фізико-хімічні дослідження блоккополімерів та циклокарбонатів.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Поліуретани: загальна характеристика

Поліуретани (ПУ) є важливим класом синтетичних полімерів, які завдяки своїм особливим властивостям отримали широке застосування в різних галузях промисловості. Вони є універсальними хімічними речовинами, що можна пояснити можливістю зміни хімічної структури та технології виробництва. Це надає змогу створювати матеріали з різними характеристиками на їх основі – від м'яких та еластичних до жорстких та міцних [1]. Поліуретани виділяються високою міцністю, еластичністю, зносостійкістю та адаптивністю до конкретних вимог шляхом зміни методик синтезу. Матеріали на основі поліуретанів застосовуються в будівництві, автомобільній промисловості, медицині, текстильному виробництві та багатьох інших сферах, що зумовлює їхню актуальність застосування у сучасній промисловості[2-3].

1.1.1. Класифікація та застосування поліуретанів

За хімічною будовою та перспективою застосування поліуретани поділяються на декілька основних типів. Гнучкі пінополіуретани використовують для виготовлення наповнювачів меблів, матраців, автомобільних сидінь, амортизаційних елементів. Завдяки пористій структурі вони мають необхідну легкість та пружність. Жорсткі пінополіуретани застосовуються у тепло- та звукоізоляційних матеріалах при утепленні стін, дахів і трубопроводів. Завдяки таким властивостям, як низька теплопровідність та висока щільності можливе застосування у холодильній техніці. Еластомери використовують при виробництві покриттів, ущільнювачів, шин, деяких медичних засобів завдяки поєднанню міцності та еластичності. За хімічною структурою поліуретани класифікують наступним чином: лінійні, котрі є доволі гнучкими та зшиті, які є більш жорсткими[4-6].

Поліуретани знайшли широке застосування в багатьох галузях. Все залежить від вихідних речовин (ізоціанатів та поліолів) та умови синтезу. У будівництві поліуретани використовуються для створення утеплювачів,

гідроізоляційних матеріалів і герметиків. В автомобільній промисловості з їх допомогою виготовляють деталі салону, ущільнювачі та амортизатори. У медицині на їх основі створюють деякі біосумісні матеріалів по типу імплантів та катетерів, оскільки при взаємодії поліуретанів з біологічними тканинами не завдається шкода останнім. У текстильній промисловості вони є основою для еластичних волокон (наприклад, спандекс) при виробництві спортивних аксесуарів. Клеї та герметики, вироблені з використанням поліуретанів, мають необхідні адгезійні властивості та стійкість до зовнішніх впливів. Завдяки цьому вони знайшли своє застосування в будівництві, автомобільній та авіаційній промисловості. Покриття та лаки на основі поліуретанів надають поверхням необхідний захист від корозії та впливу агресивних хімічних середовищ[7].

1.1.2.Хімічна структура та фізико-механічні властивості поліуретанів

Основою поліуретанів присутні уретанові зв'язки (-NH-COO-), що автоматично робить їх гетероланцюговими полімерами. Найпоширеніший спосіб їх одержання – взаємодія ізоціанатних груп (-N=C=O) із гідроксильними (-OH). Існують два основні типи структури сегментів: жорсткі та гнучкі. Перші створюються при взаємодії коротколанцюгових поліолів (наприклад, 1,4-бутандіолу) з ізоціанатами. Вони відповідають за міцність і термостійкість матеріалу. Другі утворюються за участі довголанцюгових поліолів (наприклад, поліетиленгліколь), та надають матеріалу потрібну еластичність та гнучкість [9-12].

На фізико-механічні властивості поліуретанів впливають такі фактори, як співвідношення двох типів сегментів, ступінь зшивання та використані вихідні речовини для синтезу. Міцність матеріалів варіюється від 0.1 МПа у гнучких пінах до 100 МПа в еластомерах. Ароматичні ізоціанати (наприклад, метилендифенілдіізоціанат) мають більшу механічну міцність порівняно з аліфатичними, по типу гексаметилендіізоціанатом. Завдяки високій еластичності (модуль пружності 0.1–10 Мпа), гнучкі поліуретани

використовують при виробництві м'яких виробів. В той час жорсткі поліуретани є стійкішими до різного роду деформацій, але є нееластичними.

Стандартна термостійкість поліуретанів лежить в діапазоні - 60°C...+150°C. Зазвичай, її підвищують за допомогою зшивання або введення в матеріал добавок. Поліуретани дуже стійкі до дії на них масел, розчинників та слабких кислот, проте, можуть гідролізувати за високих температур або підвищеної вологості[13].

1.1.3 Традиційні методи синтезу поліуретанів

Синтез поліуретанів базується на реакції поліконденсації між ізоціанатами та поліолами. Існують два основні методи синтезу. Одностадійний передбачає одночасне змішування всіх компонентів – ізоціанату, поліолу, каталізатора та добавок. Цей метод є простим і використовується для виробництва пінополіуретанів, наприклад, для ізоляційних матеріалів у будівництві чи холодильній техніці. Двостадійний метод включає спочатку синтез передполімеру реакцією ізоціанату з поліолом, а вже після додавання решти реагентів. Він є поширеним методом одержання еластомерів та покриттів, при виробництві яких важливо точно відтворити структуру задля отримання потрібних властивостей.

1.1.4. Реакція ізоціанатів з поліолами

Основну хімічну реакцію синтезу поліуретанів можна описати наступною схемою: $R-N=C=O + HO-R' \rightarrow R-NH-COO-R'$. При використанні ароматичних ізоціанатів підвищується міцність і жорсткість матеріалу, а аліфатичні надають збільшену стійкість до ультрафіолетового випромінювання. Найчастіше використовують ароматичні толуїлендіізоціанат (TDI) та метилендифенілдіізоціанат (MDI), аліфатичний гексаметилендіізоціанат (HDI).

Молярна маса використовуваних поліолів визначає властивості поліуретанів: низька забезпечує жорсткість, а висока – гнучкість. Самі поліоли

поділяють на поліетерні (на основі поліетиленгліколю) та поліестерні (на основі адипінової кислоти) [14-15].

1.1.5. Умови проведення синтезу та каталізатори

Реакція отримання поліуретанів відбувається за температури $+20\dots+80^{\circ}\text{C}$ при одностадійному синтезі та $+120^{\circ}\text{C}$ при двостадійного. Використовують безводне середовище через можливу взаємодію води з ізоціанатними групами за виділенням вуглекислого газу. Для одержання лінійних поліуретанів беруть відношення реагентів ізоціанат/поліол = 1:1 моль, а для синтезу зшитих додають надлишкову кількість ізоціанату для збільшення їх жорсткості. Можливе додавання до реакційного середовища води, фреонів та різних стабілізаторів для зміни необхідних характеристик готових матеріалів.

Для пришвидшення реакцій синтезу поліуретанів, зазвичай, використовують такі каталізатори: триетиламін, дибутилдилаурат олова. Біфункціональні каталізатори застосовуються в процесі надання необхідної пористої структури пінополіуретанам [16-19].

1.2. Поліетери в якості основи для синтезу поліуретанів

1.2.1. Загальні властивості поліетерів

Поліетери -хімічні сполуки, що містять гідроксильні групи (-OH) та належать до класу поліолів. Вони знайшли широке застосування в якості основи для синтезу поліуретанів (ПУ). Поліетери вирізняються високою еластичністю, хімічною стабільністю, стійкістю до гідролізу. Завдяки гнучкій структурі полімери на їх основі мають високу механічну міцність [20].

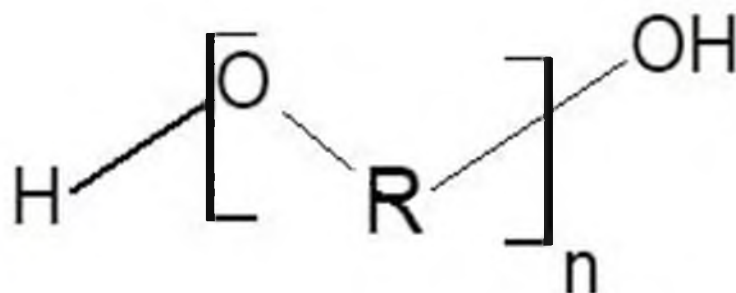


Рис.1.1 Загальна формула поліетерів

Найбільш розповсюджений спосіб синтезу поліетерів - каталітична полімеризація циклічних етерів, таких як етилен- та пропіленоксид в присутності ініціаторів з активними гідроксильними групами. Він надає змогу контролювати лінійну або розгалужену структуру ланцюгів. Завдяки гнучкості ланцюгу та низькій температурі склування поліетери є основою для подальшого одержання високоеластичних пін, еластомерів та покриттів. А завдяки сумісності з різними добавками існує можливість модифікувань властивостей одержаних матеріалів[21].

1.2.2. Поліоксипропіленгліколь: структура, властивості та одержання

Поліоксипропіленгліколь є одним із найпоширеніших поліетерних поліолів, котрі використовуються в синтезі поліуретанів. Він є полімером пропіленоксиду з кінцевими гідроксильними групами та має загальну формулу $\text{H}-[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]_n-\text{OH}$. Особливостями його структури є вторинні гідроксильні групи та повторювані оксипропіленові мономерні одиниці, котрі надають матеріалу гнучкість та низьку полярність. Молекулярна маса поліоксипропіленгліколю може становити від 400г/моль до 4000 г/моль.

Поліоксипропіленгліколь має низьку в'язкість, добре розчиняється в неполярних розчинниках та майже не вступає в реакції гідролізу. Також він вирізняється відносно низькою вартістю та високою доступністю, оскільки його виробництво базується на дешевих та доступних матеріалах. Саме тому він економічно вигідним ідеальним реагентом при виробництві гнучких пін, еластомерів, клеїв і покриттів.

Виробництво поліоксипропіленгліколю базується на каталітичній полімеризації пропіленоксиду з використанням ініціаторів, таких як гліцерин, пропіленгліколь або вода. В залежності від обраного ініціатора та умов синтезу є можливість контролювати функціональність (кількість гідроксильних груп у молекулі) поліетеру. Це надає змогу одержувати на його основі поліуретани з різними необхідними властивостями[22-27].

1.2.3. Переваги застосування поліетерів у полімерному синтезі

Використання поліетерів в процесі синтезу поліуретанів має низку переваг, а саме:

- Дуже гнучка молекулярна структура поліетерів дозволяє отримувати гнучкі піни та еластомери з високою еластичністю.
- Відносна спрощеність технологічних процесів змішування та формування через низьку в'язкість поліетеру.
- Висока хімічна стійкість дає можливість їх використання в агресивних середовищах та середовищах з підвищеною вологістю.
- Можливість модифікації структури поліетеру через зміну молекулярної маси, ступеня розгалуження чи введення додаткових функціональних груп.
- Можливість використання відновлюваних речовин в процесі синтезу, що збільшує екологічність всього процесу [28-29].

1.2.4. Поліетери в ролі поліолів при класичному синтезі поліуретанів.

Під час класичного синтезу поліуретанів поліетери виступають в якості поліолів, утворюючи в процесі реакції уретанові зв'язки. Ця реакція між OH - групами поліетеру та ізоціанатними групами (-NCO) формує поліуретанової матрицю. В процесі синтезу поліетери змішують з ізоціанатами в присутності каталізаторів по типу третинних амінів чи металеві комплекси. Для регулювання структури додають піноутворювачі або поверхнево-активних речовин (ПАР). Для отримання жорстких пінів використовують низькомолекулярні поліетери, а для гнучких – високомолекулярні [30].

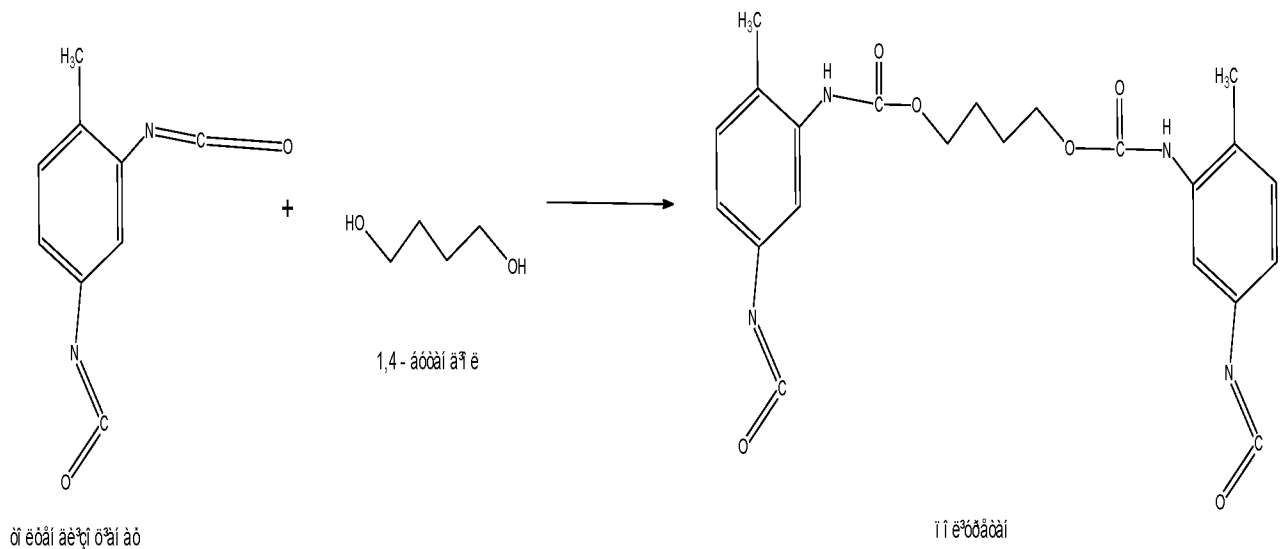


Рис. 1.2. Класичний синтез поліуретанів

1.3. Синтез поліуретанів на основі поліетерів

1.3.1. Сумісність поліетерів із різними компонентами поліуретанів.

Поліетерні поліолі, такі як поліпропіленгліколь (ППГ), політетраметиленгліколь (ПТМГ) та поліетиленгліколь (ПЕГ), є ключовими складниками для створення поліуретанів, оскільки їхня хімічна будова забезпечує гнучкість і пружність готового матеріалу. Важлива роль успішної здатності поліетерів гармонійно поєднуватися з іншими елементами поліуретанової системи, зокрема ізоціанатами, каталізаторами, піноутворювачами та добавками, які створюють остаточні властивості полімеру. У структурі поліетерних поліолів є гідроксильні групи (-OH), які активно вступають в реакцію з ізоціанатними групами (-N=C=O), створюючи міцні уретанові зв'язки. Для синтезу поліуретанів на основі поліетерів пропонують використовувати толуїлендіізоціанат (TDI) та метилендифенілдіізоціанат (MDI), які вирізняються високою реакційною здатністю при таянні міцності матеріалу. Ароматичні ізоціанати краще взаємодіють із поліетерними поліолами, створюючи міцні жорсткі сегменти, тоді як аліфатичні, наприклад гексаметилендіізоціанат (HDI), забезпечують підвищення стійкості до ультрафіолету.

Каталізатори, такі як тріетиламін чи дибутилдилаурат олова (DBTDL), добре поєднуються з поліефірними поліолами, оскільки вони прискорюють реакцію між гідроксильними та ізоціанатними групами, дозволяючи точно контролювати процес гелеутворення. Для створення пінополіуретанів у виробництві є використання піноутворювачів, наприклад води, яка реагує з ізоціанатами, виділяючи вуглекислий газ і формуючи пористу структуру. Поліефірні поліоли, зокрема ППГ, мають низьку в'язкість, що сприяє їх змішуванню з піноуживачами та стабілізаторами, такими як силікони, які забезпечують рівномірність піни. Добавки, як-от наповнювачі (крейда, тальк) чи антипірени, також добре поєднуються з цими поліолами, дозволяючи підвищити вогнестійкість або механічну міцність поліуретанів. Проте при використанні поліолів із високою молярною масою можуть виникати труднощі через можливе розшарування суміші з ізоціанатами, що потребує контролю за умовами синтезу, зокрема температури та інтенсивності змішування[30-36].

1.3.2. Вплив структури поліетеру на властивості кінцевого полімеру

Будова поліефірного поліолу суттєво впливає на характеристики поліуретанів, оскільки вона створює баланс між жорсткими та гнучкими ділянками в полімерній структурі. Поліефірні поліоли, такі як поліпропіленгліколь (ППГ), політетраметиленгліколь (ПТМГ) і поліетиленгліколь (ПЕГ), різняться довжиною ланцюгів, ступенем розгалуження та молярною масою, що позначається на фізичних і механічних властивостях кінцевого продукту. Поліоли з низькою молярною масою (500–2000 г/моль), наприклад ППГ із короткими ланцюгами, сприяють створенню твердих поліуретанів із високою міцністю та пружністю, що робить їх ідеальними для покриттів і клеїв. Водночасні поліоли з вищою молярною масою (2000–6000 г/моль) надають матеріалу гнучкості та еластичності, що підходить для гнучких штифтів і еластомерів[37-38].

Ступінь розгалуження поліетеру також має велике значення. Лінійні поліоли, як-от ПТМГ, сприяють утворенню гнучких і пружних поліуретанів,

тоді як розгалужені полііоли, наприклад поліпропіленгліколь із трифункціональними групами, збільшують ступінь зшивання, що збільшує жорсткість і стійкість до високих температур. Гідрофільність поліетерів, зокрема ПЕГ, може зробити поліуретан більш чутливим до вологи, що є недоліком для використання у вологих умовах, але корисним для біосумісних матеріалів у медичних цілях. Бічні групи в структурі полієфіру, як-от метильні групи в ППГ, знижують кристалічність полімеру, що сприяє його еластичності, але може знизити механічну міцність завдяки ПТМГ, який має лінійну структуру та вищу кристалічність. Отже, вибір полієфірного полііолу дає змогу точно регулювати властивості поліуретану залежно від вимог конкретного застосування[39].

1.3.3.Сучасні досягнення у синтезі поліуретанів на основі поліоксипропіленгліколю.

