

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПОЛИГИДРОКСОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА НА ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Сеничев В.Ю., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Стрельников В.Н., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Кубасов А.С., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
Попович С.З., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
Симоненко Н.П., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
Перепада М.В., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Ерышканов С.В., *АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Пермь*
Институт технической химии УрО РАН, Пермь
Макарова М.А., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Погорельцев Э.В., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Жижин К.Ю., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
Кузнецов Н.Т., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

В статье представлены данные по термоокислительному старению образцов литьевых полиуретановых эластомеров на основе сложных олигоэфиров с новыми борсодержащими термостабилизаторами на базе клозо-додекаборатного аниона в диапазоне температур от 90 до 120 °С, в том числе показатели прочности на разрыв и условного модуля. Представлены методики синтеза безводных тетрабутиламмониевых солей ди-, три- и полигидроксизамещенных производных клозо-додекаборатного аниона. Анализ изменения прочности эластомеров в процессе старения в условиях атмосферы позволил оценить соответствующие закономерности изменения структуры исследованных материалов в зависимости от используемой добавки. Доказано, что наибольшей эффективностью в качестве термостабилизатора обладает 1,7-дигидрокси-клозо-додекаборат тетрабутиламмония. Использование стандартных методик для численной оценки изменения при старении прочности позволило получить расчетные значения срока службы исследованных материалов в диапазоне температур до 90 °С.

Ключевые слова: полиуретан, эластомеры, ускоренное тепловое старение, физико-механические свойства, производные клозо-додекаборатного аниона

Введение

С момента начала использования полиуретанов в промышленности проблема повышения их термостойкости неизменно привлекает внимание исследователей. Опытным путем было установлено, что верхним пределом их долговременной эксплуатации является порог 80–90 °С, что существенно ниже аналогичного показателя для карбоцепных каучуков. На термостойкость полиуретанов в первую очередь влияет химическое строение их полимерных цепей, использование тех или иных стабилизаторов, а также структурные особенности: плотность химической сетки, наличие жесткой фазы и наполнителей [1-6]. Детальный анализ механизмов термоокислительной деструкции полиуретанов показывает, что ключевую роль в деградации материала играют процессы разрыва уретановых и сложноэфирных связей, что делает актуальным поиск эффективных методов их стабилизации [2].

Наиболее широко исследовано влияние на термостойкость полиуретанов таких факторов, как термостабильность различных характерных групп и связей: простых и сложных эфирных связей, уретановых и мочевиновых групп, двойных связей и т.д. Было установлено, например, что полиуретаны на основе сложных полиэфиров обладают несколько более высокой устойчивостью к окислению при повышенных температурах, а мочевиновая группа более предпочтительна для формирования термостойких полимерных цепей по сравнению с уретановой. Однако, несмотря на все достижения данных работ, существенного улучшения термостойкости в указанном направлении добиться не удалось [7-10].

Более серьезные успехи были достигнуты при использовании различного рода стабилизаторов химической стойкости, способных, например, купировать последствия разрыва полимерных цепей под действием окисления и температуры. Наибольшее распространение получили стабилизаторы аминного типа. Тем не менее, в ряде случаев положительное действие на термостойкость полиуретанов было установлено также у других соединений, в том числе карборанов, фосфор- и борсодержащих соединений [11–13].

В последние десятилетия активно развивается направление по введению в полимерные матрицы объемных борсодержащих кластеров, таких как карбораны и *клозо*-декаборатные анионы, с целью придания материалам улучшенных эксплуатационных характеристик. Интерес к этим соединениям обусловлен их уникальной трехмерной электронодефицитной структурой, высокой термической и химической стабильностью, а также высоким содержанием атомов бора [14–16]. В работах [14-15] подчеркивается, что включение бор-кластеров в полимерные каркасы не только улучшает химическую и термическую стабильность традиционных полимеров, но и наделяет их такими специфическими свойствами, как фотолюминесценция, способность к нейтрон-захватной терапии и др.

Перспективность карборанов для повышения термостойкости полимеров была убедительно продемонстрирована в работах по созданию полимерных систем различной природы. В работе [16] подробно рассмотрены стратегии синтеза карборансодержащих полимеров и их применение, в том числе в качестве материалов, работающих в экстремальных условиях. Российские исследователи внесли существенный вклад в развитие этого направления. В работах Васнева и Марковой [17] детально исследованы поликарборансилоксаны – материалы, сочетающие термическую стойкость до 500 °С с отличной огнестойкостью; описаны клеевые композиции, способные работать при 600 °С, и покрытия для проводов. В обзоре [18] авторы подводят итог ранним исследованиям в области полимеризации непредельных производных карборанов, закладывая основу для современного понимания процессов.

Применительно к полиуретановым системам, в работах Петровой и Исаева [19, 20] было показано, что введение карборановых групп в полиуретановые клеи коренным образом меняет механизм их термодеструкции. В то время как обычные полиуретановые системы при нагревании до 600 °С теряют до 80% массы, карборансодержащие аналоги теряют всего 20%, что свидетельствует о формировании более стабильной структуры. Было установлено, что в области температур 250–500 °С как на воздухе, так и в инертной среде происходит структурирование с участием карборановых фрагментов, приводящее к образованию новых энергетически прочных межмолекулярных связей [19]. При этом изомерия карборана также играет существенную роль: композиции с *m*-карбораном

демонстрируют более высокую стабильность клеевых соединений при повышенных температурах [20]. Также были описаны полиуретановые клеи на основе 1,2-бис(гидроксиметил)карборана, сохраняющие работоспособность в интервале от -150 до 200 °С, причем некоторые композиции стабильны до 300 °С [21]. Исследования сегментированных полиуретанов с карборановыми фрагментами [22] показали, что введение карборана (5–10 мас.%) позволяет достичь прочности до 20 МПа, при этом материал остается стабильным выше 300 °С.

