

## СИНТЕЗ, ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СШИТЫХ (УРЕТАН-ИМИДНЫХ) СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ БЛОКИ ДВУХ РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ПО СТРОЕНИЮ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

© А. Л. Диденко<sup>1</sup>, А. Г. Иванов<sup>1</sup>, Е. А. Богданова<sup>2</sup>, В. Е. Смирнова<sup>1</sup>, Г. В. Ваганов<sup>1</sup>,  
Е. Н. Попова<sup>1</sup>, Д. А. Кузнецов<sup>1</sup>, И. А. Кобычно<sup>2</sup>, Е. С. Васильева<sup>2</sup>, О. В. Толочко<sup>2</sup>,  
В. М. Светличный<sup>1</sup>, В. Е. Юдин<sup>1</sup>, В. В. Кудрявцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29  
E-mail: vanilin72@yandex.ru

Поступила в Редакцию 11 июня 2021 г.

После доработки 19 сентября 2021 г.

Принята к публикации 19 сентября 2021 г.

*С использованием в качестве мономеров терминированных 2,4-толуилендиизоцианатом алифатических полиэфиров — поли(пропиленгликоля) и поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты), ароматических диаминов — 1,4-бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфона и 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)бифенила соответственно в смеси с 3,5-диаминобензойной кислотой и диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола синтезированы мультиблочные (сегментные) сополи(уретан-имиды). Сополимеры содержат в своей структуре по два гибких полиэфирных сегмента, различающихся по строению, и по два идентичных жестких имидных сегмента, причем в один из двух имидных сегментов введена реакционноспособная карбоксильная группа. По реакциям карбоксильных групп с ароматическими диизоцианатами — 2,4-толуилендиизоцианатом и 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном осуществлена ковалентная сшивка сополимеров. Полученное семейство сшитых полимерных систем исследовано методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа. Показано влияние природы сшивающих агентов на свойства сшитых сополи(уретан-имидов). Проведен анализ изменений тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  и ширины температурной области перехода от стеклообразного к высокоэластическому состоянию в зависимости от химического строения сополи(уретан-имидов). Для исследованных полимеров максимальные значения  $\tan \delta > 0.3$ , что свидетельствует о демпфирующей способности этих полимеров.*

Ключевые слова: сополи(уретан-имиды); архитектура полимеров; мультиблочные сополимеры; сшитые полимеры; синтез; свойства; термогравиметрический анализ; дифференциальная сканирующая калориметрия; динамический механический анализ; коэффициент механических потерь; вибродемпфирование

DOI: 10.31857/S0044461821090073

Для успешной разработки полимерных композиционных материалов требуются четкие представления об архитектуре (топологии), составе и функциональных свойствах входящих в композит полимеров. Известно, что функциональные свойства полимеров зависят от их архитектуры. С этой точки зрения

представляются актуальными исследования влияния фактора архитектуры сополи(уретан-имидов) на термические и механические свойства пленок этих полимеров и, как следствие, вибродемпфирующие свойства полимеров.

В общем случае молекулярное строение мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имид)ов выражается формулой  $[B-(A)_k]_n$  [1]. В каждом повторяющемся звене полимеров содержится жесткий блок мономера В (ароматического имида, обрамленного уретановыми группами) и гибкий блок  $(A)_k$  алифатического полиэфира, входящего в полиуретан. Следует указать на термодинамическую несовместимость доменов, образованных жесткими и гибкими блоками [2]. В представленной работе исследуются мультиблочные (сегментные) сополи(уретан-имиды), архитектура которых усложнена введением в структуру макромолекул двух гибких блоков на основе разных полиэфира и наличием в структуре макромолекул узлов сшивки в составе жестких имидных блоков.

Наше внимание привлечено к проблеме получения современных вибродемпфирующих полимерных материалов на основе новых теплостойких термопластичных эластомеров — сополи(уретан-имидов), получаемых в результате химической модификации термопластичных полиимидов с помощью терминированных изоцианатами полиэфира.

Цель работы — синтез сополи(уретан-имидов) усложненной архитектуры и оценка влияния структуры полимеров на механические свойства, конкретно величину механических потерь в условиях динамических испытаний.

### Экспериментальная часть

В синтезах линейных сополиполи(уретан-имидов) использовали полиэфиры — терминированный 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) поли(пропиленгликоль) (ППГ) с молекулярной массой  $2300 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$  (Sigma-Aldrich, кат. номер 433497) и поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновую кислоту) (АЛТ) (Sigma-Aldrich, кат. номер 458422); диангидрид 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола (Р) с т. пл.  $163\text{--}165^\circ\text{C}$  (ООО «Теххимпром»); диамины — 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенил (ОДФО) с т. пл.  $132\text{--}135^\circ\text{C}$  (MOLEKULA, Product ID 89981179); 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфон (СОД) с т. пл.  $194\text{--}196^\circ\text{C}$  (TCI, Product Number B1682) и 3,5-диаминобензойную кислоту (ДАБГ). Для формирования узла сшивания в структуре линейных сополи(уретан-имидов) использовали 3,5-диаминобензойную кислоту с т. пл.  $235\text{--}238^\circ\text{C}$  (TCI, Product Number D0294). В качестве сшивающих агентов использовали 2,4-толуилендиизоцианат (Sigma-Aldrich, кат. номер 33427), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) (Sigma-Aldrich, кат. номер 06693), 1,2,5,6-диэпоксициклооктан (ДЭО) (Sigma-Aldrich, кат. номер

160466). Растворитель N-метил-2-пирролидон (МП) (ЭКОС1, х.ч., 99.6%) осушали над гидридом кальция и перегоняли.