Сучасні дослідження у сфері синтезу поліуретанів на основі поліпропіленгліколю (ППГ) зосереджені на підвищенні екологічності та покращенні функціональних характеристик матеріалів. Одним із важливих напрямів є створення неізоціанатних поліуретанів (НПУ), які не потребують використання токсичних ізоціанатів. У таких системах ППГ модифікують, додаючи циклічні карбонатні групи, які взаємодіють з амінами, формуючи гідроксиуретанові зв'язки. Наприклад, карбонатований ППГ, отриманий із відновлюваних джерел, таких як рослинні олії, дає змогу створювати екологічно безпечні поліуретани, які за властивостями не поступаються традиційним[40].

Ще один перспективний напрям — використання нанонаповнювачів, таких як вуглецеві нанотрубки, нанокристали целюлози чи монтморилоніт, для покращення механічних, термічних і бар'єрних властивостей. Зокрема, додавання до 4% модифікованої наноглини до поліуретанів на основі ППГ значно підвищує міцність на стиск і стійкість до високих температур. Застосування клік-хімії, наприклад реакцій азид-алкінового циклоприєднання,

дозволяє створювати поліуретани з високою точністю структури та покращеними вогнестійкими характеристиками[41-43].

Крім того, активно досліджується використання біоосновних ППГ, отриманих із рослинних олій, таких як соєва чи рицинова. Це сприяє зменшенню залежності від нафтохімічної сировини, знижує екологічний вплив і забезпечує біорозкладність та біосумісність матеріалів. Такі властивості відкривають нові перспективи для використання поліуретанів у біомедицині та створенні екологічно чистих покриттів[44].

1.4. Екологічні проблеми ізоціанатного методу та шляхи їх вирішення

Ізоціанатний метод синтезу поліуретанів є ефективним, але викликає низку екологічних проблем через токсичність ізоціанатів, утворення побічних продуктів і вплив на довкілля. Посилення регуляторних норм і вимоги сталого розвитку спонукають до пошуку екологічно безпечних альтернатив, що відповідають принципам «зеленої хімії» [45].

1.4.1. Токсичність ізоціанатів і побічні продукти

Ізоціанати, такі як толуїлендіізоціанат (TDI) і метилендифенілдіізоціанат (MDI), є токсичними леткими органічними сполуками (ЛОС). Вони викликають подразнення дихальних шляхів, шкіри та очей. Хронічний вплив може спричинити алергії чи астму. Реакція ізоціанатів із водою утворює вуглекислий газ і аміни, які є токсичними побічними продуктами. Виробництво ізоціанатів передбачає використання фосгену (COCl_2), надзвичайно токсичної речовини, залишки якої забруднюють повітря, воду та ґрунт. Органічні розчинники, що використовуються в процесі, також сприяють забрудненню атмосфери як ЛОС.

1.4.2. Регуляторні обмеження

У Європейському Союзі директива REACH класифікує TDI і MDI як речовини, що викликають занепокоєння (SVHC), вимагаючи контролю їх використання та утилізації. У США стандарти Clean Air Act обмежують викиди ЛОС, включаючи ізоціанати, через вимоги до вентиляції та очищення викидів.

Міжнародні угоди, такі як Монреальський протокол, забороняють використання озоноруйнівних піноутворювачів, наприклад, хлорфторвуглеців (ХФВ), що змушує переходити на екологічні альтернативи. Ці норми стимулюють розробку безпечніших методів синтезу поліуретанів[46-48].

1.4.3.Необхідність переходу до «зеленої хімії»

Принципи «зеленої хімії» спрямовані на мінімізацію використання токсичних речовин і відходів. Одним із рішень цієї проблеми є неізоціанатні поліуретани (NIPU), синтезовані шляхом реакції поліолів, наприклад, поліпропіленгліколю (ППГ), із циклічними карбонатами за участю амінних каталізаторів. Біосновані полііоли з рослинних олій (сої, ріпаку) зменшують залежність від нафтохімії та знижує вуглецевий слід. Екологічні піноутворювачі, такі як надкритичний CO₂, замінюють ХФВ. Хімічна переробка, наприклад, гліколіз, дозволяє розкладати поліуретани на полііоли для повторного використання[49].

1.5. Неізоціанатні поліуретани (NIPU): сучасний стан і перспективи

Неізоціанатні поліуретани (NIPU) це перспективний клас полімерів, який розробляється як екологічно безпечна альтернатива традиційним поліуретанам, які синтезовані із використанням токсичних ізоціанатів. NIPU відповідають принципам «зеленої хімії», оскільки усувають потребу в ізоціанатах і фосгені, знижуючи вплив на довкілля та здоров'я людини[50].

1.5.1.Механізми утворення NIPU

Неізоціанатні поліуретани синтезуються шляхом реакцій, які не потребують ізоціанатів, та дозволяють отримувати уретанові зв'язки (-NH-COO-). Основний механізм передбачає реакцію циклічних карбонатів із первинними або вторинними амінами, що призводить до утворення гідроксиуретанів. На відміну від ізоціанатного методу, цей процес є менш токсичним і не утворює шкідливих побічних продуктів, таких як аміни чи залишки фосгену [51]. Інший підхід включає реакцію епоксидів із вуглекислим

газом у присутності каталізаторів, що також формує уретанові зв'язки. Ці механізми дозволяють отримувати полімери з контрольованою структурою, що робить NIPU ефективним для різних цілей. Процес синтезу зазвичай проводиться за підвищених температур (50–100°C) і може використовувати каталізатори, такі як аміни чи солі металів, для прискорення реакції [52].

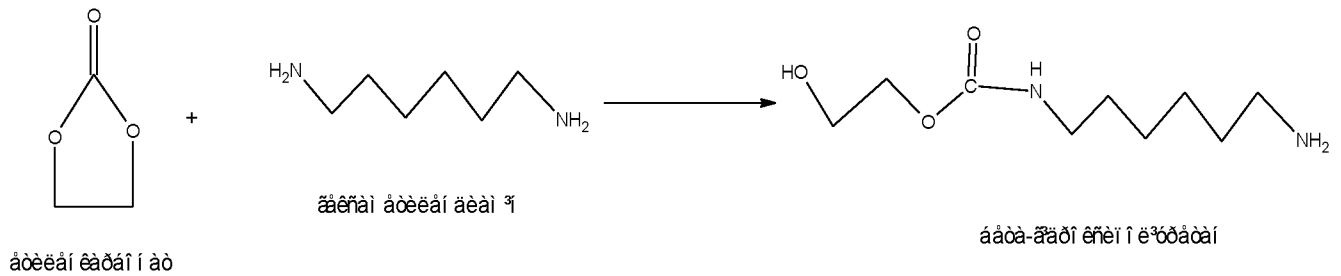


Рис. 1.3. Реакція циклокарбонату з аміном

1.5.2. Методи отримання циклічних карбонатів

Циклічні карбонати відіграють ключову роль у створенні неізоціанатних поліуретанів (NIPU). Їх синтез здійснюється кількома способами. Перший метод — це окислення алкенів, наприклад етилену, за допомогою пероксидів чи інших окисників. Цей підхід застосовується рідше через труднощі з регулюванням реакції та необхідність дотримання суворих умов [53].

Альтернативний спосіб полягає у використанні відновлюваних джерел, таких як гліцерин, отриманий як побічний продукт при виробництві біодизеля. Процес карбонізації, що застосовується в цьому методі, є екологічно дружнім, оскільки сприяє зменшенню відходів, використовує відновлювані ресурси та відповідає принципам сталого розвитку. За допомогою вищезгаданих методів можливо одержувати циклокарбонати з малим відсотком домішок, що є важливим для ефективного синтезу NIPU [54-58].

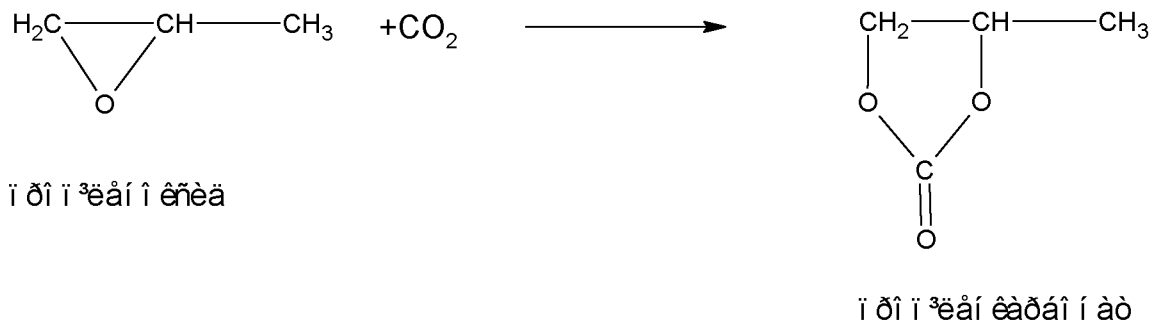


Рис. 1.4. Взаємодія епоксидів з вуглекислим газом для одержання циклокарбонатів.

1.5.3. Структура і властивості NIPU

Неізоціанатні поліуретани мають сегментовану структуру, подібну до класичних поліуретанів, із жорсткими та гнучкими сегментами. Однак NIPU має більшу гідрофільність через наявність гідроксильних груп у гідроксиуретанових зв'язках, що впливає на їхню чутливість до вологи[59]. Фізико-механічні властивості залежать від типу карбонату, аміну та поліолу. Наприклад, NIPU на основі ППГ мають модуль пружності 0.5–50 МПа, що робить їх придатними для гнучких пін і еластомерів. Термостійкість NIPU становить від -50°C до $+120^{\circ}\text{C}$, що дещо нижче, ніж у класичних ПУ через меншу щільність зшивання. Хімічна стійкість до масел і розчинників є аналогічною, але стійкість до гідролізу може бути нижчою через гідроксильні групи[60-61].

1.5.4. Приклади використання ППГ у синтезі NIPU

Поліпропіленгліколь (ППГ) є поширеним поліолом для синтезу NIPU завдяки низькій вартості та гнучкості. Наприклад, ППГ (молярна маса 1000–4000 г/моль) реагує з етиленкарбонатом і гексаметилендіаміном, утворюючи гнучкі NIPU для пін і покриттів. У меблевій промисловості такі піни використовуються як наповнювачі завдяки еластичності та низькій щільності. У будівництві NIPU на основі ППГ застосовуються як герметики, а в медицині – як біосумісні матеріали для імплантів[62-64].

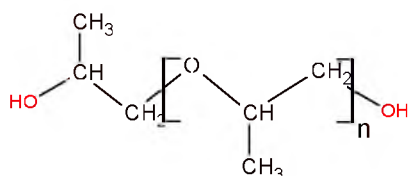
Таблиця 1.1. Порівняння властивостей NIPU та класичних поліуретакнів

Параметр	Неізоціанатні поліуретани (NIPU)	Класичні поліуретани
Токсичність	Низька, відсутність ізоціанатів і фосгену знижує ризик для здоров'я та довкілля	Висока через використання ізоціанатів (TDI, MDI) і фосгену
Екологічність	Висока, відповідає принципам «зеленої хімії», використовуються біоосновані реагенти	Обмежена, значний вуглецевий слід, утворення ЛОС
Гідрофільність	Підвищена через гідроксильні групи, що сприяє біосумісності, але знижує стійкість до вологи	Нижча, краща стійкість до гідролізу за рахунок зшитих структур
Механічні властивості	Модуль пружності 0.5–50 МПа, гнучкість, але менша жорсткість	Модуль пружності 0.1–100 МПа, ширший діапазон від м'яких до жорстких матеріалів
Термостійкість	Діапазон -50...+120°C, менша стійкість через гідроксильні групи	Діапазон -60...+150°C, вища стійкість за рахунок зшивання
Хімічна стійкість	Добра до масел і розчинників, але нижча стійкість до гідролізу	Висока до масел, розчинників, слабких кислот, але чутливість до гідролізу за високих температур
Застосування	Гнучкі піни, покриття, біосумісні медичні матеріали (імпланти, катетери)	Широкий спектр: піни, еластомери, клеї, покриття, ущільнювачі
Перспективи	Удосконалення стійкості до гідролізу, розширення в аерокосмічній та електронній промисловості	Оптимізація для зниження токсичності, використання біооснованих компонентів

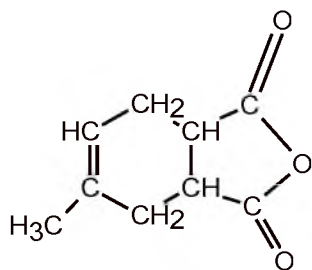
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Реактиви та матеріали:

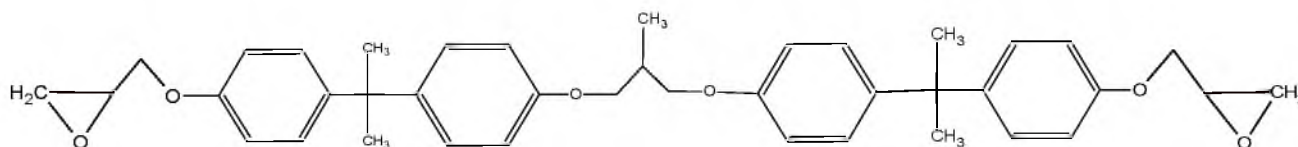
Поліоксипропіленгліколь (Rokorol – 2002) – молекулярна формула $C_3H_8O_2(C_3H_6O)_n$. Молекулярна маса – 2000г/моль. Безбарвна рідина. В'язкість – 30МПа/сек. (виробник Merck , CAS Number 25322-69-4)



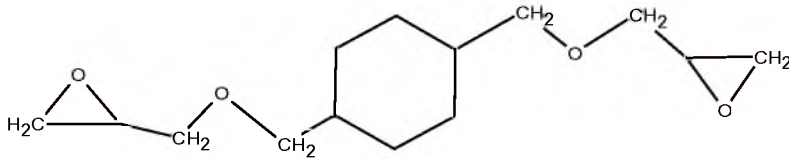
Ізометилтетрагідрофталефий ангідрид (ІМТГФА) – молекулярна формула $C_9H_{10}O_3$. Молекулярна маса – 166 г/моль. Прозора, світло-жовта рідина. (виробник Merck , CAS Number 26590-20-5).



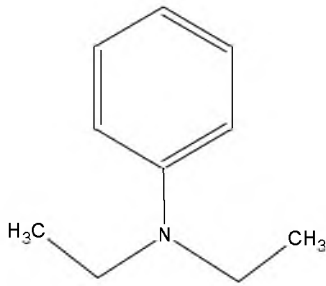
Епоксидіанова смола (DER) – молекулярна формула $C_{38}H_{42}O_6$. Молекулярна маса (за титруванням) 372 г/моль. Світло-жовта рідина, в'язкість - 11000-14000 МПа/сек. Густина – 1,16г/мл.(Виробник TCM , CAS Number 25068-38-6)



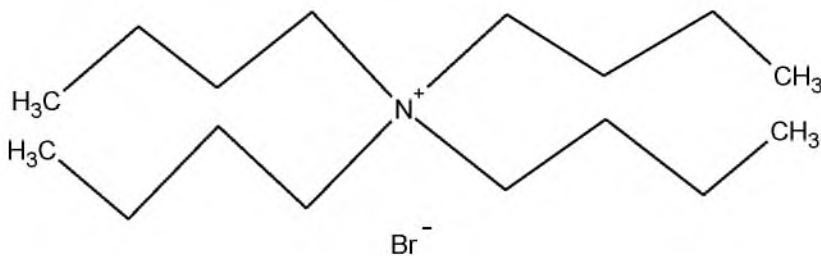
Дигліцидиловий етер 1,4 – циклогександиметанола (DEC) – молекулярна формула $C_{14}H_{24}O_4$. Молекулярна маса (за титруванням) = 344г/моль. Світло-жовта рідина, в'язкість – 65CPs. (Виробник Biosynth , CAS Number 14228-73-0)



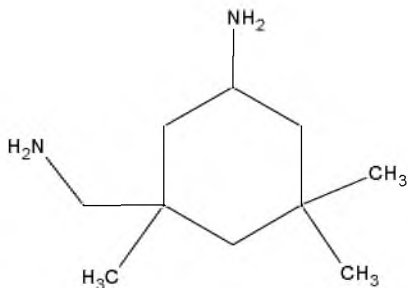
Діетиланілін (DEA) – молекулярна формула $C_{10}H_{15}N$. Молекулярна маса – 149г/моль. Жовтувата в'язка рідина з запахом аніліну. Густина – 0,93г/см³ (виробник Merck , CAS Number 91-66-7)



Тетрабутиламоній бромід - молекулярна формула $C_{16}H_{36}BrN$. Молекулярна маса 322,3 г/моль; тверда біла речовина з щільністю 0,523 г/см³ при 30°C, точка плавлення 100–103 °C (виробник Merck , CAS Number 1643-19-2).



Ізофорондіамін (IFDA) - молекулярна формула: $C_{10}H_{22}N_2$. Молекулярна маса - 170 г/моль. Є однорідною прозорою рідиною з температурою кипіння 247°C, (виробник Evonik , CAS Number 2855-13-2)



Толуен - молекулярна формула C_7H_8 . Молекулярна маса 92 г/моль. Прозора безбарвна рідина з температурою плавлення $-95^\circ C$ та температурою кипіння $110,6^\circ C$. Густина - 0,86694 г/мл, (виробник Merck, CAS Number 108-88-3).

Бензен - молекулярна формула C_6H_6 . Молекулярна маса 78 г/моль. Прозора рідина з густиною 0,8765 г/см³. Температура плавлення $5,5^\circ C$, температура кипіння $+80,1^\circ C$ (виробник Merck, CAS Number 71-43-2).

Пропанол-2 - молекулярна формула C_3H_8O . Молекулярна маса 60 г/моль. Прозора рідина з густиною 0,786 г/см³. Температура кипіння $+82^\circ C$, (виробник Merck).

Хлоридна кислота - молекулярна формула HCl . Молекулярна маса 36,47 г/моль; (виробник Merck).

Гідроксид натрію - молекулярна формула $NaOH$. Молекулярна маса 39,997 г/моль, (виробник Merck).