Новым этапом в развитии этого направления стало использование *клозо*-додекаборатных анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В отличие от нейтральных карборанов, эти кластеры несут отрицательный заряд и могут быть полностью функционализированы, например, гидроксильными группами. В работе [23] было показано, что пергидроксилированный кластер $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ может выступать в роли неорганического полиола – высокофункционального сшивающего агента для получения полиуретанов. Полученные материалы продемонстрировали значительно более высокую термическую стабильность по сравнению с аналогами на традиционных углеродных полиолах: разложение уретановых групп наблюдалось лишь при 330 °С, что существенно выше обычного диапазона 120–250 °С [23].

Расширение областей применения *клозо*-додекаборатных анионов не ограничивается полиуретанами. В работе [24] исследованы полимерные аналоги ионных жидкостей на основе *клозо*-додекаборатного аниона, что демонстрирует универсальность этого класса соединений для создания различных полимерных архитектур. В работе [25] показана возможность создания богатых бором гидрогелей на основе коассамбляции катионных триблок-сополимеров и *клозо*-додекабората, что иллюстрирует потенциал нековалентных подходов к формированию борсодержащих материалов.

Таким образом, накопленные к настоящему времени данные свидетельствуют, что введение карборанов и *клозо*-додекаборатов в полимерные системы, включая полиуретановые, является эффективной стратегией повышения их термоокислительной стабильности. Однако большинство исследований касается либо высоких температур (>250 °С), либо специфических свойств (пористость, ионная проводимость). Данные же о влиянии этих соединений на долговременную стойкость полиуретанов в условиях мягкого термического старения (до 120 °С), наиболее актуального для оценки реального срока службы материалов, в литературе практически отсутствуют. Это определяет актуальность настоящего исследования.

Целью настоящей работы являлось проведение ускоренного термоокислительного старения полиуретановых эластомеров на основе сложных полиэфиров с использованием вновь синтезированных борсодержащих соединений – тетрабутиламмониевых солей полигидроксозамещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона и определение эффективности их действия на процесс старения полиуретанов в диапазоне температур от 90 до 120 °С в условиях воздействия кислородной атмосферы.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре ИнфраЛИОМ ФТ-08 (Люмекс, Россия) в области 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде спрессованных таблеток исследуемого соединения с KBr.

Спектры ЯМР ^{11}B растворов исследуемых веществ в MeCN регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Quantum-I-Plus AS400 (Q.One, Китай) на частоте 128.29 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трехфтористого бора.

Термическое поведение солей *клозо*-боратных анионов изучали с помощью синхронного термического анализа (ТГА/ДСК) в токе аргона (250 мл/мин) с использованием термоанализатора SDT Q-600 (TA Instruments, США). Нагрев от 25 до 170 °С проводили в Al_2O_3 -микротиглях со скоростью 5°/мин, после чего выдерживали образцы при 170 °С в течение 30 минут.

Физико-механические свойства образцов определяли при растяжении образцов на испытательной машине INSTRON 3365 с использованием образцов типа IV в соответствии с ГОСТ 270-75. Определяли прочность при растяжении (σ , МПа), условный модуль или напряжение при относительной деформации 100% (E_{100} , МПа), относительную деформацию при разрыве (ϵ , %) и относительную остаточную деформацию после разрыва. Температура испытания образцов была выбрана 25 °С (для предварительного этапа оптимизации содержания стабилизатора) и 90 °С на основном этапе оценки термостабильности.

Синтез тетрабутиламмоний 1,7-дигидроксо-клозо-додекабората(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$

Навеску $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ массой 5 г (22,7 ммоль) растворяли в 220 мл дистиллированной воды. Осторожно добавили 150 мл 96% серной кислоты с охлаждением колбы на ледяной бане. Раствор нагревали при 92 °С в течение 90 мин. Полученный раствор медленно при перемешивании добавляли к суспензии 300 г CaCO_3 в 500 мл воды. После нейтрализации суспензии CaSO_4 удалили фильтрованием. Объем фильтрата упарили до ~100 мл, после чего повторно отфильтровали и добавили 14,0 г (45,4 ммоль) бромид тетрабутиламмония. Растворитель отгоняли и сушили осадок на глубоком вакууме. Затем растворяли целевой продукт в ацетоне, осадок удалили фильтрованием и отгоняли растворитель, после чего сушили до постоянной массы на глубоком вакууме. Выход $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$ составил 12,94 г (20,5 ммоль, 90%).

Спектр ЯМР ^{11}B (MeCN): 4.3 (с, В1, В7); -15.2 (д, В2, В3); -17.3 (д, В4, В6, В8, В11); -19.9 (д, В9, В10); -23.7 (д, В5, В12). ИК-спектр (cm^{-1}): 3655, 3642 (ν O–H); 2488, 2457 (ν B–H).