ИК-спектры пленок регистрировали на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в средней ИК-области ( $4000\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ ) с использованием микроприставки MIRacle (PIKE Technologies) однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали в дейтерированном диметилсульфоксиде ( $\text{DMCO-}d_6$ ) на ЯМР-спектрометре высокого разрешения AVANCE II-500 WB (Bruker) на рабочей частоте прибора 500 МГц при комнатной температуре. Диапазон измерений 1–10 м. д.

Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) регистрировали на термомикровесах TG 209 F1 (Netzsch) в интервале температур  $30\text{--}800^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$  в инертной среде (аргон). Вес образцов составлял 2–3 мг.

Температурные переходы стеклования и плавления пленочных образцов сополимеров определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (Netzsch) при скорости нагрева  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$  в интервале температур  $-60\text{--}300^\circ\text{C}$  в инертной среде (аргон). Вес образцов 4–5 мг. Применительно к исследуемым сополимерам метод ДСК характеризует процессы плавления микрокристаллической фазы, образованной блоками алифатических полиэфира.

Температурные зависимости динамических величин: модуля упругости  $E'$ , модуля потерь  $E''$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  — пленочных образцов были получены методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 C (Netzsch). Измерения проводили на частоте 1 Гц в процессе подъема температуры от  $-100$  до  $300^\circ\text{C}$ , скорость подъема температуры  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ , амплитуда деформации 0.1%. Температуру стеклования пленочных образцов определяли по температуре максимума  $\tan \delta$ .

*Синтез линейного сополимера E9-2.* В трехгорлую колбу, снабженную верхнеприводной мешалкой и трубкой для подачи и вывода аргона, загружали 3 г (1.3044 ммоль) поли(пропиленгликоля), терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом, и 1.0487 г (2.6086 ммоль) диангидрида-1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола в виде тонкоизмельченного порошка. В токе аргона реакционную смесь медленно нагревали до температуры  $190^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре и интенсивном перемешивании до полной гомогенизации полученного расплава и пре-

кращения выделения пузырьков образующегося в ходе реакции углекислого газа (около 3 ч). Содержимое колбы охлаждали и в нее добавляли 5 мл N-метил-2-пирролидона. Получали в растворе первый макрономер с концевыми ангидридными группами.

Во вторую колбу загружали 1.1739 г (1.3044 ммоль) поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) ( $M_n = 900$ ) (полиэфир с концевыми гидроксильными группами), затем 0.4545 г (2.6086 ммоль) 2,4-толуилендиизоцианата, поднимали температуру до 90°C и перемешивали в течение 30 мин, что обуславливало образование полиэфира поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты), терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом. После чего в реакционную смесь прибавляли 1.0487 г (2.6086 ммоль) диангирида Р в виде тонкоизмельченного порошка. Образовавшийся раствор макромономера нагревали в инертной среде до 190°C в течение 3 ч, интенсивно перемешивая верхнеприводной мешалкой. Содержимое колбы охлаждали и в нее добавляли 5 мл N-метил-2-пирролидона. Получали в растворе второй макрономер с концевыми ангидридными группами.

Обе колбы охлаждали до комнатной температуры, содержимое колб смешивали. После чего в колбу, содержащую первый и второй макромономеры, добавляли заранее приготовленный раствор смеси двух диаминов 0.7689 г (2.0868 ммоль) 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)бифенила и 0.0793 г (0.5217 ммоль) 3,5-диаминобензойной кислоты в 14 мл N-метил-2-пирролидона и продолжали перемешивание в течение нескольких часов. Затем колбу снабжали насадкой Дина-Старка и образовавшуюся сополи(уретан-амидокислоту) подвергали термической имидизации в растворе N-метил-2-пирролидона с азеотропной отгонкой с толуолом выделяющейся при этом воды. Полученный раствор сополи(уретан-имида) отливали на гидрофобизированные стекла и высушивали, получая прочные эластичные пленки. Характеристическая вязкость сополимера Е9-2 составила  $[\eta] = 0.90 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . ИК-спектр (НПВО),  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3324, 3065, 2970, 2931, 2896, 2870, 1778, 1722, 1693, 1594, 1509, 1475, 1373, 1274, 1262, 1233, 1117, 1104, 745. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ )  $\delta, \text{м. д.}$ : 9.75, 9.47, 9.01, 8.95, 8.71, 8.09, 7.96, 7.75–6.92, 4.86, 4.09–3.74, 3.70–3.14, 2.26, 2.09, 2.01, 1.51, 1.28, 1.18, 1.01, 0.92, 0.88.