2.2. Методики визначень властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами

Визначення властивостей та структури модифікованого поліоксипропіленгліколю, естер-епоксидних блоккополімерів (БКП) та епоксидциклокарбонатів проводилося за допомогою наступних методів: ІЧ-спектроскопія, потенціометричне титрування, диференційна скануюча калориметрія (ДСК), термогравіометрія (ТГА).

2.2.1. Підтвердження хімічної будови зразків модифікованого поліоксипропіленгліколю, блоккополімерів, циклокарбонатів та поліуретанів методом ІЧ-спектроскопії

Хімічну будову модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також одержаних епоксидних блоккополімерів, циклокарбонатів та поліуретанів досліджували за допомогою методу ІЧ-спектроскопії.

Підготовку зразку для дослідження здійснювали шляхом розміщення його між двома скельцями з NaCl.

ІЧ-спектри знімали та записували в діапазоні частот 600-4000 cm^{-1} . Для цього використовували ІЧ-спектрометр із перетворенням Фур'є Tensor-37 фірми Bruker (Німеччина).

Аналіз одержаних ІЧ-спектрів досліджуваних зразків представлено у п.п. 3.3 – 3.6.

2.2.2. Визначення вмісту епоксидних груп у блоккополімерах та циклокарбонатах методом потенціометричного титрування

Вміст епоксидних груп визначали за допомогою методу потенціометричного титрування. Спочатку наважку досліджуваного олігомеру (0,5г) розчиняли в 15 мл толуолу, додавали 10 мл розчину (0,3М) хлоридної кислоти в ізопропіловому спирті (ІПС). Далі перемішували протягом 15-20 хвилин. Після проводили титрування розчином гідроксиду калію з концентрацією 0,2н. Кінцевий вміст епоксидних груп визначали за формулою:

$$\%EG = \frac{(V_x - V) * 4,3045 * N_{\text{лугу}}}{m_{\text{наважки}}},$$

де V_x – об'єм лугу, витрачений на титрування холостої проби, мл;

V – об'єм лугу, витрачений на титрування досліджуваної проби, мл;

$N_{\text{лугу}}$ – нормальність розчину лугу;

$m_{\text{наважки}}$ – маса досліджуваного олігомера, г;

4,3045 – вміст епоксидних груп, еквівалентний 0,1мл 0,1Н розчину лугу.

Остаточні результати розрахунків кількості епоксидних груп в одержаних зразках блоккополімерів та циклокарбонатів представлено у таблиці 3.1.

2.2.3. Визначення вмісту карбоксильних груп у модифікованому поліоксипропіленгліколі методом потенціометричного титрування

Вміст карбоксильних груп визначали за допомогою методу потенціометричного титрування. Спочатку наважку досліджуваного олігомеру

(0,5г) розчиняли в 20 мл толуолу, додавали 20 мл ізопропілового спирту. Далі проводили перемішування протягом 15-20 хвилин. Після проводили титрування розчином гідроксиду калію з концентрацією 0,2н. Кінцевий вміст карбоксильних груп визначали за формулою:

$$\%COOH = \frac{4,5*V*N_{\text{лугу}}}{m_{\text{наважки}}} \%,$$

Де 4,5 – вміст карбоксильних груп, відповідний 0,1мл 0,1Н розчину лугу;

V – об'єм лугу, витрачений на титрування досліджуваної проби, мл;

N_{лугу} – нормальність розчину лугу;

m_{наважки} – маса розчиненого олігомери, г.

Результат остаточного розрахунку вмісту карбоксильних груп в одержаному зразку модифікованого поліокипропіленгліколю з представлено у таблиці 3.1.

2.2.4 Дослідження термічних властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі методом термогравіметричного аналізу (ТГА)

Метод термогравіметричного аналізу (ТГА) є одним з методів аналізу, який використовують для дослідження зміни структури речовини при поступовому нагріванні. В процесі аналізу відбувається нагрівання зразку із сталою швидкістю та фіксується його зміна маси в залежності від температури.

Під час проведення ТГА зразок розміщують на спеціальній платформі з поступовим нагріванням. При прогріві відбувається розкладання зразку чи випаровування з втратою маси. За результатами дослідження будується термогравіметрична крива залежності маси зразку від температури. За нею встановлюються температура початку розкладу, кількість етапів втрати маси.

Метод ТГА знайшов широке застосування через можливість проведення за допомогою нього досліджень різних матеріалів, таких як метали, пластмаси, полімери різної природи. Метод використовується для дослідження та аналізу ступеня чистоти матеріалів, кінетики процесів терморозкладу та інших характеристик.

Для дослідження термостабільності синтезованих поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами, блоккополімерів та циклокарбонатів методом термогравіметрії використовували аналізатор TGA Q50 („TA Instruments”, США). Дослідження проводили в діапазоні температур $+25^{\circ}\text{C} \dots +600^{\circ}\text{C}$. Швидкість нагріву становила $80^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Остаточні результати температур плавлення та термостабільності одержаних зразків модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі представлено на рис.

2.2.5 Дослідження термічних властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК)

Метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) широко застосовується для аналізу теплових ефектів при зміні температури зразків. Він дає змогу кількісно описати теплові явища речовин, по типу плавлення та кристалізації. Дослідження базується на прогріванні однакових мас еталону та зразку з однаковою швидкістю з фіксацією при цьому різниці температур.

Для дослідження термічних властивостей синтезованих поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами, блоккополімерів та циклокарбонатів методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) використовували калориметр Q2000 („TA Instruments”, США). Теплоємність зразків вимірювали у діапазоні температур $-80^{\circ}\text{C} \dots +250^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря зі швидкість нагрівання $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Маса зразків становила близько 7 мг. Температура склування (T_c) визначалася в середній точці стрибку теплоємності зразку.

Остаточні результати температур плавлення та термостабільності одержаних зразків модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі представлено на рис. 3.21 – 3.23 (Розділ 3).

2.3 Загальна методика синтезу поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами (R-2002-COОН)

Розроблено методику синтезу поліетеру з карбоксильними групами на основі біфункційного поліоксипропіленгліколю (R-2002) та ізометилтетрагідрофталевого ангідриду (ІМТГФА) при мольному співвідношенні 1 до 2 в реакторі високого тиску. В реактор завантажили 700 г біфункційного поліоксипропіленгліколю та 116,2 г ізометилтетрагідрофталевого ангідриду. В якості каталізатору використовували діетиланілін (4,1 г – 0,5 % від загальної маси реакційної суміші). Реакція проходила за температури 80°C протягом 35 годин. В процесі реакції за допомогою методу ІЧ-спектроскопії спостерігали за поступовим зникненням смуг (1858 см^{-1}) поглинання ангідридних груп C=O.

Одержали поліоксипропіленгліколь з карбоксильними групами (R-2002-COОН), який є в'язкою жовтуватою рідиною.

Зразок одержаного R-2002-COОН проаналізували на вміст карбоксильних груп методом потенціометричного титрування на карбоксильні групи. Результати титрування наведено у таблиці 3.1.

2.4. Загальна методика синтезу етер-епоксидних блоккополімерів з кінцевими епоксидними групами(R-2002-EG).

Синтез етер-епоксидних блоккополімерів з диєпоксидами різної структури на основі поліоксипропіленгліколю з приєднаними карбоксильними групами та диєпоксидами проводять в реакторі високого тиску за мольного співвідношення R-2002-COOH/епоксид = 1/2. В процесі синтезу використовували наступні диєпоксиди: аліфатичний дигліцидиловий етер 1,4-циклогександиметанолу (DEC), та ароматичну епокси-діанову смолу (DER). Перебіг реакції контролюємо за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Пробу для аналізу відбираємо через кожну годину. В процесі реакції спостерігаємо за поступовим зникненням смуги поглинання карбоксильної групи C=O (1708 cm^{-1}).

Після повного проходження реакції проводимо потенціометричне титрування для аналізу зразку на вміст епоксидних груп.

2.4.1. Загальна методика синтезу етер-епоксидного блоккополімера на основі R-2002-EG та DER.

Синтез етер-епоксидного блоккополімера R-2002-EG(DER) проводили згідно методики у п. 2.4. У реактор високого тиску завантажуюмо 261,9 г поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами та 83,6 г диєпоксиду DER. В якості каталізатору використовуємо діетиланілін, котрий знаходиться в реакційному середовищі з попередньої стадії синтезу. Реакція проходила за температури 80°C протягом 22 годин. Перебіг реакції взаємодії карбоксильних груп з епоксидними контролювали за допомогою зняття ІЧ-спектрів.

Одержали етер-епоксидний блоккополімер з кінцевими епоксидними групами(R-2002-EG(DER)), який є дуже в'язкою жовтою рідиною.

Після проходження реакції провели потенціометричне титрування зразку для аналізу на вміст епоксидних груп. Результати титрування наведено в таблиці 3.1.

2.4.2. Загальна методика синтезу етер-епоксидного блоккополімера на основі R-2002-EG та DEC.

Синтез етер-епоксидного блоккополімера R-2002-EG(DEC) проводять згідно загальної методики, описаної у п.2.4. У реактор високого тиску завантажують 250 г поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами та 81,3 г диепоксиду DEC. В якості каталізатору використовуємо діетиланілін, котрий знаходиться в реакційному середовищі з попередньої стадії синтезу. Реакція проходила за температури 80°C протягом 22 (??) годин. Перебіг реакції взаємодії карбоксильних груп з епоксидними контролювали за допомогою зняття ІЧ-спектрів.

Одержали естер-епоксидний блоккополімер з кінцевими епоксидними групами(R-2002-ER(DEC)), який є в'язкою жовтою рідиною.

Після проходження реакції провели потенціометричне титрування зразку для аналізу на вміст епоксидних груп. Результати титрування наведено в таблиці 3.1

2.5. Загальна методика синтезу циклокарбонату на основі естер-епоксидного блоккополімера з кінцевими епоксидними групами.

На основі етер-епоксидних блоккополімерів з кінцевими епоксидними групами синтезували циклокарбонати. В реактор високого тиску завантажили суміш: блоккополімер та каталізатор тетрабутиламоній бромід (5% від загальної маси). Суміш нагрівали до температури 120 °C, створювали тиск у 4-5 атмосфер шляхом подачі CO₂ у реактор.

Перебіг утворення циклокарбонатних груп спостерігаємо за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Слідкуємо за появою та зростом смуг поглинань

циклокарбонатних груп (C=O) (1799 см^{-1}) та падінню смуги поглинань епоксидних груп при 907 см^{-1} .

2.5.1. Загальна методика синтезу циклокарбонату (R-2002-СК(DER)) на основі естер-епоксидного блоккополімера з кінцевими епоксидними групами.

Синтез циклокарбонату R-2002-СК(DER) проводили згідно загальної методики, описаної в п 2.5. В реактор завантажили 214,5 г етер-епоксидного блоккополімеру поліоксипропіленгліколю. В якості каталізатора використали тетрабутиламонійбромід вагою 10,7 г (5% від загальної маси). Реакційну суміш розігріли до 120C , увімкнули подачу CO_2 та створили тиск в 5 атмосфер.

За проходженням реакції слідкували за допомогою методу ІЧ-спектроскопії.

Одержали циклокарбонат R-2002-СК(DER), який є рідкою та дуже в'язкою жовтою речовиною.

Після проходження реакції провели потенціометричне титрування на епоксидні групи. Результати титрування наведено у таблиці 3.1.

2.5.2. Загальна методика синтезу циклокарбонату (R-2002-СК(DEC)) на основі естер-епоксидного блоккополімера з кінцевими епоксидними групами.

Синтез циклокарбонату R-2002-СК(DEC) проводили згідно загальної методики, описаної в п 2.5. В реактор завантажили 220,9 г етер-епоксидного блоккополімеру поліоксипропіленгліколю. В якості каталізатора використали

тетрабутиламонійбромід вагою 11,5 г (5% від загальної маси). Реакційну суміш розігріли до 120С, увімкнули подачу CO₂ та створили тиск в 5 атмосфер.

За проходженням реакції слідували за допомогою методу ІЧ-спектроскопії.

Одержали циклокарбонат R-2002-СК(DER), який є дуже в'язкою жовтою рідиною.

Після проходження реакції провели потенціометричне титрування на епоксидні групи. Результати титрування наведено у таблиці 3.1

2.6. Загальна методика синтезу неізоціанатного гідроксиполіуретану на основі циклокарбонату та ізофорондіаміну.

На основі одержаних циклокарбонатів було синтезовано поліуретани. В реактор високого тиску завантажили циклокарбонат та ізофорондіамін при мольному співвідношенні R-2002-СК / ІФДА=1/1,2. Реакція проходила за температури 60-70 °С. Перебіг утворення уретанових груп спостерігали за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Спостерігали за зникненням смуги ($\approx 1800 \text{ см}^{-1}$) валентних коливань поглинань C=O зв'язків циклокарбонатної групи та появою смуги деформаційних коливань N-H зв'язків уретанової групи (1537 см^{-1}).

Одержали зразки поліуретанів R-2002-UR(DER) та R-2002-UR(DEC), котрі є твердими речовинами темно-жовтого кольору.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Синтез поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами (R-2002-COОН), етер-епоксидних блоккополімерів (БКП), циклокарбонатів (ЦК) та неізоціанатних гідроксиполіуретанів (НПУ) на їх основі

Актуальність розробки неізоціанатних гідроксиполіуретанів зумовлена потребою в створенні безпечніших і екологічно чистих матеріалів, які не потребують використання ізоціанатів — нестабільних і токсичних речовин, що створюють ризики для здоров'я людини та довкілля. Традиційні методи синтезу поліуретанів, які базуються на ізоціанатах, часто супроводжуються утворенням шкідливих побічних продуктів і потребують складного контролю умов реакції, що підвищує витрати та екологічне навантаження. Неізоціанатний підхід дозволяє отримувати гідроксиполіуретани шляхом реакцій, що використовують більш безпечні реагенти, такі як циклічні карбонати, отримані з відновлюваних джерел, наприклад гліцерину. Це сприяє зниженню токсичності, зменшенню відходів і відповідає сучасним вимогам сталого розвитку, роблячи такі матеріали перспективними для застосування в різних галузях, включаючи будівництво, автомобільну промисловість і виробництво покриттів.

Розроблено метод синтезу поліестеру з карбоксильними групами на основі біфункційного поліоксипропіленгліколю (R-2002) та ізометилтетрагідрофталевого ангідриду (ІМТГФА) при мольному співвідношенні 1 до 2 в реакторі високого тиску. Реакція проходила за наступною схемою(рис.3.1).

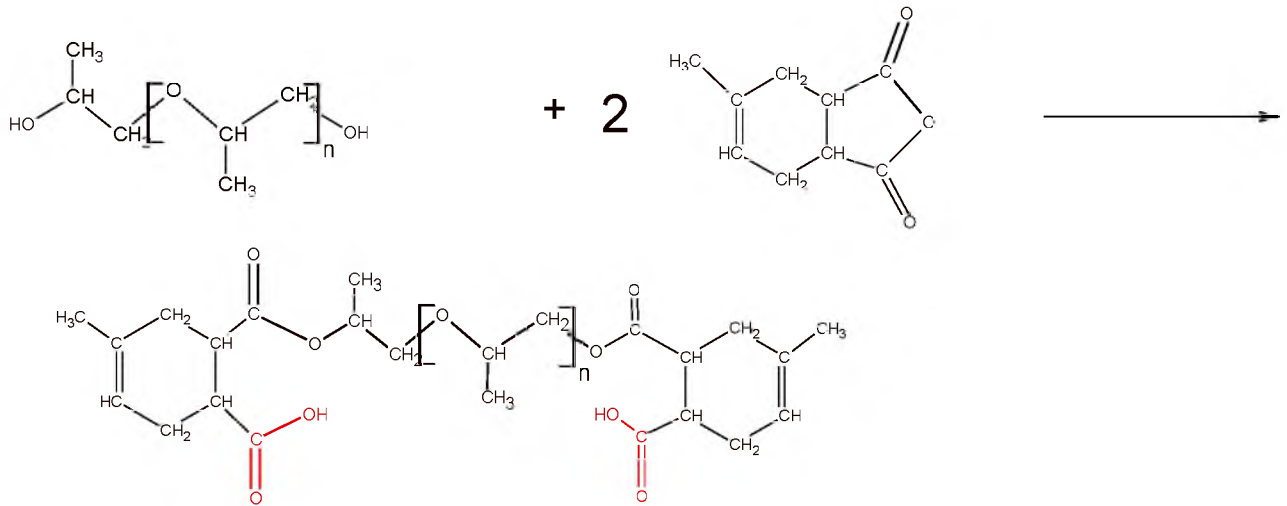


рис. 3.1. Загальна схема одержання R-2002-COOH

За перебігом реакції стежили за допомогою методу ІЧ-спектроскопії зразків. Слідкували за зменшенням інтенсивності поглинання смуг C=O ангідридних груп (1858 см^{-1} та 1777 см^{-1}) та утворенню смуги поглинання карбоксильних груп C=O (1734 см^{-1}).

На основі отриманого поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами було синтезовано естер-епоксидні блоккополімери з аліфатичною та ароматичною структурою

Реакція між R-2002-COOH та ароматичним диепоксидом DER проходила за мольного співвідношення R-2002-COOH:DER=1:2. Загальна схема реакції представлена на рис. 3.2. За допомогою методу ІЧ-спектроскопії стежили за проходженням реакції. Слідкували за зменшенням інтенсивності поглинання та остаточним зникненням смуг карбоксильних груп C=O (1736 см^{-1}). Після проходження реакції за допомогою методу потенціометричного титрування проводять аналіз отриманого зразку на вміст епоксидних груп.