Синтез тетрабутиламмоний 1,7,9-тригидроксо-клозо-додекабората(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7,9\text{-B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3]$

Навеску $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ массой 5 г (22,7 ммоль) растворяли в 220 мл дистиллированной воды. Осторожно добавили 150 мл 96% серной кислоты с охлаждением колбы на ледяной бане. Раствор нагревали при 115 °С в течение 8 часов. Затем выделяли аналогично соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$ Выход $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7,9\text{-B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3]$ составил 11,9 г (18,4 ммоль, 81%). ЯМР ^{11}B (MeCN): 0.6 (с, В1, В7, В9); -18.2 (д, В3, В4, В8); -21.2 (д, В6, В10, В11); -24.9 (д, В2, В5, В12). ИК-спектр (cm^{-1}): 3461 (уширенная, ν O–H); 2481 (ν B–H).

Синтез тетрабутиламмонийполигидроксо-клозо-додекабората(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}(\text{OH})_x$, $x=3\div 7$

Навеску $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ массой 5 г (8,3 ммоль) растворяли в 40 мл метанола и

приливали 20 мл перекиси водорода (30%), и кипятили в течение 12 часов. Затем раствор отфильтровывали через мелкодисперсный порошок оксида марганца (IV). Растворитель отгоняли и сушили осадок в эксикаторе. По данным ЯМР спектроскопии наблюдалась смесь большого числа изомеров ди-гептагидроксо-замещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона. Выход 5,6 г смеси изомеров $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}(\text{OH})_x$, $x=3\div 7$.

Рабочие обозначения синтезированных борсодержащих стабилизаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Обозначения борсодержащих соединений, использованных для термостабилизации полиуретановых эластомеров

Индекс	Название	Химическая формула	Молекулярная масса
У-2	1,7-дигидроксо- <i>клозо</i> -додекаборат тетрабутиламмония	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2$	316
У-3	1,7,9-тригидроксо- <i>клозо</i> -додекаборат тетрабутиламмония	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3$	332
У-5	гексагидрокси- <i>клозо</i> -додекаборат тетрабутиламмония	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}(\text{OH})_x$, $x=3\div 7$	364

Синтез полиуретановых образцов

Описанные выше соединения вводились в заданных количествах в полиуретановые композиции серии СКУ-ДЛ для оценки влияния на их термостабильность. Основные исходные компоненты для синтеза образцов данной серии – 2,4-толуилنديизоцианат (ТДИ); олигоэфир П-6 (полиэтиленгликоль адипат) с молекулярной массой $1954 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; олигоэфир ПДА-800 (полидиэтиленгликольадипат) с молекулярной массой $800 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; 4,4'-метилден-бис-(о-хлоранилин) (МОСА).

Синтез серии образцов эластомеров СКУ-ДЛ выполнялся по двухстадийной методике с предварительным изготовлением изоцианатсодержащего форполимера СКУ-7Л на основе ТДИ и олигоэфира П-6 при последующем отверждении смесью ПДА-800 и МОСА. Предварительно олигоэфиры сушили 6-8 ч при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ при перемешивании и остаточном давлении не выше 7 мм рт. ст. При синтезе форполимера СКУ-7Л мольное соотношение между олигоэфиром П-6 и ТДИ составляло 1:2.06. Олигоэфир предварительно расплавляли при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$, вводили навеску ТДИ и начинали перемешивать в условно-герметичном смесителе при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 мин, после чего температуру поднимали до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжали перемешивать еще 5 ч. После анализа содержания свободных NCO-групп форполимер использовался для реакции с отверждающими смесями, содержащими МОСА, олигоэфир ПДА-800 и борсодержащий стабилизатор. Отверждающие смеси готовили при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2-3 ч при перемешивании и остаточном давлении не выше 7 мм рт. ст. Все борсодержащие соединения вводили в состав отверждающих смесей в виде раствора в ацетоне, который удалялся в ходе вакуумирования. Смешение навесок форполимера и отверждающих смесей проводили в лабораторном смесителе при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5-6 мин при перемешивании и остаточном давлении не выше 7 мм рт. ст. После смешения готовые композиции выливались в разогретые металлические

формы щелевого типа для отверждения (2 суток при 90 °С). Отвержденные пластины после извлечения из форм подвергали дополнительному термостатированию в течение 1 суток при 120 °С. Такая термообработка позволяет купировать эффект дополнительного подшивания образцов за счет реакции остаточных свободных изоцианатных групп с влагой воздуха.

Мольные соотношения между компонентами исходного состава СКУ-ДЛ без стабилизаторов составляли: СКУ-7Л – 1.03 моль, МОСА – 0.8 моль, ПДА-800 – 0.2 моль. Поскольку использованные борсодержащие соединения имели в своем составе гидроксильные группы, при расчете композиций количество вводимого в композицию изоцианатсодержащего форполимера было увеличено в соответствии с принятым избытком изоцианатных групп, равным 1.03 ($\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$).

После последней термообработки из пластин вырубали образцы в виде лопаток и помещали на плановое термостатирование на заданный временной промежуток. Методика проведения ускоренных тепловых испытаний соответствовала ГОСТ 9.707–81. В качестве основного характерного показателя, по которому проводилась сравнительная оценка стойкости материалов, была выбрана прочность при простом растяжении. В ходе работ были выбраны температуры термостатирования от 90 °С до 120 °С (с шагом в 10 °С) и срок проведения испытаний от 16 до 70 суток.