*Синтез сшитого сополимера Е9-1.* В реакционную колбу, содержащую приготовленный в приведенных выше условиях раствор линейного сополи(уретанимида) Е9-2, при комнатной температуре вносили 0.0366 г (0.3558 ммоль) сшивателя 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана. Количество 1,2,5,6-ди-

эпоксидциклооктана (сшивающий реагент) определялось необходимостью соблюдения мольного соотношения Р:СОД:ДАБК:ДЭО = 1.0:0.8:0.2:0.1.

Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, после чего из полученного формовочного раствора на гидрофобизованных стеклах отливали пленки, которые высушивали при постепенном нагревании до 160°C. Пленки снимали, погружая в горячую воду. ИК-спектр (НПВО),  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3327, 3073, 2970, 2930, 2894, 2868; 1779, 1721, 1691, 1594, 1508, 1475, 1372, 1275, 1263, 1233, 1117, 1104, 745.

В случаях сшивки сополи(уретан-имида) Е9-2 с помощью 2,4-толуилендиизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (сшивающие реагенты) процессы сшивания проводили в тех же условиях, что и в случае 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана. При этом также выдерживалось мольное соотношение Р:СОД:ДАБК:сшивающий реагент = 1.0:0.8:0.2:0.1.

*Синтез сшитого сополи(уретан-имида) Е9-3.* Получение полимера Е9-3 осуществляли по методике синтеза полимера Е9-1, используя в качестве сшивающего реагента 2,4-толуилендиизоцианат. ИК-спектр (НПВО),  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3330, 3070, 2970, 2932, 2897, 2870, 1778, 1721, 1695, 1595, 1509, 1476, 1371, 1273, 1263, 1234, 1117, 1105, 747.

*Синтез сшитого сополи(уретан-имида) Е9-4.* Получение полимера Е9-4 проводили по методике синтеза полимера Е9-1, используя в качестве сшивающего реагента 4,4'-дифенилметандиизоцианат. ИК-спектр (НПВО),  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3330, 3070, 2970, 2931, 2896, 2870, 1778, 1721, 1695, 1595, 1509, 1476, 1373, 1275, 1273, 1234, 1147, 1105, 746.

*Синтез линейного сополимера Е10-2.* Синтез сополимера Е10-2 проводили в условиях, идентичных условиям получения сополимера Е9-2, за тем исключением, что диамин 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)-бифенил заменили на диамин 1,4-бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфон. Характеристическая вязкость сополимера Е10-2 составила  $[\eta] = 0.86 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . ИК-спектр (НПВО),  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3346, 3297, 3069, 2996, 2914, 2849, 1778, 1718, 1687, 1591, 1507, 1473, 1370, 1275, 1260, 1238, 1166, 1147, 1102, 1077, 745.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ )  $\delta, \text{м. д.}$ : 9.71, 9.48, 9.02, 8.95, 8.71, 7.96, 7.63–6.92, 4.86, 4.09–3.74, 3.70–3.14, 2.26, 2.09, 2.01, 1.51, 1.28, 1.18, 1.02, 0.92, 0.88.

Во всех случаях получения сшитых сополимеров Е10-1, Е10-3 и Е10-4 выдерживалось мольное соотношение Р:ОДФО:ДАБК:сшивающий реагент = 1.0:0.8:0.2:0.1.

*Синтез сшитого сополимера Е10-1.* Получение сополимера Е10-1 проводили в условиях, идентичных условиям получения сополимера Е9-1. ИК-спектр

(НПВО),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3348, 3068, 2970, 2931, 2869, 1778, 1718, 1687, 1591, 1506, 1473, 1370, 1275, 1262, 1239, 1165, 1147, 1101, 1074, 745.

*Синтез шитого сополи(уретан-имида) E10-3.* Получение полимера E10-3 осуществляли по методике синтеза полимера E10-1, используя в качестве сшивающего реагента 2,4-толуилендиизоцианат. ИК-спектр (НПВО),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3342, 3068, 2969, 2932, 2868, 1778, 1717, 1687, 1592, 1507, 1474, 1370, 1275, 1262, 1238, 1166, 1148, 1105, 1077, 745.

*Синтез шитого сополи(уретан-имида) E10-4.* Получение полимера E10-4 проводили по методике синтеза полимера E10-1, используя в качестве сшивающего реагента 4,4'-дифенилметандиизоцианат. ИК-спектр (НПВО),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3352, 3068, 2969, 2930, 2869, 1778, 1717, 1687, 1591, 1507, 1473, 1369, 1275, 1262, 1239, 1166, 1146, 1101, 1073, 745.

### Обсуждение результатов

При выполнении работы был использован опыт, полученный при синтезе и исследовании линейных сополи(уретан-имидов). Примененные методики синтеза полимеров опробованы ранее [3, 4]. Механизм реакции образования сополи(уретан-имидов) включает стадию образования макромономеров с концевыми ангидридными группами [5]. Ниже представлена структура макромономера (Р-ТДИ-ППГ-ТДИ-Р) на основе диангирида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола и полипропиленгликоля, а также (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р) на основе диангирида-1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола и поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) (схема 1).