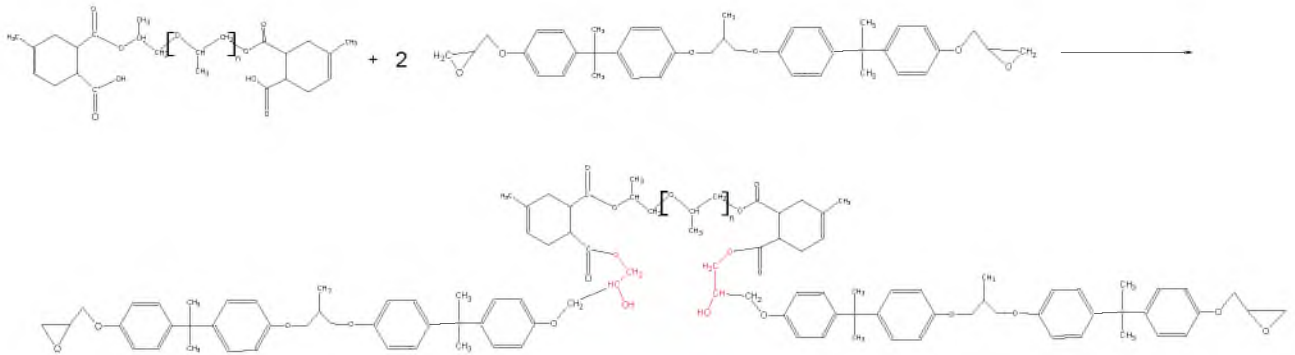


рис. 3.2. Загальна схема одержання R-2002-EG(DER)

Реакція між R-2002-COOH та аліфатичним діепоксидом DEC проходила за мольного співвідношення R-2002-COOH:DEC=1:2. Загальна схема реакції представлена на рис. 3.3. За допомогою методу ІЧ-спектроскопії стежили за проходженням реакції. Слідкували за зменшенням інтенсивності поглинання та остаточним зникненням смуг карбоксильних груп C=O (1736 см^{-1}). Після проходження реакції за допомогою методу потенціометричного титрування проводять аналіз отриманого зразку на вміст епоксидних груп.

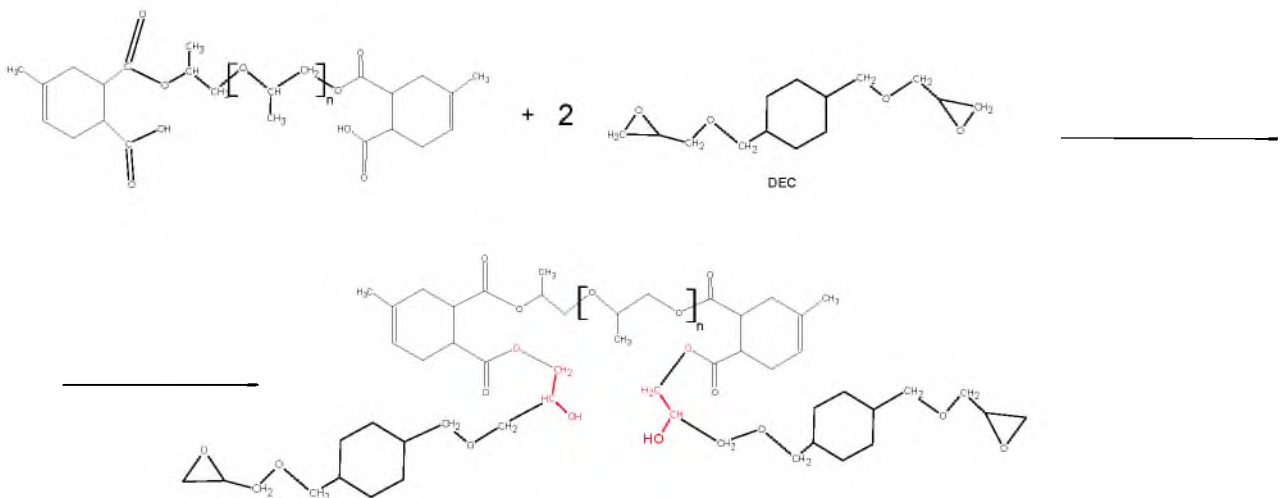


рис. 3.3. Загальна схема одержання R-2002-EG(DEC)

На основі одержаних ароматичних та аліфатичних естер-епоксидних блоккополімерів було синтезовано циклокарбонати. Загальні схеми одержання представлені на рис. 3.4 та рис. 3.5.

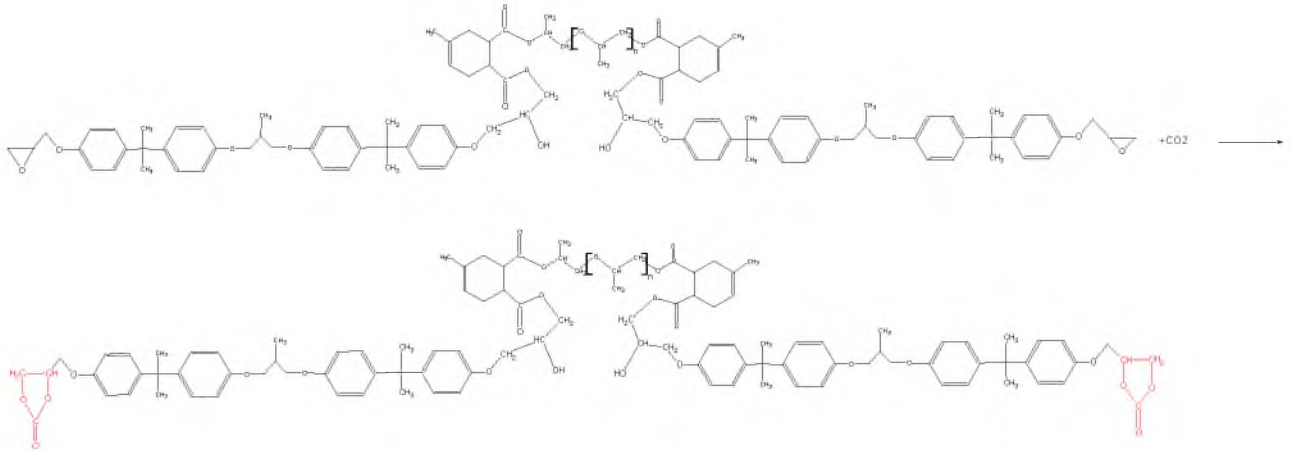


рис. 3.4. Загальна схема одержання R-2002-CK(DER)

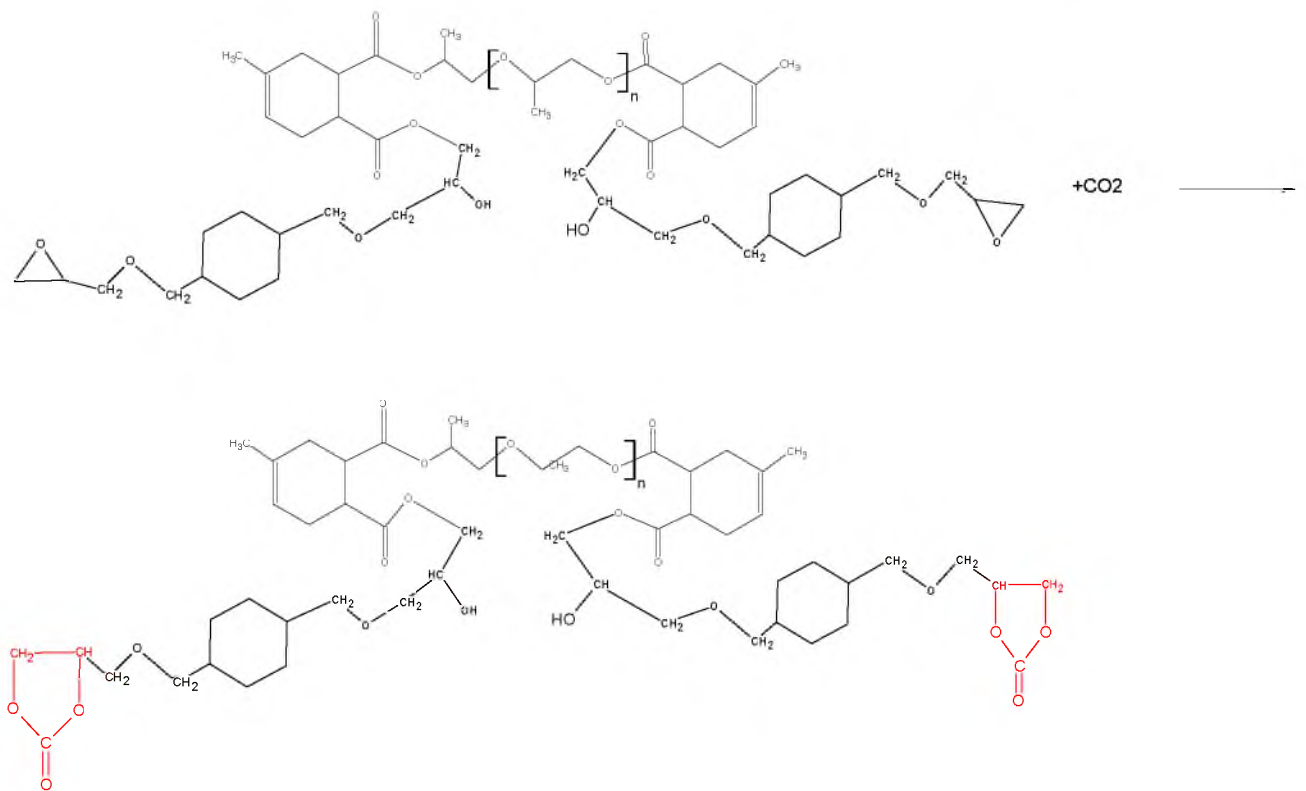


рис. 3.5. Загальна схема одержання R-2002-CK(DEC)

За допомогою методу ІЧ-спектроскопії стежили за проходженням реакції. Слідкували за утворенням та збільшенням смуг поглинання циклокарбонатних груп (C=O) при 1800 см⁻¹ та зменшенням смуги поглинання епоксидних груп при 910 см⁻¹.

Одержали циклокарбонати R-2002-CK(DEC) та R-2002-CK(DER), які є дуже в'язкими рідинами жовтого кольору

На основі одержаних циклокарбонатів було досліджено процес утворення неізоціанатних уретанепоксидів при взаємодії R-2002-EG з ізофорондіаміном. Загальні схеми одержання зображено на рис. 3.6 та рис. 3.7.

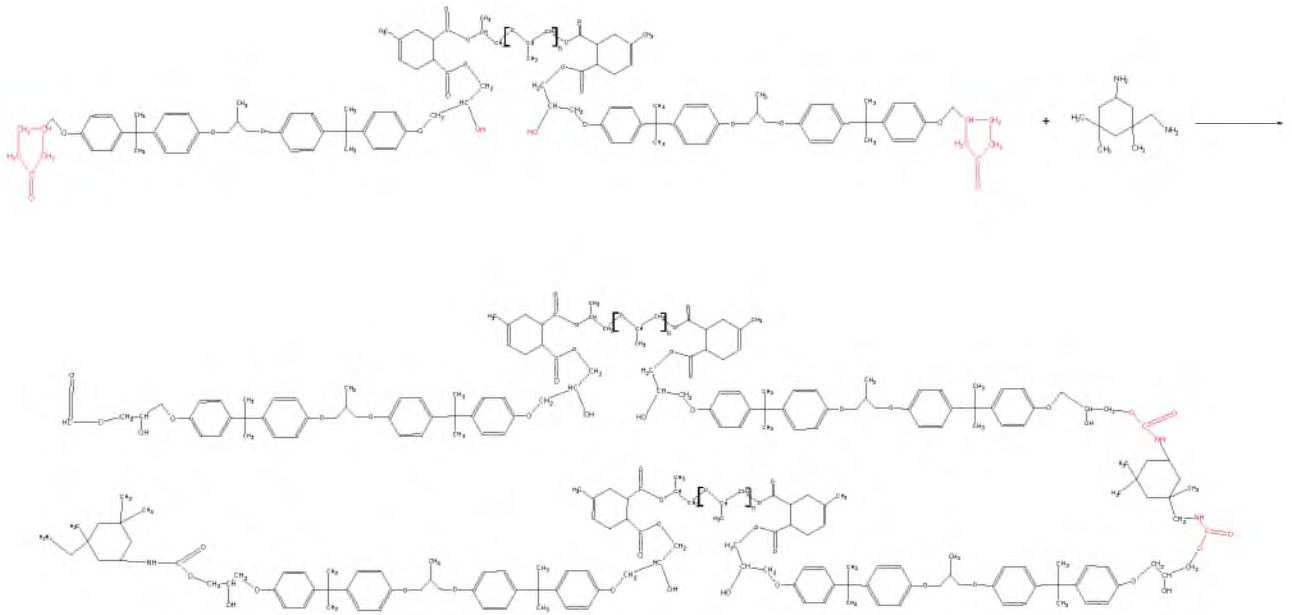


рис. 3.6. Загальна схема одержання R-2002-UR(DER)

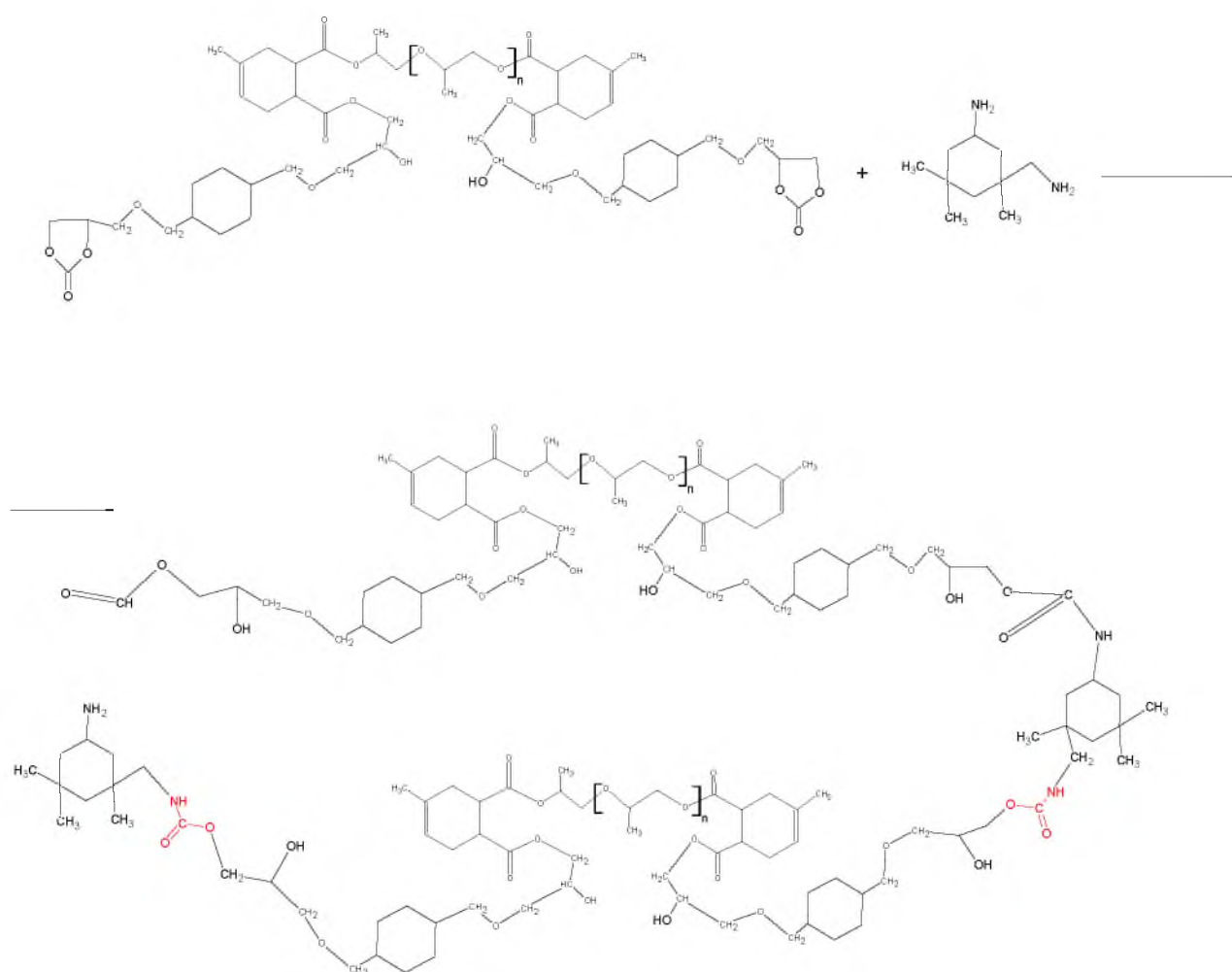


рис. 3.7. Загальна схема одержання R-2002-UR(DEC)

Реакції між R-2002-СК(DER/DEC) та ізофорондіаміном проходили за мольного співвідношення R-2002-СК:IFDA=1:1,2. В процесі утворення поліуретанів спостерігали за падінням смуги валентних коливань C=O СК-груп (1800 см^{-1} у R-2002-СК(DER) та 1801 см^{-1} у R-2002-СК(DEC)) та збільшенням смуги деформаційних коливань (1535 см^{-1}) уретанової групи.

3.2. Аналіз кількості епоксидних груп в одержаних зразках естер-епоксидних блоккополімерів

Для контролю перебігу реакцій та подальшого розрахунку кількості речовин для проведення реакції утворення етер-епоксидних блоккополімерів одержаний зразок дослідили на вміст карбоксильних груп. Визначення проводили за допомогою методу потенціометричного титрування.

Для подальшого синтезу циклокарбонатів та визначення кількості вихідних речовин зразки блоккополімерів було проведено дослідження на вміст епоксидних груп методом потенціометричного титрування.

Кількість епоксидних груп одержаних циклокарбонатах визначали методом потенціометричного титрування. Результати розрахунків для зразків кополімерів (КП) та ЦК представлено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Результати визначення функціональних груп у одержаних зразках.

речовин а	Карбоксиль ні групи	Теоретичний вихід карбоксильн их груп	Епоксид ні групи	Теоритични й вихід епоксидних груп	Циклокарбонат ні групи
	%	%	%	%	%
R-2002- COOH	3.85	3.86	0	0	0
R-2002- ER(DER)	0	0	2,78	2,8	0
R-2002- ER(DEC)	0	0	2,83	2,85	0
R-2002- CK(DE R)	0	0	0,05	0	5,5
R-2002- CK(DE C)	0	0	0,01	0	5,6

3.3. Аналіз ІЧ-спектрів для підтвердження структури R-2002-COОН

ІЧ-спектроскопія – фізичний метод аналізу, який широко використовується у різного роду дослідженнях. Застосовується у прикладних та фундаментальних дослідженнях для вивчення взаємодії молекул та їх структурного аналізу. Метод знайшов застосування у виробництві, наукових дослідженнях та фармації.