Обсуждение результатов

Термические свойства синтезированных соединений

Предварительно была проведена оценка термостабильности синтезированных соединений. Из результатов термического анализа образца Y-2 видно (Рис. 1а), что при его нагревании имеет место 3 эндотермических эффекта с максимумами около 63.4, 93.5 и 116.5 °С при практически неизменной массе в данном температурном диапазоне. Указанные тепловые эффекты могут быть связаны с фазовыми превращениями или плавлением материала.

Образец Y-3 характеризуется подобным термическим поведением, но на кривой ДСК практически отсутствует низкотемпературный эндоэффект, второй на 0.3 °С смещается в высокотемпературную область, а третий – на 0.8 °С в низкотемпературную (Рис. 1б). На кривой ДСК смеси изомеров (образец Y-5, Рис. 1в) в низкотемпературной области не наблюдается эндоэффектов в диапазоне до 140 °С. Дальнейшее нагревание солей позволило установить, что температура начала разложения Y-2, Y-3 и Y-5 лежит в диапазоне 140-150 °С, что можно связать с началом разложения тетрабутиламмониевого катиона.

В целом полученные результаты показали стабильность изученных соединений в диапазоне температур 90-120 °С, который был выбран для изучения термостабильности полиуретановых эластомеров.

Изменение механического поведения полиуретановых эластомеров в условиях термостарения

Типичные графики зависимости напряжения от относительной деформации для исследованных эластомеров, испытанных при повышенных температурах, приведены на рисунках 2 и 3.

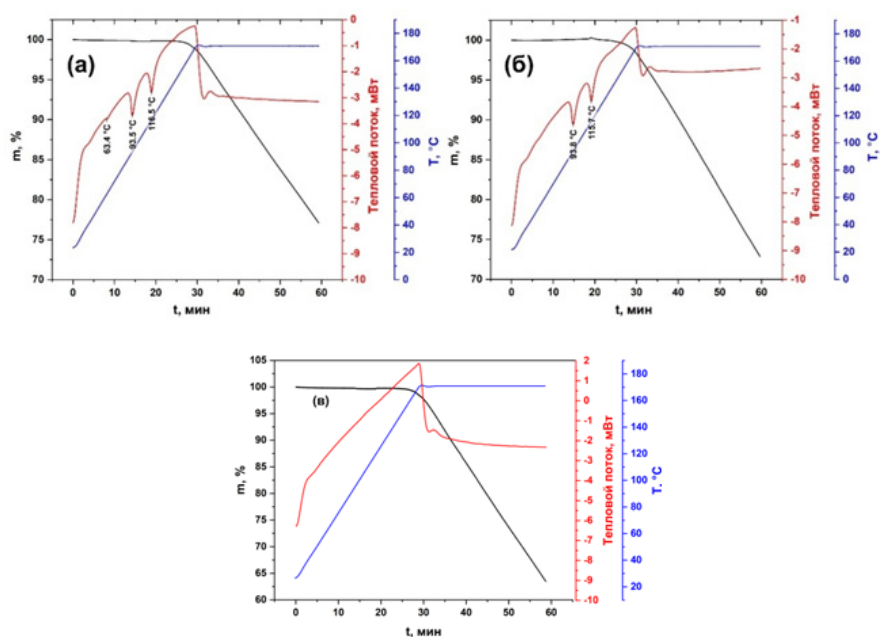


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа соединений Y-2 (а) Y-3 (б) и Y-5(в)

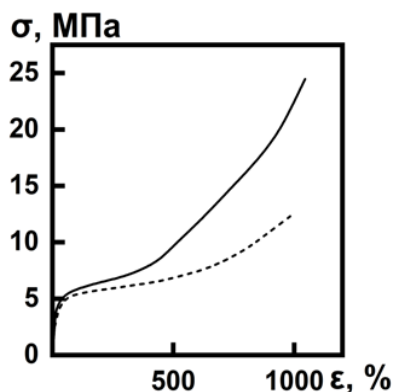


Рис. 2. Зависимость напряжения от относительной деформации образцов серии SKU-DL BU-0 при 90 °С. Сплошная линия соответствует несостаренным образцам, пунктир – образцам после старения 12 суток при 120 °С

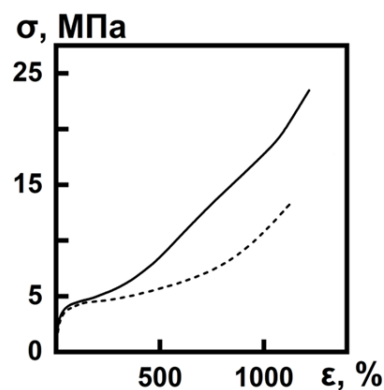


Рис. 3. Зависимость напряжения от относительной деформации образцов серии SKU-DL BU-2 при 90 °С. Обозначения линий соответствуют Рис. 2

Как видно из представленных графиков, зависимость $\sigma = f(\epsilon)$ имела вид, характерный для многих полиуретанов, проявляющих склонность к определенному упорядочиванию при растяжении (наличие второго перегиба на графике, показывающего увеличение тангенса угла наклона касательной к кривой). Старение образцов вызвало последовательное снижение условного модуля, однако уровень величины относительной деформации при разрыве (900-1200%) при старении не показывал ярко выраженных тенденций к изменению.