На следующей стадии промежуточно образующиеся макромомеры с концевыми ангидридными группами реагируют с молекулами диаминов, давая сополи(уретан-имиды). В представленной работе в качестве диаминов использованы 4,4'-бис-(4'-аминофеноксид)бифенил и 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфон (схема 2). Выбор указанных диаминов обусловлен тем, что при их сочетании с диангиридом 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола получают имеющие техническую значимость термопластичные полиимиды [6]. В связи с задачей сшивки исследуемых сополи(уретан-имидов) по жестким имидным блокам диамины 4,4'-бис-(4'-аминофеноксид)бифенил и 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфон использовались в работе вместе с сомономером 3,5-диаминобензойной кислотой, что позволяло ввести в имидные блоки реакционноспособные карбоксильные группы.

В процессе синтеза целевых сополи(уретан-имидов) в качестве сомономеров выступали не реагирующие между собой макромомеры (Р-ТДИ-ППГ-ТДИ-Р) и (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р) и 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфон [или 4,4'-бис-(4'-аминофеноксид)бифенил] совместно с 3,5-диаминобензойной кислотой в качестве двух интермономеров. Вследствие этого процесс синтеза был проведен с использованием приемов неравновесной интерсополиконденсации [7]. Следует отметить, что в реакциях макромономеров с концевыми ангидридными группами при синтезе поли(уретан-имидов) ранее уже использовали смеси лишь одного диамина с 3,5-диаминобензойной кислотой [8].

Заключительные процессы ковалентной сшивки сополи(уретан-имидов) проводили, осуществляя реакции взаимодействия введенных в боковые цепи сополимеров карбоксильных групп с 2,4-толуилендиизоцианатом, 4,4'-дифенилметандиизоцианатом, 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном соответственно. Во всех случаях выполнялось молярное соотношение исходных веществ терминированный диизоцианатом полиэфир:диангидрид ароматической тетракарбоновой кислоты:первый ароматический диамин:второй ароматический диамин:диаминобензойная кислота:бифункциональный сшивающий реагент = 1.0:1.0:0.4:0.4:0.2:0.1.

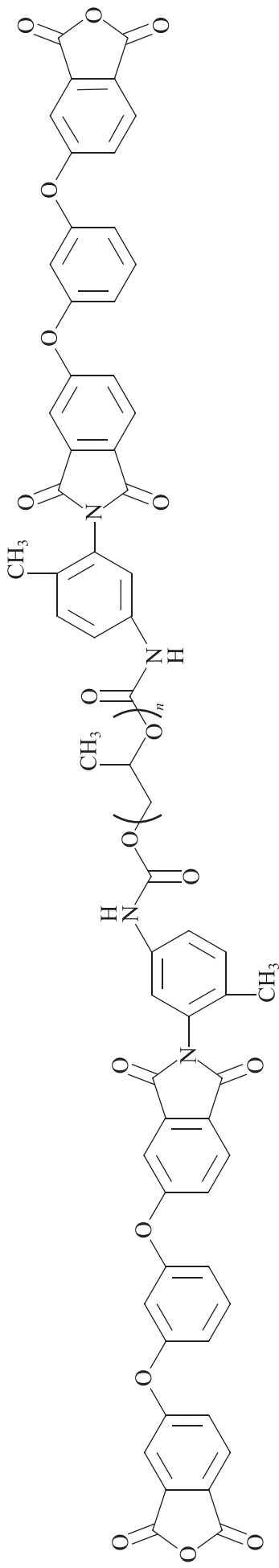
При постановке работы учитывались результаты исследования свойств родоначальных сополи(уретан-имидов): (Р-ТДИ-ППГ-ТДИ-Р)(СОД), (Р-ТДИ-ППГ-ТДИ-Р)(ОДФО) и (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(СОД), (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(ОДФО), полученных на основе полиэфира поли(пропиленгликоля) [3] и полиэфира поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) [9] соответственно. Поли(уретан-имиды) на основе поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-альт-адипиновой кислоты) стеклуются в области от 70 до 100°C, а поли(уретан-имиды) на основе полипропиленгликоля — от -40 до -10°C. Кроме того, сополи(уретан-имиды) на основе разных полиолов характеризуются разными величинами коэффициентов механических потерь: 0.29 в случае полиэфира поли(пропиленгликоля) и 0.43 в случае полиэфира поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты).

Элемент новизны в химической структуре объектов исследования, выбранных в настоящей работе, по сравнению с [8] заключается в том, что эти объекты представляют собой статистические сополимеры типа: {[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира ППГ и диамина ОДФО]<sub>k</sub>-[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира ППГ и ди-