Для дослідження процесу реакції та підтвердження структури етеру з карбоксильними групами за допомогою методу ІЧ - спектроскопії використовували спектрометр Tensor - 37 (Bruker, Німеччина).

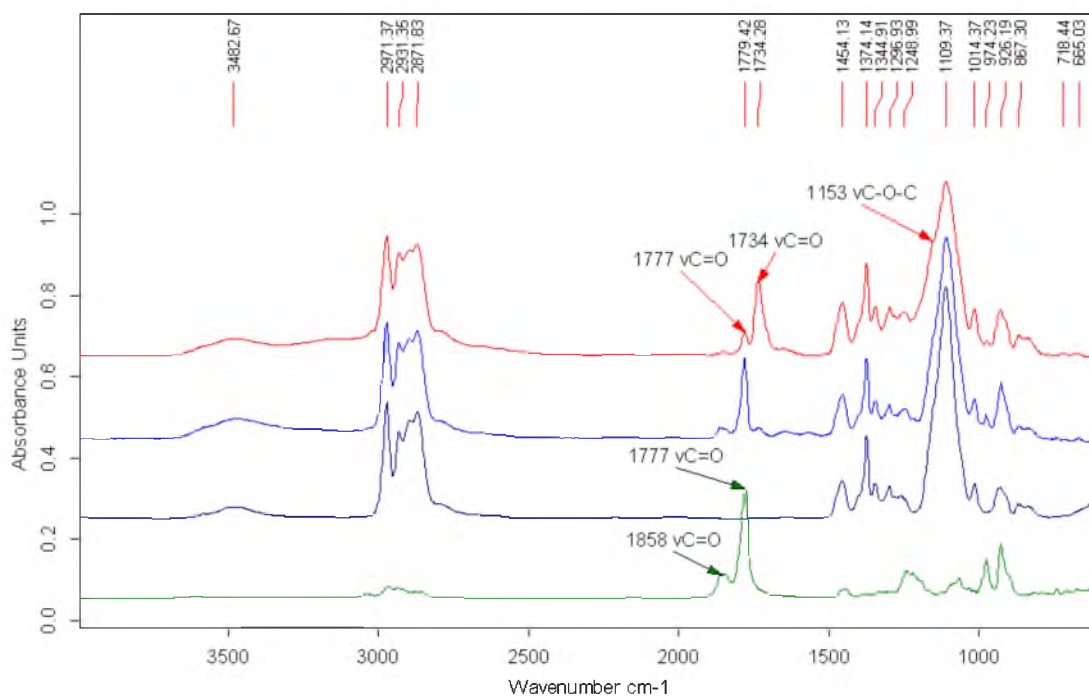


Рис. 3.8.: ІЧ-спектри: 1 – ІМТГФА, 2 – R-2002, 3 – R-2002 + ІМТГФА вихідна, 4 – R-2002-COОН

Процес утворення COОН - груп контролювали по зменшенню інтенсивності смуг поглинання C=O ангідридних груп (1858 cm^{-1} та 1777 cm^{-1}) ізометилтетрагідрофталевого ангідриду та утворенню смуг поглинання C=O карбоксильних груп та естерних груп (1779 cm^{-1} та 1734 cm^{-1}). Окрім цього, в результаті взаємодії між гідроксильними групами етеру R-2002 та ангідриду відбуваються зміни в області поглинання -C-O-C- груп ($1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$). З'являється нова смуга груп -C-O-C- 1153 cm^{-1} , яка прописується плечем до

складної широкої смуги з максимумом 1109 cm^{-1} , що теж може свідчити про утворення карбоксильних та естерних груп. В спектрі R-2002-COОН (рис. 3.8, кр. 4), в порівнянні з R-2002 (рис. 3.8, кр. 2), широка смуга коливань груп ОН до зсунулась до 3482 cm^{-1} , що пов'язано з утворенням смуги валентних коливань вільних COO-H груп.

Отже, методом ІЧ-спектроскопії підтверджено зникнення ангідридних груп та утворення естерних і карбоксильних груп.

Дослідження кінетичних закономірностей зменшення ангідридних груп у часі (рис. 3.9, 3.10) в процесі утворення карбоксильних груп в R-2002-COОН показало, що реакція активно відбувається протягом перших 4 годин, а потім сповільнюється і через 10 годин проходить $\approx 55\%$, а повністю проходить за 35 годин.

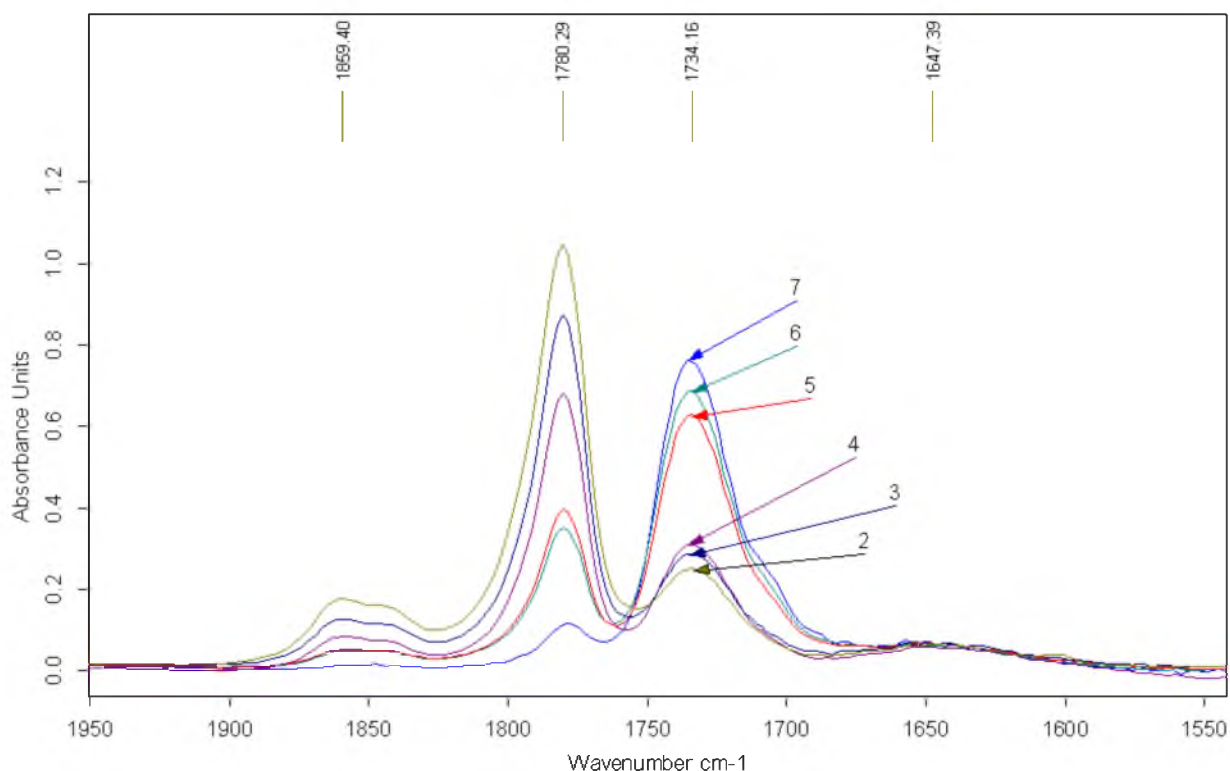


Рис. 3.9 :ІЧ-спектри в області $(1550 - 1950)\text{ cm}^{-1}$: кінетика утворення COOH – груп у R-2002-COОН.

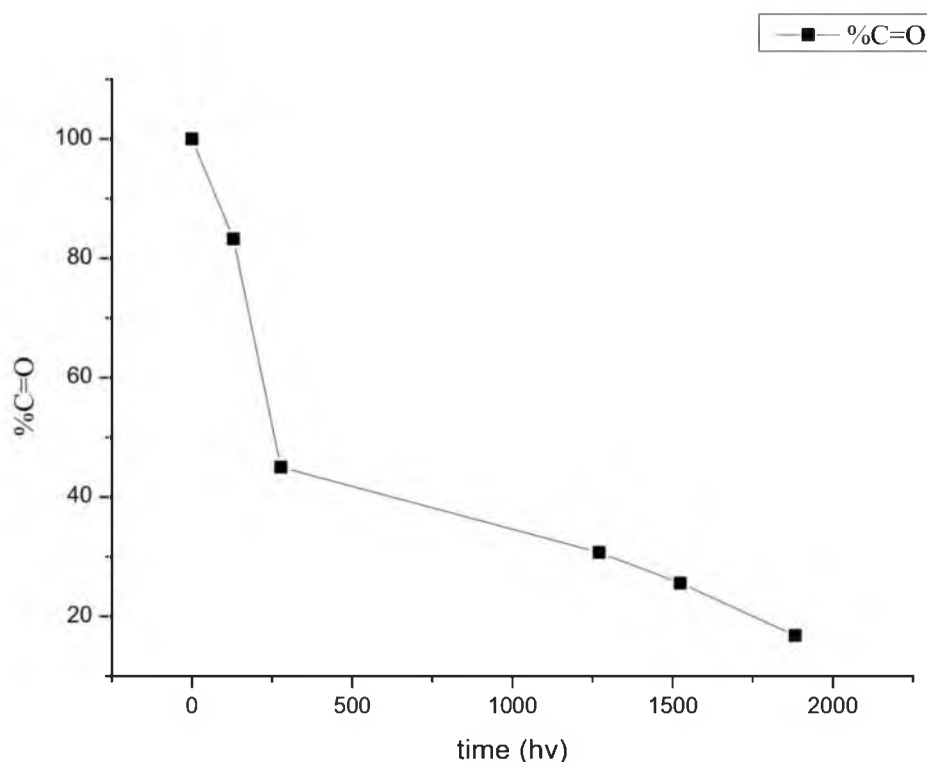


Рис.3.10 – Кінетика зменшення кількості ангідридних груп ІМТГФА при одержанні карбоксильних груп в R-2002-COOH

Кінцеве значення кількості карбоксильних груп встановлювали титрометричним методом.

3.4. Аналіз ІЧ-спектрів для підтвердження структури синтезованих етер-епоксидів.

Процес утворення EG - груп контролювали по зменшенню інтенсивності смуги поглинання C=O карбоксильних груп (1777 cm^{-1}) у R-2002-COOH (рис. 3.11 - 3.12). В ІЧ – спектрі R-2002-EG(DER) новоутворена смуга C=O естерних груп з максимумом (1734 cm^{-1}) лишилася незмінною, оскільки вона накладається на смугу поглинання естерних груп у R-2002-COOH. Смуга валентних коливань з максимумом (915 cm^{-1}) відповідає епоксидним групам. У R-2002-EG(DER) (рис. 3.11, кр. 4) вона стала вдвічі меншою, порівняно із чистим DER(рис. 3.11, кр. 1). Смуга (3461 cm^{-1}) коливань гідроксидних груп стала більш інтенсивною та розширилася в результаті розкриття оксиранового

кільця з утворенням додаткових ОН – груп. Окрім цього, відбуваються зміни в області поглинання -C-O-C- різних груп (1000 – 1300) cm^{-1} .

При взаємодії R-2002-COOH та аліфатичного диєпоксиду DEC (рис. 3.12) спостерігаються зміни, аналогічні тих, що відбуваються при утворенні БКП з ароматичним диєпоксидом DER. Смуга C=O естерних груп з максимумом (1734 cm^{-1}) не змінилася через накладання естерних груп у R-2002-COOH та R-2002-EG(DER). Смуга валентних коливань епоксидних груп (911 cm^{-1}) зменшилася на 50% порівняно з чистим DEC(рис. 3.12, кр. 1). Смуга (3561 cm^{-1}) коливань гідроксидних груп збільшилася через розкриття оксиранового циклу. Також спостерігаємо зміни в області поглинання -C-O-C- груп (1000 – 1300) cm^{-1} .

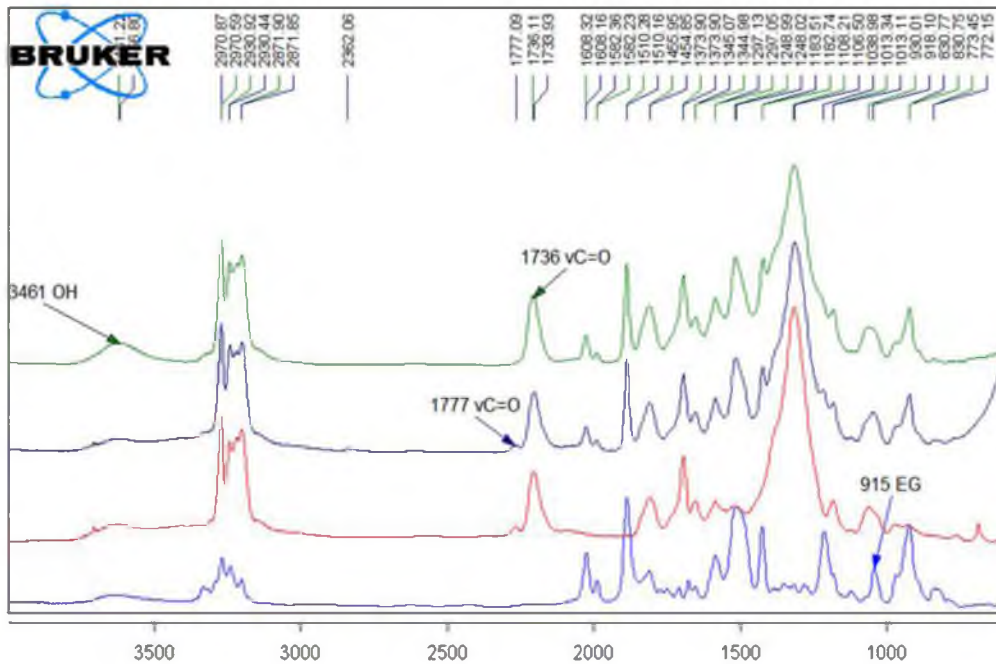


Рис.3.11: 1 – DER, 2 – R-2002-COOH, 3 – R-2002-COOH + DER, 4 - R-2002-EG(DER)

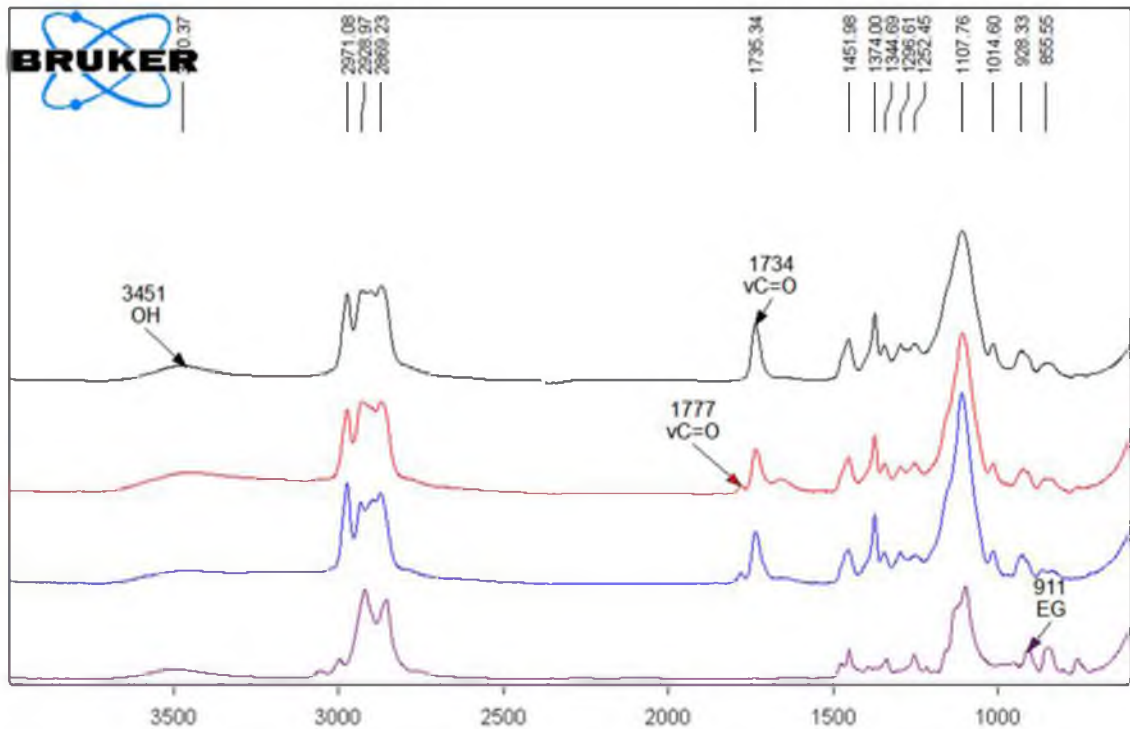


Рис.3.12: 1 – DEC, 2 – R-2002-COOH, 3 – R-2002-COOH + DEC, 4 - R-2002-EG(DEC)

Отже, методом ІЧ-спектроскопії підтверджено зникнення ангідридних груп та утворення епоксидних груп.

Реакція пройшла за 20 годин. Кінцевий результат підтвердили за допомогою потенціометричного титрування.

3.5. Аналіз ІЧ-спектрів для підтвердження структури синтезованих циклокарбонатів

За допомогою методу ІЧ-спектроскопії дослідили процес утворення циклокарбонатів шляхом взаємодії етер-епоксидних блоккополімерів з епоксидними блоками різної природи з вуглекислим газом в реакторі високого тиску. Перебіг утворення СК - груп контролювали по зростанню інтенсивності смуги поглинання C=O циклокарбонатних груп (1800 cm^{-1}) у R-2002-EG(DER) (рис. 3.13 - 3.14). Також, відбуваються зміни в області поглинання -C-O-C-

різних груп ($1000 - 1300$) cm^{-1} – смуга розширюється та з'являються нові плечі в області ($1100 - 1150$) cm^{-1} .