Также необходимо отметить, что старение вызывало небольшое увеличение остаточных деформаций после разрыва (с 8-10% до 12-17%). Таким образом, при старении исследованной серии образцов имела место небольшая деградация сетки

поперечных связей. Как будет показано ниже, на это также указывали данные, полученные при набухании образцов в тетрагидрофуране.

Оценка оптимального содержания стабилизаторов в исследованных эластомерах

Предварительно было рассмотрено влияние количества вводимого стабилизатора на скорость изменения уровня физико-механических характеристик эластомеров при старении. В качестве основного стабилизатора был использован 1,7-дигидроксо-клозо-додекаборат тетрабутиламмония (Y-2), поскольку на передовых образцах его действие на процесс старения было наиболее эффективным. Образцы составов с разным содержанием Y-2 (серия Y-2A) выдерживались до 12 суток при 120 °С, в процессе выдержки часть образцов снималась с термостатирования и подвергалась испытаниям на определение физико-механических характеристик при 25 °С. Полученные результаты представлены на рисунках 4, 5.

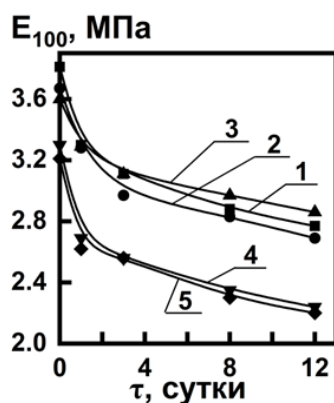


Рис. 4. Зависимость условного модуля образцов серии Y-2A при 25 °С от времени выдержки при 120 °С. 1 – образец без стабилизатора, 2 – 0.2% стабилизатора, 3 – 0.5%, 4 – 1%, 5 – 1.5% соответственно

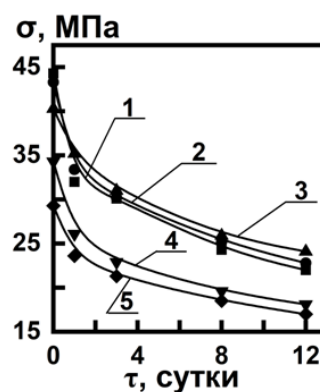


Рис. 5. Зависимость прочности образцов серии Y-2A при 25 °С от времени выдержки при 120 °С. 1 – образец без стабилизатора, 2 – 0.2% стабилизатора, 3 – 0.5%, 4 – 1%, 5 – 1.5% соответственно

Можно сделать вывод, что при введении борсодержащих соединений в состав полиуретановых композиций имеет место эффект некоторого снижения условного модуля, что также сказывается и на прочности материала. Однако, по мере прохождения процесса старения, негативное действие этого эффекта компенсируется в той или иной степени замедлением процесса снижения прочности. Как видно из графиков, на конечной стадии периода старения наибольшие показатели прочности были отмечены для образцов, содержащих 0.5% 1,7-дигидроксо-клозо-додекабората тетрабутиламмония.

В сокращенном варианте (только при оценке снижения прочности и модуля при старении 12 суток) аналогичные эксперименты были проведены и для составов со стабилизаторами Y-3 и Y-5. Полученные данные для прочности образцов, выдержанных 12 суток при 120 °С, подтвердили оптимальность содержания стабилизатора на уровне 0.5% и для указанных борсодержащих веществ. Так для образцов, содержащих 0.5% стабилизатора Y-3, достигнута величина остаточной прочности 23.1 МПа, а для образцов, содержащих 0.5% стабилизатора Y-5, 22.5 МПа, что стало наивысшим показателем для исследованных серий образцов.

В таблице 2 приведены величины равновесного набухания в тетрагидрофуране образцов до и после старения (12 суток при 120 °С). Как видно из представленных данных, старение вызвало у исследованных эластомеров небольшую деградацию пространственной сетки, обуславливающую повышение степени набухания.

Таблица 2

Равновесное набухание образцов эластомеров в тетрагидрофуране

Равновесное набухание Q, мас. %	ВУ-0	ВУ-2	ВУ-3	ВУ-5
до старения	261	225	226	270
после старения	290	277	268	293

Оценка сроков службы полимерных материалов

Для численной оценки процессов старения исследованных материалов был выбран показатель прочности при растяжении.

Исследование сохраняемости прочности при растяжении (σ) полимерных материалов выполнено методом ускоренного теплового старения при температурах 90 °С, 100 °С, 110 °С и 120 °С в течение 75, 50, 40 и 12 суток соответственно, согласно ГОСТ 9.707-81.

Для исследования выбраны образцы с разными стабилизаторами при содержании стабилизатора 0.5%. Образец ВУ-2 содержал стабилизатор У-2, ВУ-3 – стабилизатор У-3, ВУ-5 – стабилизатор У-5, образец ВУ-0 не содержал стабилизаторов.

Результаты определения прочности полимерных материалов в процессе ускоренного теплового старения представлены на рисунке 6.