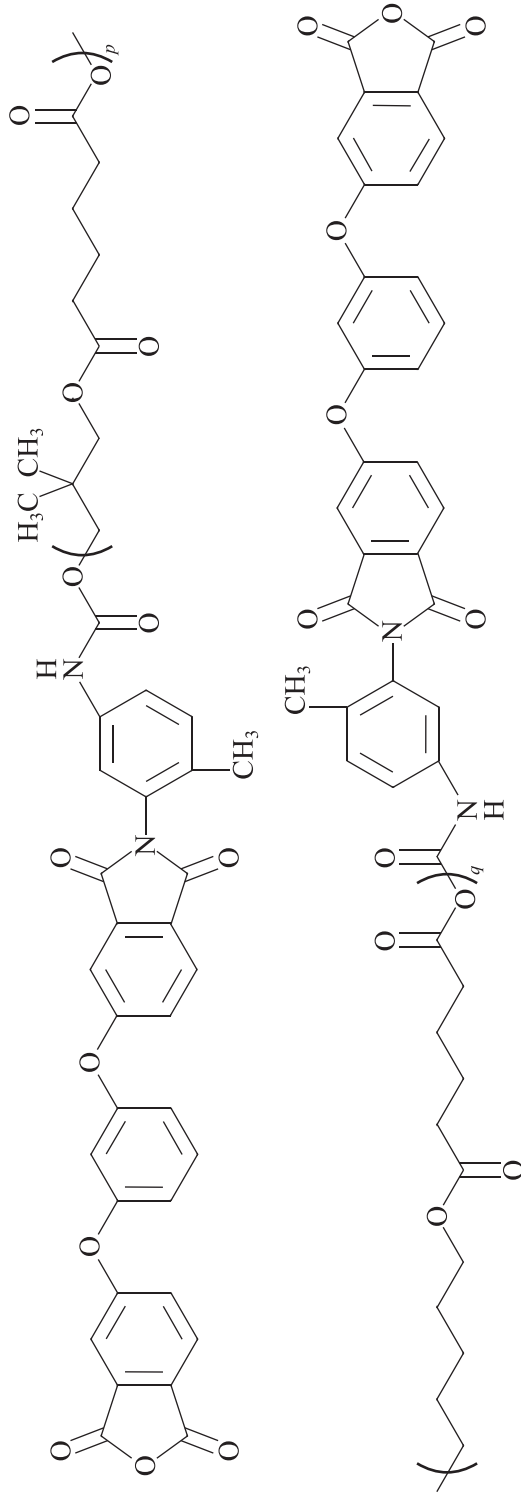


### Схема 1

Химическая структура макрономеров с концевыми ангидридными группами



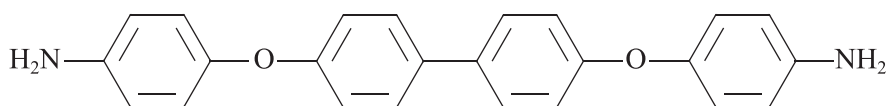
Макрономер на основе полипропиленгликоля, 2,4-толуилendiизоцианата и 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола



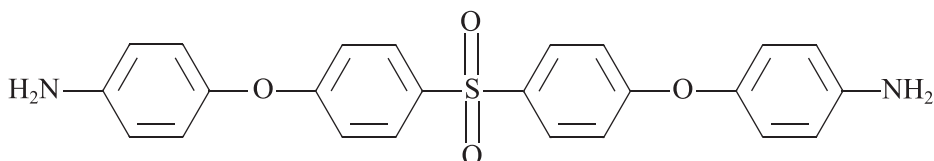
Макрономер на основе поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-ε-капроновой кислоты), 2,4-толуилendiизоцианата и 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола

## Схема 2

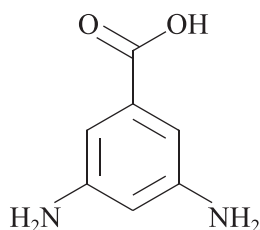
Химическая структура использованных в синтезе диаминов



4,4'-Бис-(4''-аминофенокси)бифенил



1,4-Бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфон



3,5-Диаминобензойная кислота

амина ДАБК $\}_{m}\}_{s}$ —{[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира АЛТ и диамин ОДФО] $\}_{k}$ —[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира АЛТ и диамин ДАБК $\}_{m}\}_{t}$  и {[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира ППГ и диамин СОД] $\}_{m}$ —[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира ППГ и диамин ДАБК] $\}_{k}\}_{s}$ —{[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира АЛТ и диамин СОД] $\}_{m}$ —[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира АЛТ и диамин ДАБК] $\}_{k}\}_{t}$ . Первый из указанных сополимеров является родоначальным в серии сополи(уретан-имидов) Е9, второй — в серии сополи(уретан-имидов) Е10.

На схеме 3 представлена химическая структура синтезированных сополимеров общей формулы АВС, где А — фрагмент (радикал), содержащий гибкую полиэфирную вставку, В — жесткий фрагмент (радикал) ароматического диамин, С — фрагмент (радикал) диаминобензойной кислоты для несшитых полимеров или элемент узла сшивки на основе диаминобензойной кислоты в случае сшитых полимеров.