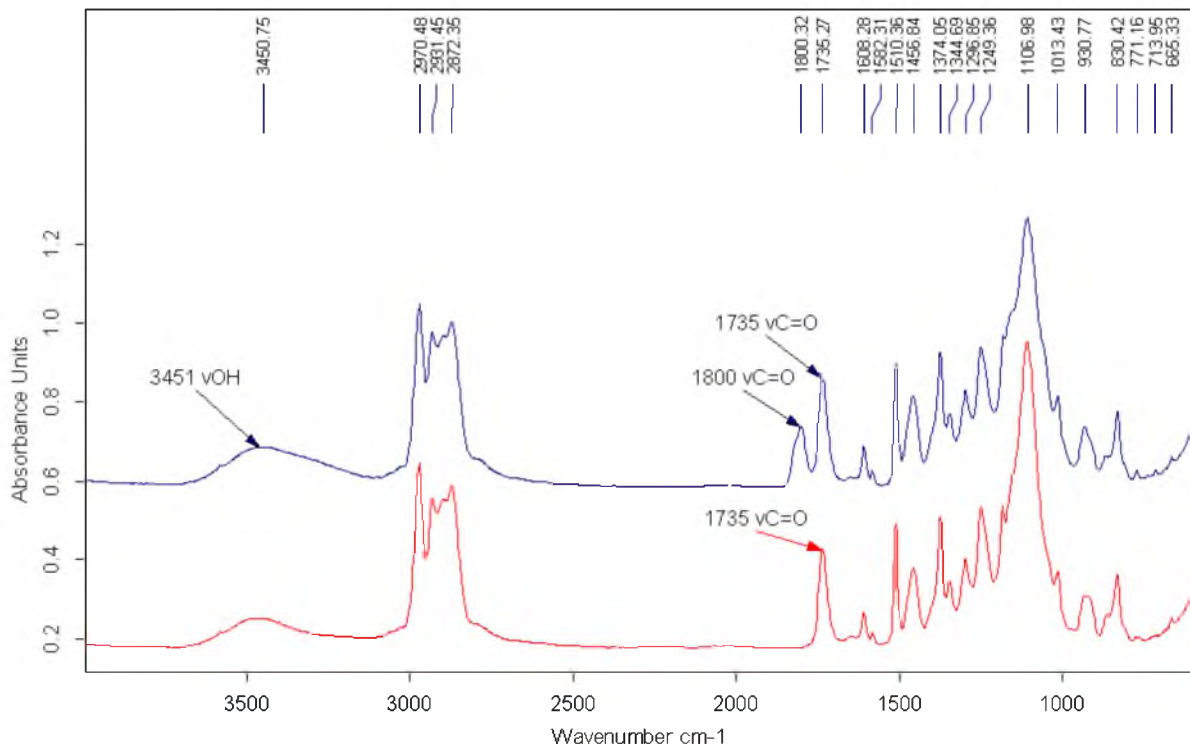


Рис. 3.13 : 1 - R-2002-EG(DER), 2 - R-2002-СК(DER)

При одержанні R-2002-СК(DEC) з аліфатичним діепоксидним блоком (рис. 3.14) відбуваються зміни, аналогічні тих, що проходять при утворенні СК з ароматичним діепоксидом DER. З'явилася смуга $\text{C}=\text{O}$ СК - груп з максимумом (1799 cm^{-1}). В області поглинання $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ груп ($1000 - 1300$) cm^{-1} відбулося падіння інтенсивності смуги поглинання з максимумом (1106 cm^{-1}) та зникнення плечей.

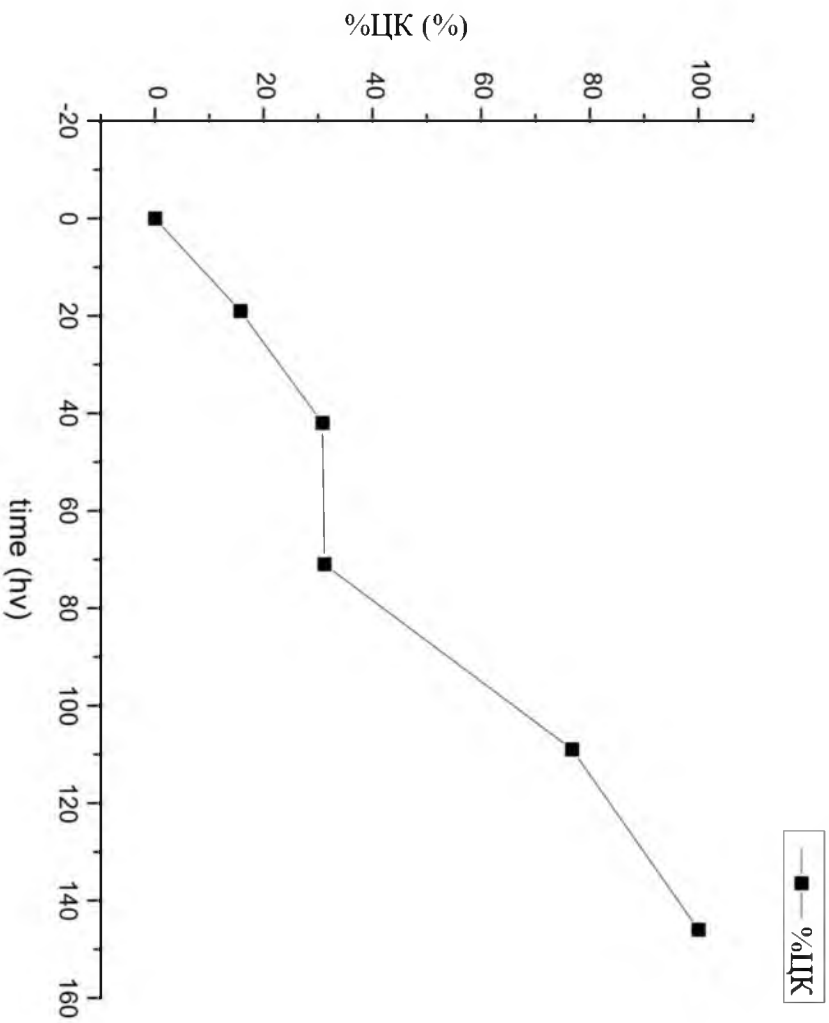


Рис. 3.15: Кінетика одержання R-2002-СК(ДЕР)

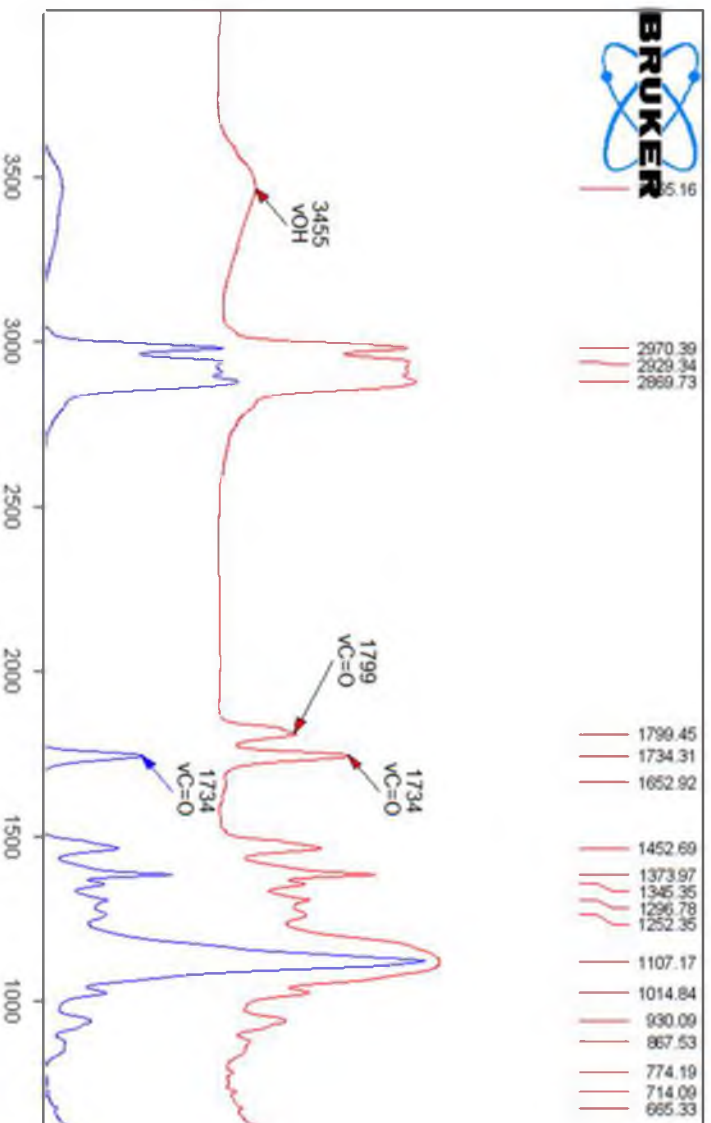


Рис. 3.14: 1 - R-2002-EG(DEC), 2 - R-2002-CK(DEC)

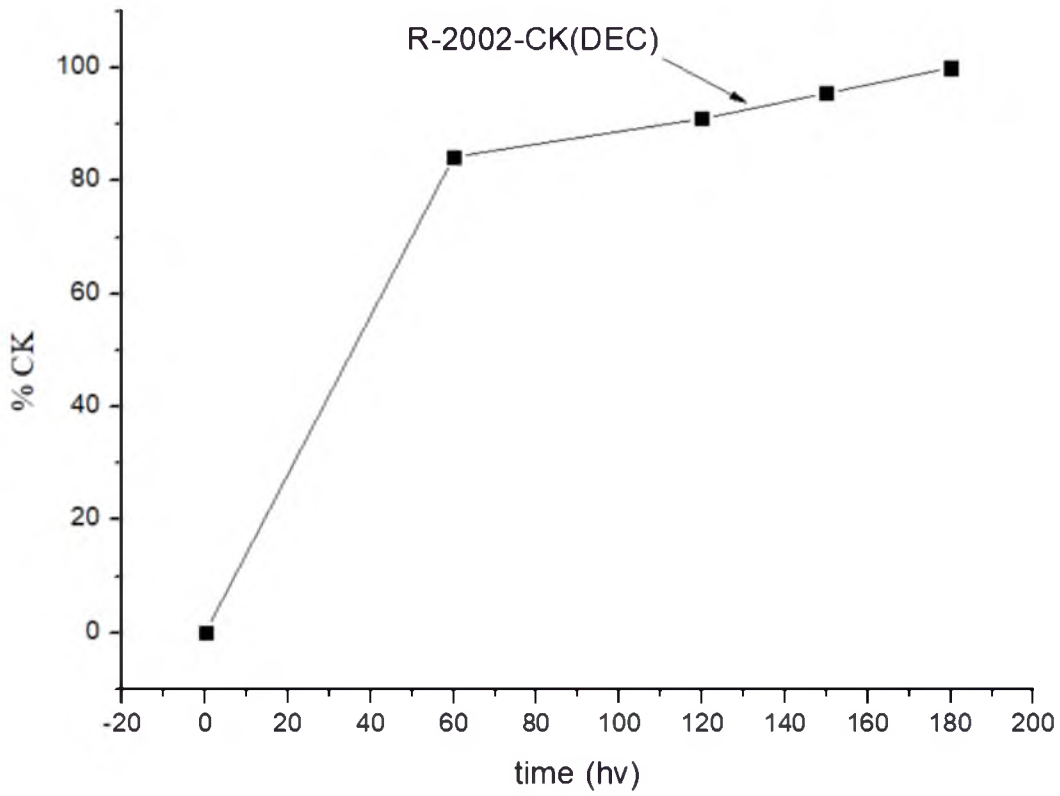


Рис. 3.16: Кінетика одержання R-2002-СК(DEC)

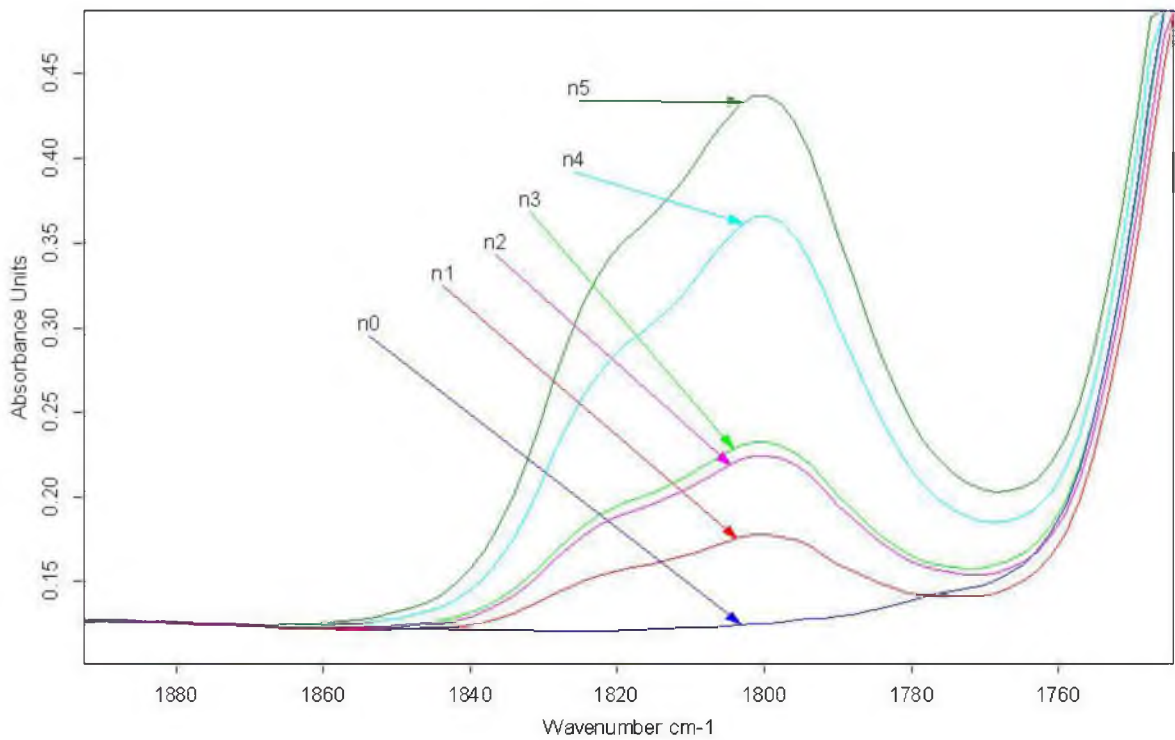


Рис. 3.17: Фрагмент ІЧ-спектрів R-2002-СК(DEC) на ділянці (1740-1900)см⁻¹

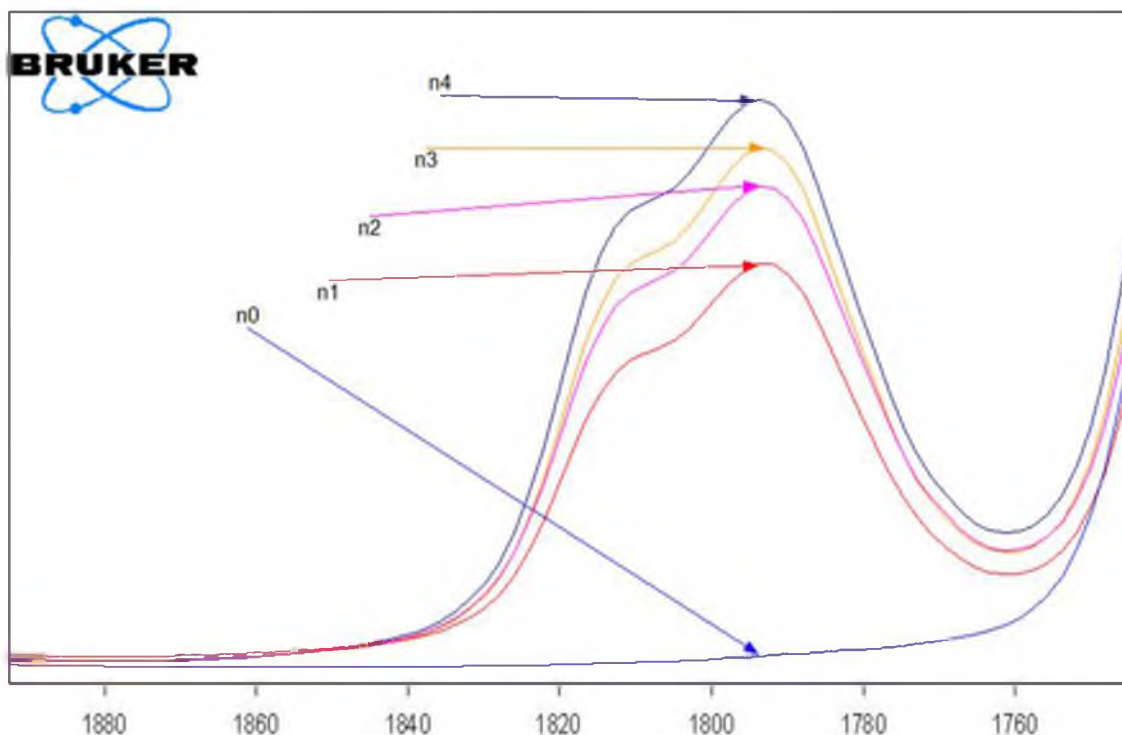


Рис. 3.18: Фрагмент ІЧ-спектрів R-2002-СК(DEC) на ділянці (1740-1900)см⁻¹

3.6. Аналіз ІЧ-спектрів для підтвердження структури синтезованих поліуретанів

За допомогою методу ІЧ-спектроскопії було підтверджено утворення уретанових груп при взаємодії одержаних циклокарбонатів з IFDA. В процесі взаємодії зникає смуга ($\approx 1800 \text{ см}^{-1}$) валентних коливань поглинань С=О зв'язків циклокарбонатної групи та з'являється нова смуга деформаційних коливань N-H зв'язків уретанової групи (1537 см^{-1}). Утворюються смуги, котрі відповідають коливанням зв'язків первинних N-H аміногрупи. Валентні коливання відображує смуга (3280 см^{-1}), а деформаційні – (1603 см^{-1}). З'являється широка смуга (3358 см^{-1}), яка включає в себе валентні коливання N-H зв'язків UR - аміногрупи та валентних коливань O-H зв'язків OH – груп. Утворилася нова смуга деформаційних коливань N-H зв'язків уретанової групи (1537 см^{-1}). Також спостерігаються зміни в області деформаційних коливань C-O-C зв'язків різних функціональних груп ($1000\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$).