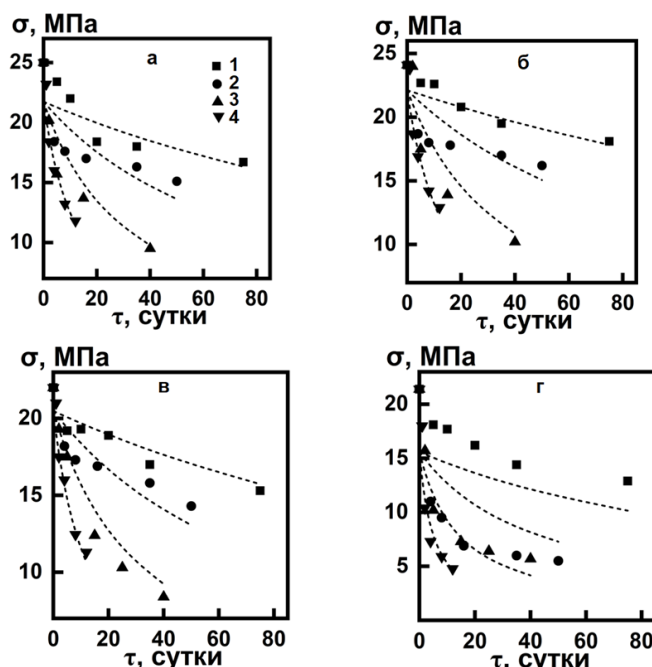


Рис. 6. Изменение прочности образцов ВУ-0 (а), ВУ-2 (б), ВУ-3(в) и ВУ-5(г) серий в процессе ускоренного теплового старения. Точки соответствуют экспериментальным данным для образцов, состаренных при 90 °С (1), 100 °С (2), 110 °С (3) и 120 °С (4). Пунктир соответствует прогнозируемому изменению прочности

Обработка результатов эксперимента выполнена при помощи кинетического уравнения второго порядка в виде:

$$\sigma_{\tau} = \frac{\sigma_0}{1 + \sigma_0 \cdot k(T) \cdot \tau} \quad (1)$$

или

$$\frac{1}{\sigma_{\tau}} = \frac{1}{\sigma_0} + k(T) \cdot \tau, \quad (1')$$

где σ_{τ} – значение прочности в момент времени τ (сутки), МПа; σ_0 – исходное значение прочности материала, МПа; $k(T)$ – константа скорости процесса старения, сутки⁻¹; T – температура, К.

Определение значений констант скоростей k при каждой температуре ускоренного старения выполнено методом наименьших квадратов (МНК). Результаты вычислений представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения констант скоростей процесса старения k

T, °C	k, сутки ⁻¹			
	BY-0	BY-2	BY-3	BY-5
90	0.000256	0.000178	0.000235	0.000374
100	0.000369	0.000279	0.000382	0.00237
110	0.001522	0.001448	0.001845	0.003103
120	0.003747	0.003077	0.003716	0.013476
σ_0 , МПа	21.7	22.1	20.5	15.6

Температурная зависимость константы скорости процесса старения описывается при помощи уравнения Аррениуса (2):

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, сутки⁻¹; E – температурный коэффициент процесса старения, Дж/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Определение коэффициентов k_0 и E выполнено в соответствии с ГОСТ 9.707-81 (Приложение 7, п. 1.6). Результаты определения коэффициентов k_0 и E при помощи МНК представлены в таблице 4.

Для проверки полученных температурных зависимостей на рисунке 6 также представлены результаты сопоставления экспериментальных данных по ускоренному тепловому старению (точки) с прогнозом (кривые), выполненным при помощи уравнения (1) и соответствующих температурных зависимостей констант скоростей процесса старения материалов. Из данных рисунка видна удовлетворительная корреляция экспериментальных данных с прогнозами.

Значения показателей k_0 и E в уравнении (2)

Коэффициент	ВУ-0	ВУ-2	ВУ-3	ВУ-5
k_0 , сутки ⁻¹	2.59·1012	3.34·1013	1.26·1013	3.19·1015
E , Дж·моль ⁻¹	111970	120700	116820	131000
E , кал·моль ⁻¹	26750	28840	27910	31300

За критерий потери работоспособности принято снижение прочности материалов на 30% относительно исходного уровня. Исходя из предполагаемых условий эксплуатации, прогноз выполнен для диапазона температур от 60 °С до 90 °С при равновероятном законе распределения (Табл. 5).

Таблица 5

Распределение температур в течение года в диапазоне от 60 °С до 90 °С

T , °С	61,5	64,5	67,5	70,5	73,5	76,5	79,5	82,5	85,5	88,5
τ , ч	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6

Результаты прогнозов представлены в таблице 6. Прогноз выполнен при помощи уравнения (3), полученного из уравнения (1), и температурной зависимости константы скорости старения в виде уравнения Аррениуса (2) с соответствующими показателями, полученными для каждого материала (Табл. 3). Расчёт эквивалентной температуры ($T_{\text{экв}}$, К) эксплуатации выполнен в соответствии с ГОСТ 9.707-81.

$$\tau_{\text{крит}} = \frac{1/\sigma_{\text{крит}} - 1/\sigma_0}{k(T)}, \quad (3)$$

где $\tau_{\text{крит}}$ – время достижения критического значения показателя прочности $\sigma_{\text{крит}} = 0,3\sigma_0$.

Таблица 6

Прогнозируемый срок службы материалов при эксплуатации

Коэффициент	ВУ-0	ВУ-2	ВУ-3	ВУ-5
E , Дж·моль ⁻¹	111970	120700	116820	131000
$T_{\text{экв}}$, К	351.57	351.82	351.71	352.10
τ , годы	4.8	7.1	5.5	3.4

Таким образом, установлено, что среди исследованных стабилизаторов наибольший эффект на термостабильность исследованных эластомеров оказал 1,7-дигидроксо-клозо-додекаборат тетрабутиламмония (У-2); стабилизаторы У-3 и У-5 не оказали значимого эффекта на исследуемый материал.