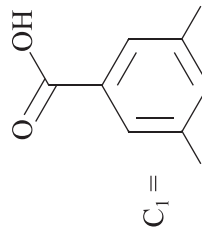
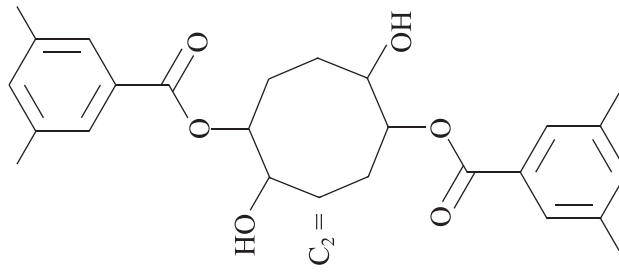
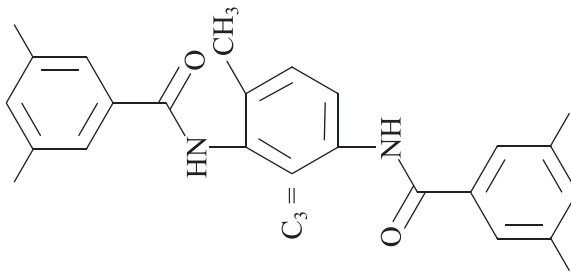
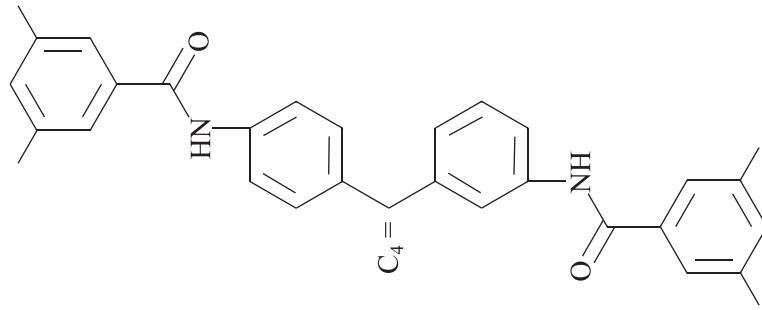
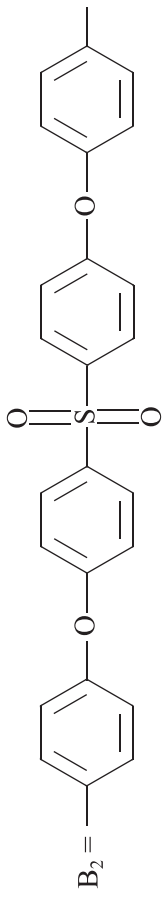
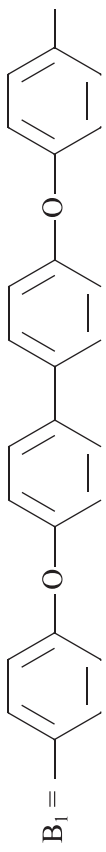
В работе синтезированы две серии сополи(уретан-имидов) Е9 и Е10, по четыре образца в каждой серии (табл. 1).

Структура синтезированных полимеров подтверждалась методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  несшитых полимеров Е9-2 и Е10-2 присутствуют сигналы при 9.75, 9.01 м. д. соответственно, отвечающие протонам уретановой группы. Гибкому полиэфирному сегменту отвечают широкие мультиплетные сигналы в области 3.45 м. д. метиленовых и метиновых протонов, а также сигнал при 1.02 м. д., относящийся к протонам метильной группы. В области 2.01 м. д. находятся сигналы метильной группы 2,4-толуилендиизоцианата, входящего в состав макромономеров, широкий мультиплет в слабом поле 7–8 м. д. характерен для ароматических протонов фрагментов ОДФО, СОД, ДАБК полимерной цепи синтезированных сополи(уретан-имидов).

В области 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$  ИК-спектров образцов обеих серий (рис. 1) присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям N—H уретанового фрагмента [10, 11]. Уширенный характер этих полос свидетельствует о возможном участии этих групп в образовании водородных связей. В этой же области располагаются полосы N—H колебаний амидной связи в узлах сшивки полимеров Е9-3, Е10-3 и Е9-4, Е10-4, а также O—H колебаний карбоксильной группы несшитых полимеров Е9-2 и Е10-2. Однако низкая концентрация и перекрытие этих полос с полосой N—H уретана делает идентификацию этих полос затруднительной. В диапазоне 3130–3050  $\text{cm}^{-1}$







**Таблица 1**  
Состав повторяющихся звеньев сополи(уретан-имидов) серий Е9 и Е10

Образец	Состав по радикалам	Образец	Состав по радикалам
Е9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4'-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой	$A_1A_2B_1C_2$	Е10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой	$A_1A_2B_2C_2$
Е9-2 — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидициклооктана	$A_1A_2B_1C_1$	Е10-2 — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидициклооктана	$A_1A_2B_2C_1$
Е9-3(ТДИ) — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	$A_1A_2B_1C_3$	Е10-3(ТДИ) — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	$A_1A_2B_2C_3$
Е9-4(МДИ) — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	$A_1A_2B_1C_4$	Е10-4(МДИ) — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	$A_1A_2B_2C_4$

Примечание. Радикалы А, В, С, составляющие повторяющиеся звенья сополимеров, обозначены на схеме 3.