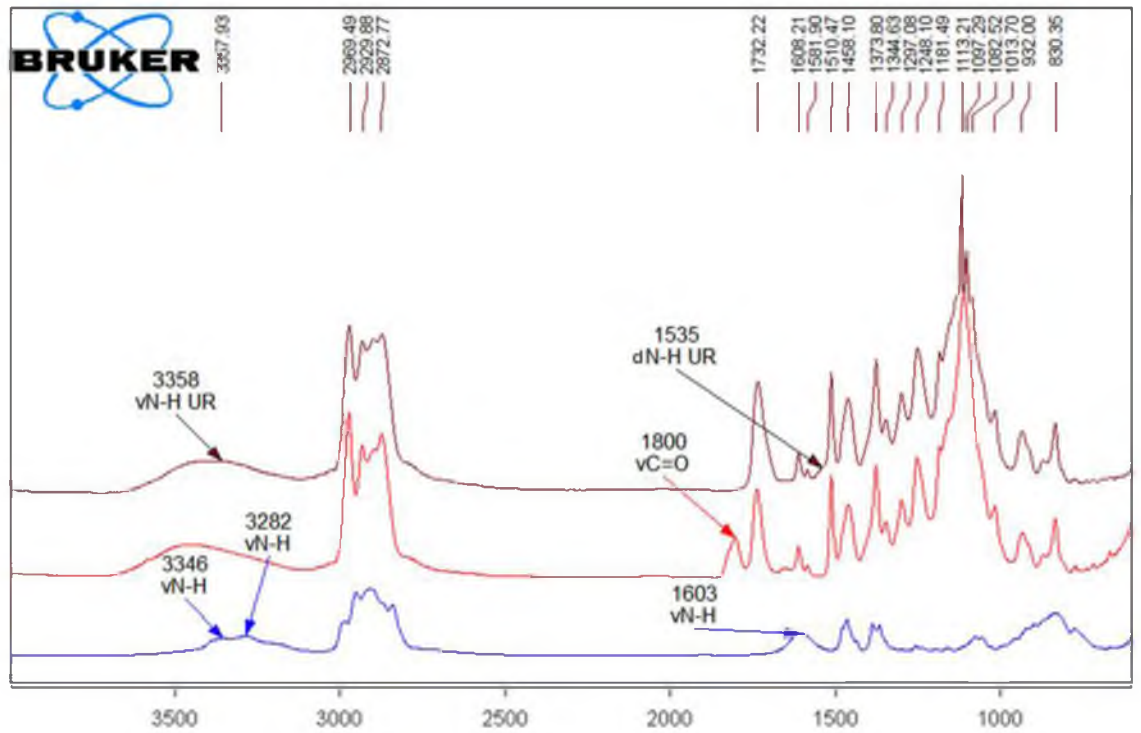


Рис.3.19.: ІЧ-спектри утворення НІПУ 1 – IFDA, 2 –R-2002-СК(DER), 3 – R-2002-UR(DER)

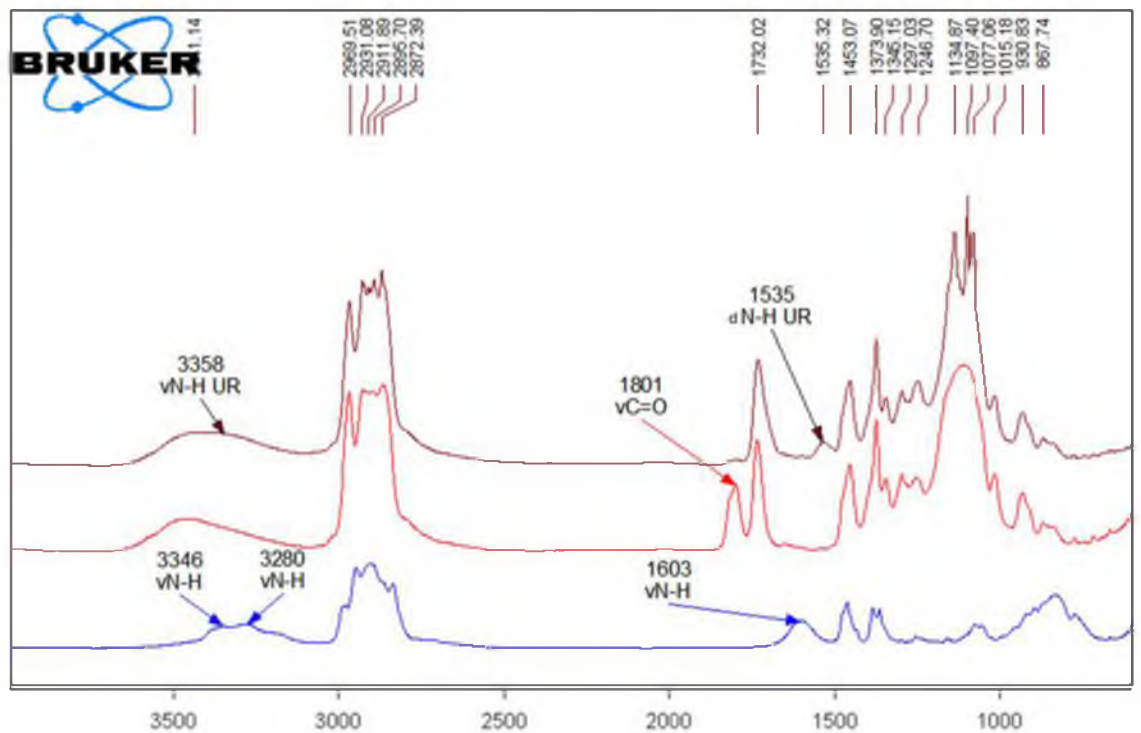


Рис. 3.20.: ІЧ-спектри утворення НІПУ 1 – IFDA, 2 –R-2002-СК(DEC), 3 – R-2002-UR(DEC)

3.7. Дослідження термічних властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК).

Було проведено дослідження теплофізичних характеристик одержаних блоккополімерів та одержаних на їх основі циклокарбонатів. Для цього використовували метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Дослідження проводили на калориметрі Q2000 („TA Instruments”, США). Вивчення релаксаційних переходів у одержаних БКП та синтезованих на їх основі циклокарбонатах показало, що всі вищезгадані зразки є аморфними однофазними олігомерами.

Температура склування в БКП та СК з ароматичним диепоксидним блоком на основі DER є вищою за аналогічні температури в БКП на СК з аліфатичним диепоксидом DEC. Можливо, це відбулося через більшу рихлість та наявність великого вільного об'єму у ароматичному блоці DER. Аналогічно, аліфатичний диепоксидний блок DEC має нижчу температуру склування через меншу густину та наявність водневих зв'язків.

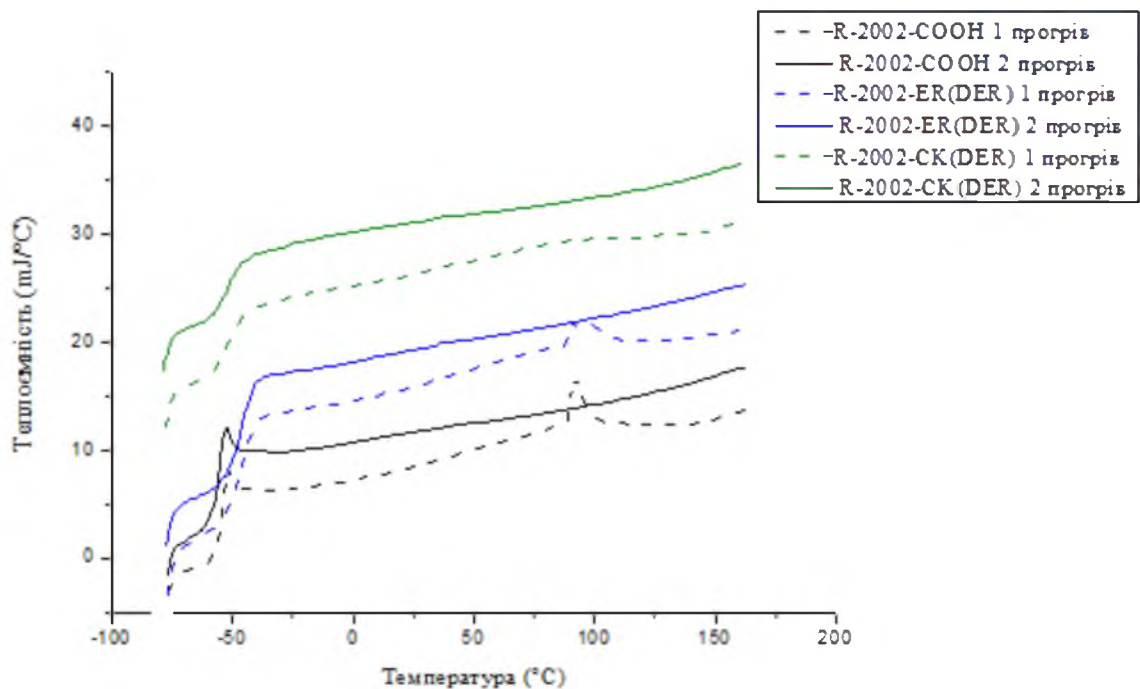


Рис. 3.21.: Температурні характеристики теплоємності синтезованих зразків з використанням DER

Температура склування у зразку БКП R-2002-ER(DER) є вищою за відповідну температуру в R-2002-COON. Можливо, це зумовлено наявністю жорсткого ароматичного діепоксидного блоку та достатньої кількості вільного об'єму. В циклокарбонаті R-2002-СК(DER) температура склування зростає за рахунок наявності водневих зв'язків та щільнішої структури.

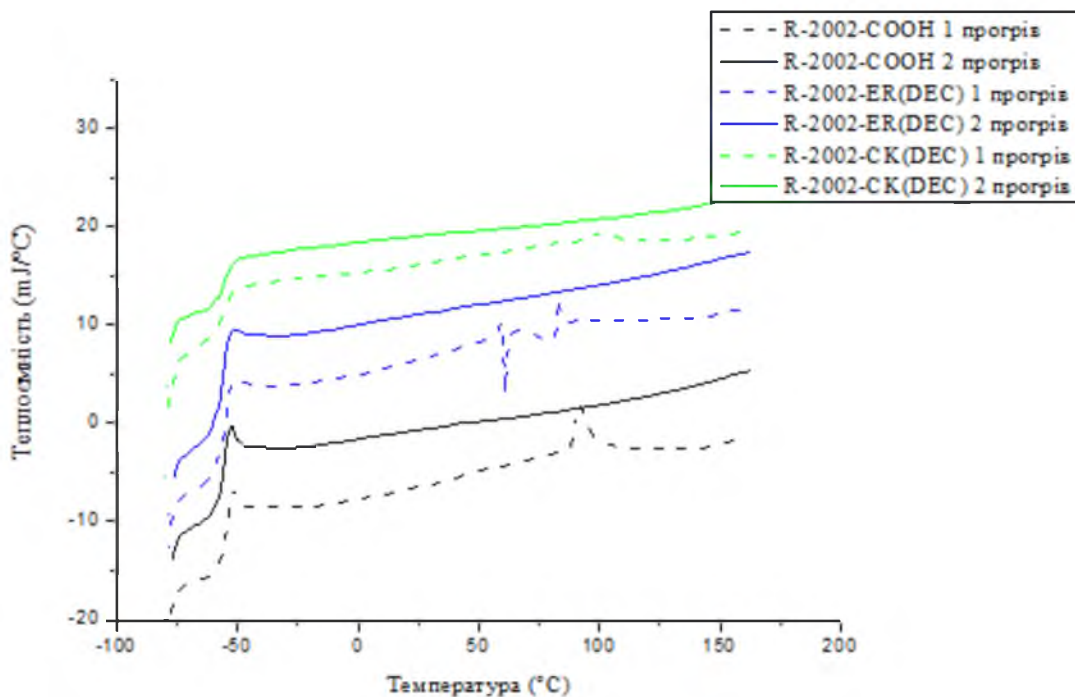


Рис. 3.22.: Температурні характеристики теплоємності синтезованих зразків з використанням DEC

Температура склування в R-2002-COON, БКП R-2002-ER(DEC) та R-2002-СК(DEC) майже не відрізняється. Можливо, це зумовлено більшою гнучкістю діепоксиду DEC порівняно з DER та однофазністю систем.

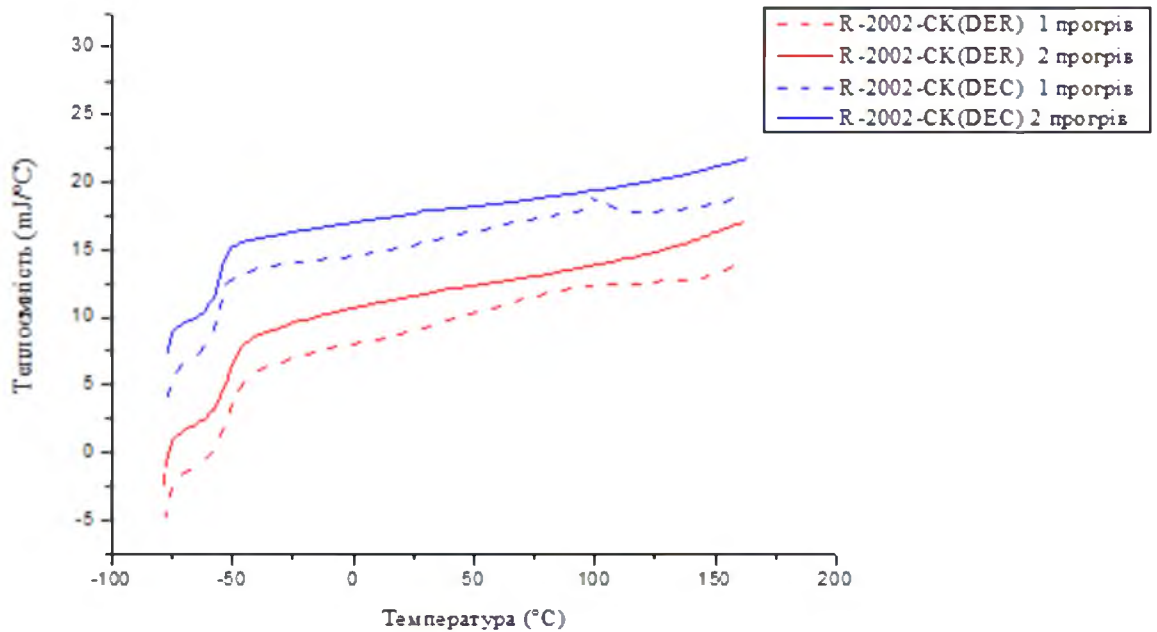


Рис. 3.23.: Температурні характеристики теплоємності синтезованих циклокарбонатів

У циклокарбонатах температура склування більша за температуру у відповідних БКП. Можливо, це відбувається через наявність водневих зв'язків та більш щільної структури.

Таблиця 3.1. Залежності температурних переходів зразків за результатами ДСК

№ п/п	Зразок полімера	Температура склування, 1 прогрів $T_{cl, 1}, ^\circ\text{C}$	Температура склування, 2 прогрів $T_{cl, 2}, ^\circ\text{C}$	Теплоємність, 1 прогрів $\Delta C_p,$ Дж/г $\cdot^\circ\text{C}$	Теплоємність, 2 прогрів $\Delta C_p,$ Дж/г $\cdot^\circ\text{C}$
1	R-2002-COOH	-53,65	-54,64	0,5437	0,4758
2	R-2002-ER(DER)	-46,03	-45,98	0,5445	0,5447
3	R-2002-CK(DER)	-51,74	-51,99	0,3843	0,3688
4	R-2002-ER(DEC)	-54,66	-55,14	0,5077	0,5142
5	R-2002-CK(DEC)	-55,27	-54,82	0,4262	0,4141

3.8. Дослідження термічних властивостей модифікованого поліоксипропіленгліколю, а також блоккополімерів та циклокарбонатів на його основі методом термогравіметричного аналізу (ТГА)

За допомогою методу термогравіметрії (ТГА) було досліджено термостабільність синтезованих речовин: R-2002-COOH, блоккополімерів R-2002-ER(DER) та R-2002-ER(DEC) та циклокарбонатів R-2002-CK(DER) R-2002-CK(DEC). Дослідження проводилося для встановлення залежності зміни маси від температури. Результати дослідження проілюстровано на рис. 3.17, 3.18, 3.19. Результати аналізу відображено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2. - Залежності температурних переходів зразків за результатами ТГА

Зразки	T_{max1} швидкості втрати маси, °C	Втрата маси при T_{max1} , %	T_{max2} швидкості втрати маси, °C	Втрата маси при T_{max2} , %	T_{max3} швидкості втрати маси, °C	Втрата маси при T_{max3} , %	Втрата маси за 600°C, %
R-2002-COOH	248,2	3,013					100
R-2002-ER(DER)	277	1,15	349	0,3204	540	0,1006	99,5
R-2002-CK(DER)	275	1,228	357	0,2795	534	0,1074	98,7
R-2002-ER(DEC)	263	2,195					99,6
R-2002-CK(DEC)	260	1,783					100

Для всіх кополімерів та для ЦК початок втрати мас, тобто початковий розклад молекул, і максимальне значення першої стадії приблизно однакові. Синтезовані зразки з аліфатичним диєпоксидним блоком (R-2002-ER(DEC) та R-2002-CK(DEC)), а також R-2002-COOH характеризуються однією стадією втрати ваги. В той же час синтезовані зразки з ароматичним диєпоксидним блоком (R-

2002-ER(DER) та R-2002-CK(DER)) характеризуються трьома стадіями втрати ваги. Можливо, це зумовлено наявністю певний домішок в DER.