Заключение

Синтезированы три типа безводных тетрабутиламмониевых солей ди-, три- и смеси полигидроксозамещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона. Синтез анионов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7\text{-B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_2]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7,9\text{-B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3]$ основан на кислотно-катализируемом гидроксировании натриевых солей *клозо*-додекаборатного аниона в водных растворах с последующим метатезисом катионов на тетрабутиламмоний. Смесь полигидроксопроизводных *клозо*-декаборатного аниона получали обработкой тетрабутиламмониевой соли *клозо*-декаборатного аниона раствором перекиси водорода в смеси метанол-вода. Изготовлено несколько серий эластомеров с использованием полиуретановых композиций на основе сложного олигоэфира, содержащих синтезированные гидроксопроизводные *клозо*-декаборатного аниона. Экспериментальные результаты подтвердили перспективность применения указанных соединений в качестве термостабилизаторов полиуретанов. Оценка изменения скорости падения уровня прочности при ускоренных тепловых испытаниях позволила рассчитать срок службы исследованных эластомеров при повышенных температурах. Как было установлено, 1,7-дигидрокси-*клозо*-додекаборат тетрабутиламмония позволяет практически вдвое увеличить расчетный срок службы исследованных материалов при эксплуатации в диапазоне температур 60-90 °С.

Библиографический список

1. *Das A., Mahanwar P.* A brief discussion on advances in polyurethane applications // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2020. – Vol. 3. – P. 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>.
2. *Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д.* Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 14. – С. 10-23.
3. *Prisacariu C.* Polyurethane elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. – New-York: SpringerWien, 2011. – 254 p.
4. *Petrović Z.S., Zavargo Z., Flyn J.H., Macknight W.J.* Thermal degradation of segmented polyurethanes // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1994. – Vol. 51. – № 6. – P. 1087-1095. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070510615>.
5. *Lage L.G., Kawano Y.* Thermal degradation of biomedical polyurethanes – A kinetic study using high-resolution thermogravimetry // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 79. – № 5. – P. 910-919. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010131\)79:5<910::AID-APP150>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010131)79:5<910::AID-APP150>3.0.CO;2-N).
6. *Chattopadhyay D.K., Webster D.C.* Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – Vol. 34. – № 10. – P. 1068-1133. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>.
7. *Servay T., Voelkel R., Schmiedberger H., Lehmann S.* Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in MDI-TPU // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – № 14. – P. 5247-5256. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00743-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00743-0).
8. *Wang T.L., Hsieh T.H.* Effect of polyol structure on thermal stability of segmented poly(urethaneureas) // *Polymer Degradation and Stability*. – 1997. – Vol. 55. – № 1. – P. 95-102. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00130-9).
9. *Tcharkhtchi A., Farzaneh S., Abdallah-Elhirsiti S., et al.* Thermal aging effect on mechanical properties of polyurethane // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2014. – Vol. 19. – № 7. – P. 571-584. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.932644>.
10. *Chattopadhyay D.K., Sreedhar B., Raju K.* Thermal stability of chemically crosslinked moisture-cured polyurethane coatings // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 95. – № 6. – P. 1509-1518. <https://doi.org/10.1002/app.21404>.

11. *Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Фазлыев А.Р.*, и др. Термическое поведение полиуретановых иономеров на основе аминокэфиров орто-фосфорной кислоты // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2020. – Т. 62. – № 5. – С. 337-349. DOI: 10.31857/S230811202005003X.
12. *Нестеров С.В., Самуилов Я.Д., Бакирова И.Н., Самуилов А.Я.* Влияние различных фенольных соединений на термо- и теплостойкость литьевого полиуретана // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 9. – С. 364-366.
13. *Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю., Перепада М.В., Белов П.П., Стороженко П.А., Погорельцев Э.В.* Патент РФ № 2827706. от 01.10.2024.
14. *Yan J., Yang W., Zhang Q., Yan Y.* Introducing borane clusters into polymeric frameworks: architecture, synthesis, and applications // Chemical Communications. – 2020. – Vol. 56. – P. 11720-11734. DOI: 10.1039/D0CC04709K.
15. *Li J., Kim J.S., Fan J.*, et al. Boron cluster leveraged polymeric building blocks // Chemical Society Reviews. – 2025. – Vol. 54. – P. 4104-4134. <https://doi.org/10.1039/D4CS01288G>.
16. *Zhang X., Rendina L.M., Müllner M.* Carborane-containing polymers: Synthesis, Properties, and Applications // ACS Polymers Au. – 2024. – Vol. 4. – № 1. – P. 7-33. <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.3c00030>.
17. *Васнев В.А., Маркова Г.Д.* Последние достижения в области синтеза поликарборансилоксанов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 192-205. DOI: 10.31857/S2308114722700157.
18. *Мельник О.А., Сахарова А.А., Фрунзе Т.М.* Полимеры на основе непредельных производных карборанов // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – № 9. – С. 1529–1545. <https://doi.org/10.1070/RC1988v057n09ABEH003397>.
19. *Петрова А.П., Исаев А.Ю.* Термическая стойкость карборансодержащих клеящих систем // Труды ВИАМ. – 2017. – № 9 (57). – С. 75-87. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-9-9.
20. *Petrova A.P.* Polyurethane Adhesives Based on Carborane-Containing Compounds // Polymer Science. Series C. – 2007. – Vol. 49. – № 3. – P. 251-254. <https://doi.org/10.1134/S1811238207030095>.
21. *Chen S., Zhao J., Chen G., Huang P.* Synthesis and characterization of carborane containing polyester and derived polyurethane adhesives // Acta Polymerica Sinica. – 2011. – № 12. – С. 1368-1373. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1105.2011.10346>.
22. *Luo Y., Lu Y., Li N., Y. Li, Zhang X., Shicheng Q.* Synthesis, structure, and properties of segmented carborane-containing polyurethanes: // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Vol. 132. – № 28. – Article 42227. <https://doi.org/10.1002/app.42227>.
23. *Jung D., Raffan-Montoya F., Ramachandran R.*, et al. Cross-linked porous polyurethane materials featuring dodecaborate clusters as inorganic polyol equivalents // Chemical Communications. – 2019. – Vol. 55. – № 60. – P. 8852-8855. <https://doi.org/10.1039/C9CC03350E>.
24. *Лозинская Е.И., Шаплов А.С., Сиваев И.Б.*, и др. Полимерные аналоги ионных жидкостей на основе двузаряженного клозо-додекаборатного аниона // Полимеры-2017: сб. тез. докл. VII Всерос. Каргинской конф. – М., 2017. – С. 135.
25. *Mesíková S., Li J., Kerešiče S.*, et al. Boron-Rich Soft Hydrogels Based on the Coassembly of Cationic A-B-A Triblock Copolymers with Closo-Dodecaborate // Macromolecules. – 2025. – Vol. 58. – № 14. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5c01181>.