в спектрах присутствуют полосы валентных С—Н колебаний ароматического диамина и диангидрида, ДАБК-фрагментов макроцепи, а также остатков 2,4-толуилендиизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата в узлах сшивки для образцов Е9-3, Е10-3 и Е9-4, Е10-4 соответственно. Валентные колебания не связанных водородной связью С=О-групп в уретановом фрагменте проявляются обычно в виде полосы в области 1740–1721 см<sup>-1</sup>, а для связанных — в области 1711–1684 см<sup>-1</sup>. В случае синтезированных полимеров полоса колебаний С=О-групп в уретановом фрагменте находится при 1687 см<sup>-1</sup> в виде плеча средней интенсивности. Полосы валентных С—Н колебаний алифатического фрагмента сополи(уретан-имидов) обнаруживаются в области 3000–2860 см<sup>-1</sup>. Валентные С=О колебания в имидных циклах подтверждаются наличием полос 1776 и 1720 см<sup>-1</sup> (для полимеров серии Е9) и 1777 и 1717 см<sup>-1</sup> (для полимеров серии Е10), отвечающих симметричным и асимметричным колебаниям соответственно. Валентные колебания не связанных водородной связью С=О-групп в уретановом фрагменте проявляются обычно в виде полосы в области 1740–1721 см<sup>-1</sup>, а для связанных — в области 1711–1684 см<sup>-1</sup>. В случае синтезированных полимеров полоса колебаний

С=О-групп в уретановом фрагменте находится при 1687 см<sup>-1</sup> в виде плеча средней интенсивности. Присутствие этой полосы в низкочастотной области названного выше диапазона свидетельствует о высокой степени связанности уретановых С=О-групп за счет образования водородных связей. Отсутствие полос при 1660–1650 см<sup>-1</sup> свидетельствует об отсутствии свободных амидокислотных звеньев в полимерных цепях, а следовательно, о высокой степени имидизации синтезированных поли(уретан-имидов). Полосы средней интенсивности, лежащие в интервалах 1625–1575 и 1525–1475 см<sup>-1</sup>, отвечают С—С колебаниям ароматических колец. Следует отметить, что интенсивность этих полос в спектрах полимеров Е9-3, Е10-3 и Е9-4, Е10-4 выше, чем для полимеров Е9-1, Е10-1 и Е9-2, Е10-2, что объясняется введением дополнительных ароматических фрагментов в узлы сшивки перечисленных полимеров. В области 1372 (Е9-2) и 1369 см<sup>-1</sup> (Е10-2) обнаруживаются полосы средней интенсивности С—N колебаний имидного цикла. Широкая полоса с максимумом в области 1100 см<sup>-1</sup> соответствует симметричным валентным колебаниям С—О простой эфирной связи алифатического сегмента, интенсивность которой для полимеров Е9-1 и Е10-1 выше, чем для других полиме-

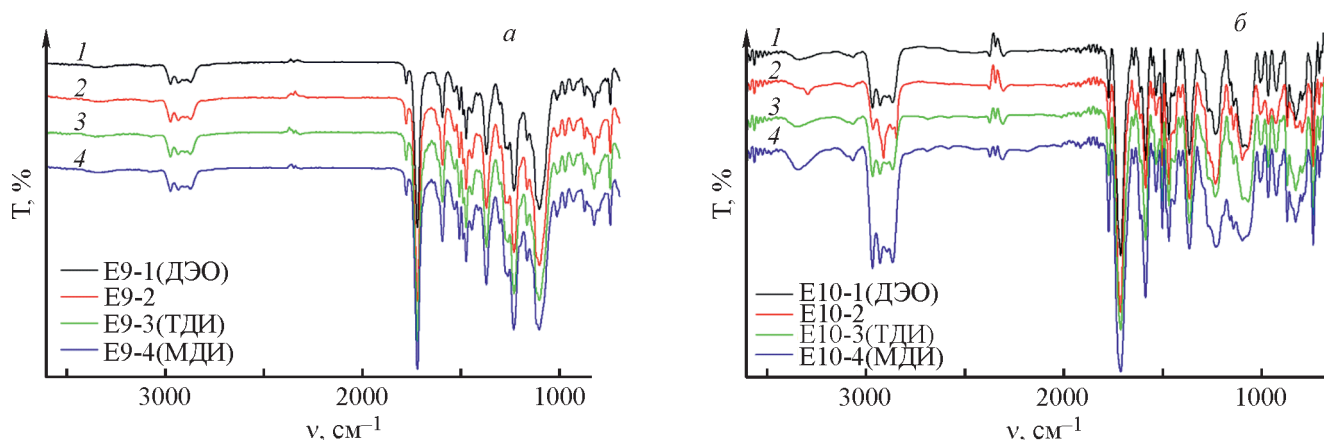


Рис. 1. ИК-спектры образцов полимеров серий E9 (а) и E10 (б).

E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилنديизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилنديизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой.

ров, что свидетельствует о дополнительном вкладе в данный тип колебания. Существенным отличием сополи(уретан-имидов) исследуемых серий является наличие сульфоновой группы в структуре полимеров серии E10. Это обстоятельство обуславливает наличие в спектрах полимеров этой серии (рис. 1, б) пары полос в области 1280–1260 см<sup>-1</sup>, отвечающих асимметричным валентным колебаниям S=O-связи, а также пары полос при 1180–1150 см<sup>-1</sup>, отвечающих симметричным валентным колебаниям данной связи. Обращает на себя внимание невысокая относительная интенсивность этих полос в спектрах полимеров относительно спектра исходного диаминна 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона, что свидетельствует о возможном участии сульфоновой группы наряду с уретановой в межмолекулярных взаимодействиях.