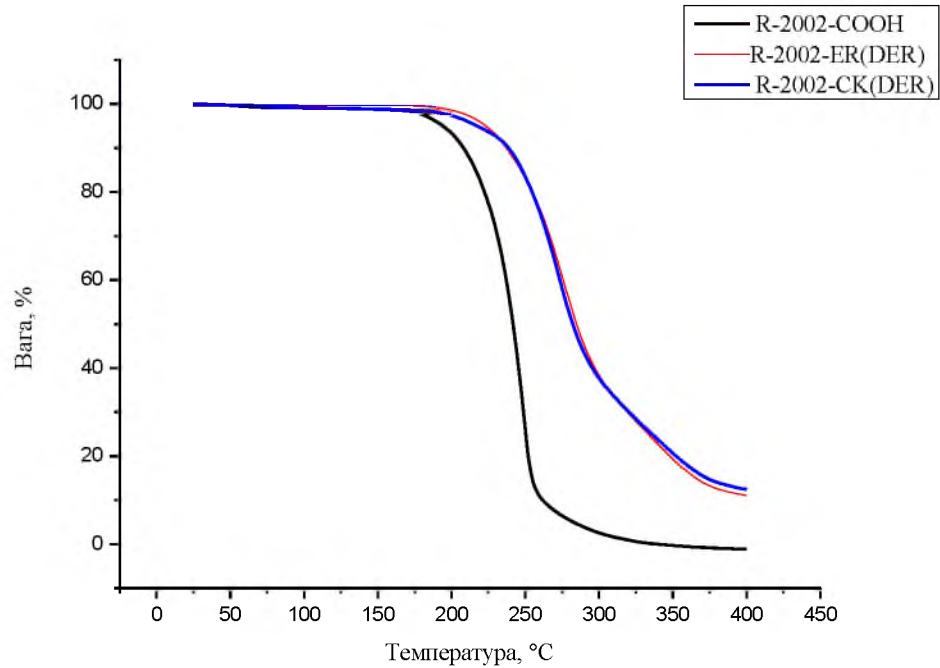


Рис. 3.24. Температурні залежності зміни маси синтезованих зразків з використанням DER

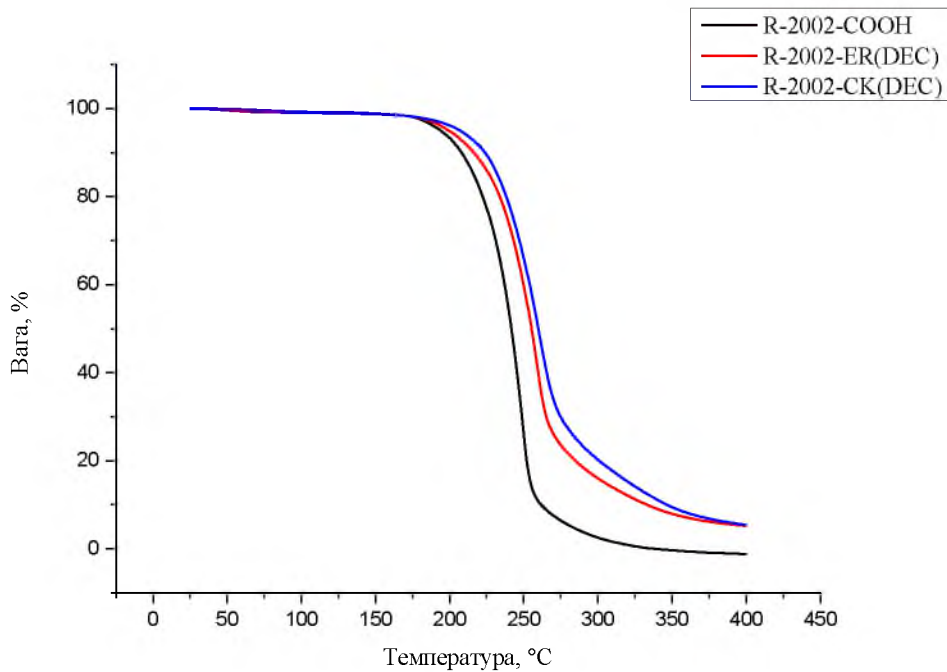


Рис. 3.25. Температурні залежності зміни маси синтезованих зразків з використанням DEC

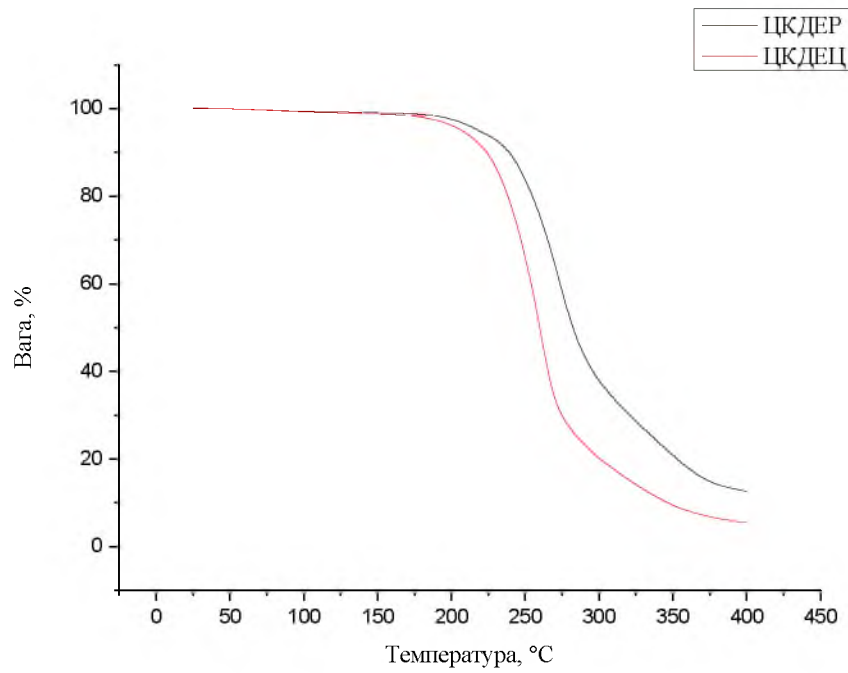


Рис. 3.26. Температурні залежності зміни маси синтезованих зразків циклокарбонатів

ВИСНОВКИ

1. Одержано етер-епоксидні блоккополімери на основі синтезованого поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами. Обидва блоккополімери є в'язкими жовтуватими речовинами.
2. Підтверджено методом потенціометричного титрування вміст карбоксильних груп у модифікованому поліоксипропіленгліколі та епоксидних груп у відповідних блоккополімерах.
3. Синтезовано на основі етер-епоксидних блоккополімерів циклокарбонати. Підтверджено методом потенціометричного титрування відсутність в їх структурі епоксидних груп, що свідчить про проходження реакції.
4. На основі одержаних циклокарбонатів було синтезовано неізоціанатні поліуретани, що є стабільнішими та безпечнішими за традиційні поліуретани. Отримані поліуретани тверді речовини жовтого кольору.
5. Досліджено та підтверджено методом ІЧ-спектроскопії наявність відповідних функціональних груп в кожній з одержаних в ході синтезу речовин:
 - поліоксипропіленгліколю з карбоксильними групами (R-2002-COOH);
 - етер-епоксидних блоккополімерів (R-2002-EG(DER)) та (R-2002-EG(DEC));
 - циклокарбонатів (R-2002-CK(DER)) та (R-2002-CK(DEC));
 - неізоціанатних поліуретанів ((R-2002-UR(DER)) та (R-2002-UR(DEC))).
6. Встановлено методом диференціальної сканувальної калориметрії, що одержані блоккополімери та циклокарбонати є аморфними однофазними матеріалами. Температура склуватості в БКП та СК з ароматичним диепоксидним блоком є вищою за аналогічні температури в БКП на СК з аліфатичним диепоксидом.
7. Встановлено методом термогравіметрії (ТГА), що синтезовані зразки з аліфатичним диепоксидним блоком (R-2002-EG(DEC) та R-2002-CK(DEC)), а також карбоксильований поліоксипропіленгліколь мають одну стадію втрати

ваги. Зразки з ароматичним диєпоксидним блоком мають 3 стадії втрати ваги. При цьому, всі блоккополімери та циклокарбонати є термостійкими та мають приблизно однакову температуру початку розкладу молекул (250-275 °C).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Benyahya, J.-P. Habas, R. Auvergne, V. Lapinte, S. Caillol, *Polym. Int.* 2012, 61, 1666. [206] G. Rokicki, P. G. Parzu
2. Mahdi, J.G. Medicinal potential of willow: A chemical perspective of aspirin discovery. *J. Saudi. Chem. Soc.* 2010, 14, 317--322. [CrossRef]
3. Postlind, H.; Danielson, A.; Lindgren, A.; Andersson, S.H. Tolterodine, a new muscarinic receptor antagonist, is metabolized
4. Liu Chao-Yan, et al, The Progress of the World's Plastics Industry in 2012-2013[J], *China Plastics Industry*, 2014,42(03):1-41+93.
5. *Technol.*, 2013, 7, 79. [2] Figovsky O., Leykin A. and Shapovalov L.: *Int. Sci. J. Alt. Energ. Ecology*, 2016, 03-04, 95.
6. Vredenburg, G.; den Braver-Sewradj, S.; van Vugt-Lussenburg, B.M.; Vermeulen, N.P.; Commandeur, J.N.; Vos, J.C. Activation of the anticancer drugs cyclophosphamide and ifosfamide by cytochrome P450 BM3 mutants. *Toxicol. Lett.* 2014, 232, 182--192. [CrossRef]
7. Perucca, E.; Gatti, G.; Cipolla, G.; Spina, E.; Barel, S.; Soback, S.; Gips, M.; Bialer, M. Inhibition of diazepam metabolism by fluvoxamine: A pharmacokinetic study in normal volunteers. *Clin. Pharmacol. Ther.* 1994, 56, 471--476. [CrossRef]
8. H. Blattmann, M. Fleischer, M. Baehr, R. Muelhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* 2014, 35, 1238.
9. C. N. D. Neumann, W. D. Bulach, M. Rehahn, R. Klein, *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 1373.
10. Malhorta, B.; Guan, Z.; Wood, N.; Gandelman, K. Pharmacokinetic profile of fesoterodine. *Int. J. Clin. Pharmacol. Ther.* 2008, 45, 556--563.
11. Dworakowska S., Cornille A., Bogdal D. et al.: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2015, 117, 1893.

12. Coccheri, S. Antiplatelet drugs: Do we need more options? *Drugs* 2010, 70, 887--908. [CrossRef] [PubMed]
13. A. R. Mahendran, G. Wuzella, N. Aust, U. Müller, J. Coat. Technol. Res. 2014, 11(3), 329--339.
14. D. V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, C. Alfos, H. Cramail, *Biomacromolecules* 2010, 11, 1202.
15. M. O. Sonnati, S. Amigoni, E. P. Taffin de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, F. Guittard, *Green Chem.* 2013, 15, 283
16. Ren W.Q. The synthesis and property investigation of PEEK[D], Thesis, Fudan University 2011
17. De Montellano, P.R.O. Hydrocarbon hydroxylation by cytochrome p450 enzymes. *Chem. Rev.* 2010, 110, 932. [CrossRef] [PubMed]
18. B. Nohra, L. Candy, J.-F. Blanco, Y. Raoul, Z. Mouloungui, *Green Chem.* 2013, 15, 1900
19. J. E. Taylor, S. D. Bull, J. M. J. Williams, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 2109.
20. Figovsky O., Potashnikov R., Leykin A. et al.: CA Pat. 9487662, Publ. Nov. 08, 2016.
21. C. D. Diakoumakos, D. L. Kotzev, US Pat. Appl. 2012/0149842 A1, 2012.
22. Stability of Free Radicals. Available online:
<http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch04/ch4-4-1.html>
(accessed on 18 March 2020).
23. M. Calle, G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2014, 52, 3017.
24. Zhang Yu, Thermodynamic simulation and experiment of 3D printing of bionic artificial bone with PEEK[D], Thesis, Jilin Univeristy, 2014.

25. B. Nohra, L. Candy, J.-F. Blanco, C. Guerin, Y. Raoul, Z. Mouloungui, *Macromolecules* 2013, 46, 3771.
26. Harrold, M. Agents Affecting the renin-angiotensin pathway and calcium blockers. In Foye's Principles of Medicinal Chemistry, 7th ed.; Lemke, T.L., Williams, D.A., Roche, V.F., Zito, S.W., Eds.; Wolters Kluwer and Lippincott Williams and Wilkins: London, UK, 2013; p. 763. ISBN 978-1-60913-345-0.
27. Löscher, W.; Rogawski, M.A. How theories evolved concerning the mechanism of action of barbiturates. *Epilepsia* 2012, 53, 12--25. [CrossRef]
28. Khojasteh, S.C.; Wong, H.; Hop, C.E.C.A. *Drug Metabolism and Pharmacokinetics Quick Guide*; Springer: New York, NY, USA, 2011; p. 171. ISBN 978-1-4419-5628-6.
29. Z.-X. Jianga, F.-L. Qing, *J. Fluorine Chem.* 2003, 123, 57
30. Blain M., Yau H., Jean-Gerard L. et al.: *Chem. Sus. Chem.*, 2016, 9, 2269.
31. Rokicki G., Parzuchowski P.G. and Mazurek M.: *Polym. Adv. Technol.*, 2015, 26, 707.
32. Yang Li-Jun, Wang Zhe, Wang Tao, Research and progress in modification of PEEK and its composite coatings[J], *China Plastics Industry*, 2017, 45(02):15-20.
33. Kharbanda, C.; Alam, S.M. Evolution of sulfonylureas in the treatment of diabetes mellitus. *Chem. Biol. Interface* 2013, 3, 230--252.
34. Y. He, H. Keul, M. Moeller, *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 1607.
35. S. M. Arce, A. A. Kolender, O. Varela, *Polym. Int.* 2010, 59, 1212
36. Cornille A., Michaud G., Simon F. et al.: *Eur. Polym. J.*, 2016, 84, 404.
37. J. J. Gao, H. Q. Li, Y. Zhang, *Chinese Chem. Lett.* 2007, 18, 149.
38. M. Blain, L. Jean-Gérard, R. Auvergne, D. Benazet, S. Caillol, B. Andrioletti, *Green Chem.* 2014, 16, 4286

39. J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Böhm, M. A. Subhani, T. E. Müller, W. Leitner, C. Gürtler, *Green Chem.* 2014, 16, 1865.
40. C. Hahn, H. Keul, M. Moeller, *Polym. Int.* 2012, 61, 1048.
41. Simons, H.; Simons, K.J. Histamine and H1-antihistamines: Celebrating a century of progress. *J. Allergy Clin. Immunol.* 2011, 128, 1139--1150.
[CrossRef] [PubMed]
42. Im J S, Lee S K, In S J, et al. Improved flame retardant properties of epoxy resin by fluorinated MMT/MWCNT additives[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2010, 89(2): 225-232.
43. Moniri, N.H. Sedative hypnotics. In *Foye's Principles of Medicinal Chemistry*, 7th ed.; Lemke, T., Williams, D.A., Roche, V.F., Zito, S.W., Eds.; Wolters Kluwer and Lippincott Williams and Wilkins: London, UK, 2013; p. 491. ISBN 978-1-60913-345-0.
44. Blattmann H., Lauth M. and Mulhaupt R.: *Macromol. Mater. Eng.*, 2016, 301, 944
45. Dolci E., Michaud G., Simon F. et al.: *Polym. Chem.*, 2015, 6, 7851.
46. Masters, A.R.; Gufford, B.T.; Lu Jessica, B.L.; Metzger, I.F.; Jones, D.R.; Desta, Z. Chiral plasma pharmacokinetics and urinary excretion of bupropion and metabolites in healthy volunteers. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 2016, 358, 230--238. [CrossRef]
47. O. Kreye, H. Mutlu, M. A. R. Meier, *Green Chem.* 2013, 15, 1431.
48. Evans, A.M. Comparative pharmacology of S-(+)-Ibuprofen and (RS)-Ibuprofen. *Clin. Rheumatol.* 2001, 20, 9--14. [CrossRef]
49. Y. Huang, L. Pang, H. Wang, R. Zhong, Z. Zeng, J. Yang, *Prog. Org. Coat.* 2013, 76, 654.
50. P. Deepa, M. Jayakannan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008, 46, 2445.

51. T. Yu, R. G. Weiss, *Green Chem.* 2012, 14, 209.
52. Pajouhesh, H.; George, R.; Lenz, D.R. Medicinal chemical properties of successful central nervous system drugs. *NeuroRx* 2005, 2, 541--553.
[CrossRef]
53. Kasprzyk-Horder, B. Pharmacologically active compounds in the environment and their chirality. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 4466--4503. [CrossRef]
[PubMed]
54. D. Tang, D.-J. Mulder, B. A. J. Noordover, C. E. Koning, *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 1379.
55. Audeef, A. *Absorption and Drug Development: Solubility, Permeability and Charge State*; John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003; p. 62. ISBN 0-471-42365-1
56. Z.-Z. Yang, Y.-N. Zhao, L.-N. He, J. Gao, Z.-S. Yin, *Green Chem.* 2012, 14, 1168.
57. Blattmann H. and Mulhaupt R.: *Green Chem.*, 2016, 18, 2406.
58. B. Ochiai, T. Utsuno, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2013, 51, 525.
59. H.-Y. Chen, W.-C. Pan, C.-H. Lin, C.-Y. Huang, S. A. Dai, *J. Polym. Res.* 2012, 19, 9754
60. Richard H. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96:12-22.
61. Blattmann H. and Mulhaupt R.: *Macromolecules*, 2016, 49, 742.
62. F. Shi, Y. Deng, T. Sima, J. Peng, Y. Gu, B. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3257.
63. M. Baehr, R. Muelhaupt, *Green Chem.* 2012, 14, 483.

64. Alamo, C.; Lopez-Mufioz, F. The pharmacological role and clinical applications of antipsychotics' active metabolites: Paliperidone versus risperidone. *Clin. Exptl. Pharmacol.* 2013, 3, 117--128.