Благодарности:

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 124022200003-8) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Для цитирования:

Сеничев В.Ю., Стрельников В.Н., Кубасов А.С., Попович С.З., Симоненко Н.П., Перепада М.В., Ерышканов С.В., Макарова М.А., Погорельцев Э.В., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Влияние тетрабутиламмониевых солей полигидроксозамещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона на термоокислительное старение полиуретановых эластомеров // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2026. – № 2. – С. 133–147. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.9>

Сведения об авторах:

Сеничев Валерий Юльевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИТХ УрО РАН»), 6140068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3; e-mail: senichev85@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5988-3982

Стрельников Владимир Николаевич, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: svn@itcras.ru, ORCID: 0000-0003-2538-535X

Кубасов Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН («ИОНХ РАН»), 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31; e-mail: fobosax@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0156-5535

Попович Степан Захарович, студент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1; e-mail: stepan.popovich.2808@gmail.com, ORCID: 0009-0001-6916-9432

Симоненко Николай Петрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, «ИОНХ РАН»; e-mail: n_simonenko@mail.ru, ORCID: 0000-0002-4209-6034

Перепада Мария Владимировна, младший научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: Mari.Perepada@mail.ru, ORCID: 0000-0003-3355-6913

Ерышканов Станислав Владимирович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», 614101, г. Пермь, ул. Гальперина, д. 11, к. 3, стр. 50/2, и.о. старшего научного сотрудника, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: stanislav777@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-6636-8365

Макарова Марина Александровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: makmara65@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5634-7420

Погорельцев Эдуард Владимирович, кандидат технических наук, научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: e.v.pogoreltsev@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-7692-9495

Жижин Константин Юрьевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, «ИОНХ РАН»; e-mail: zhizhin@igic.ras.ru, ORCID: 0000-0002-4475-124X.

Кузнецов Николай Тимофеевич, доктор химических наук, профессор, академик РАН, руководитель лаборатории, «ИОНХ РАН»; e-mail: ntkuz@igic.ras.ru, ORCID: 0000-0002-0131-6387

EFFECT OF TETRABUTYLAMMONIUM SALTS OF POLYHYDROXO-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF THE *CLOSO*-DODECABORATE ANION ON THERMAL-OXIDATIVE AGING OF POLYURETHANE ELASTOMERS

**Senichev V. Yu.¹, Strelnikov V.N.¹, Kubasov A.S.², Popovich S.Z.², Simonenko N.P.²,
Perepada M.V.¹, Eryshkanov S.V.³, Makarova M.A.¹, Pogoreltsev E.V.¹,
Zhizhin K.Yu.², Kuznetsov N.T.²**

¹*Institute of Technical Chemistry UB RAS, Perm*

²*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow*

³*Research Institute of Polymer Materials, Perm*

This article presents data on thermal-oxidative aging of samples of cast polyurethane elastomer based on oligoesters with new boron-containing thermal *closo*-dodecaborate anion-based stabilizers in the temperature range from 90 to 120°C, including tensile strength and

relative modulus. Methods for synthesizing anhydrous tetrabutylammonium salts of di-, tri-, and polyhydroxo-substituted derivatives of the *closo*-dodecaborate anion are presented. An analysis of changes in elastomer strength during aging under atmospheric conditions made it possible to evaluate the corresponding patterns of structural changes in the studied materials depending on the additive used. Tetrabutylammonium 1,7-dihydroxo-*closo*-dodecaborate has been proven to be the most effective heat stabilizer. The use of standard methods for numerically assessing changes in aging strength allowed us to obtain the calculated values of the service life for the studied materials in the temperature range up to 90°C.

Keywords: *polyurethane, elastomers, accelerated thermal aging, physico-mechanical properties, closo-dodecaborate anion derivatives*

*Поступила в редакцию 13.04.2026
Принята к публикации: 22.06.2026*