Индексы терmostойкости  $\tau_5$  (5%-ная потеря массы) исследованных образцов лежат в пределах от 290 до 349°C (рис. 2), что позволяет отнести эти образцы к терmostойким полимерам. При сопоставлении двух серий образцов E9 и E10 на рис. 3 проявляется большая терmostойкость образцов серии E9, полученных на основе диаминна 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила и содержащих в структуре жестких имидных блоков бифениленовую группу. Образцы, представленные в каждой из серий, различаются химическим строением узлов шивки, которое в свою очередь определяется выбором сшивающего агента. При этом образцы E9-2 и E10-2, содержащие в своей структуре боковые карбоксильные группы, разумно отнести к физически сшитым образцам вследствие характерных для них межцепных взаимодействий

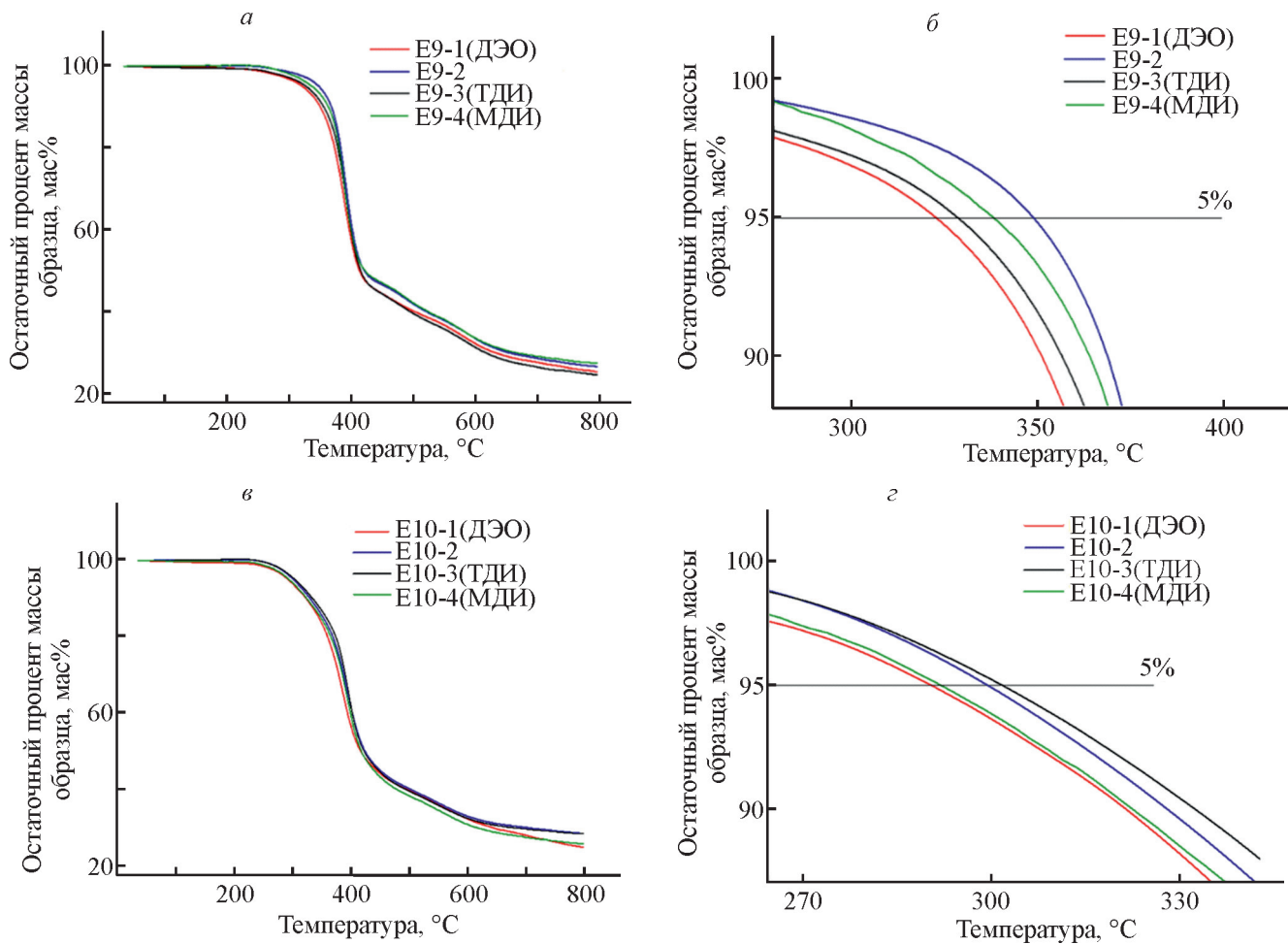


Рис.2. Кривые термогравиметрического анализа для образцов серий E9 (а, б) и E10 (в, г).

а, в — общий вид кривых; б, г — масштабированная часть кривых в области 5%-ной потери массы.

E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойную кислотой.

типа  $\text{COOH-NH}$ . По данным ТГА (табл. 2) в каждой из исследованных серий наибольшее значение имеет индекс терлостойкости, характеризующий физически сшитый образец,  $\tau_5 = 349^\circ\text{C}$  в случае E9-2 и  $\tau_5 = 300^\circ\text{C}$  в случае E10-2.

Физически сшитые образцы E9 и E10 стеклуются при несколько более низких температурах, чем их ковалентно сшитые аналоги. Температура плавления физически сшитых образцов E9-2 и E10-2 ( $T_m = 55.3^\circ\text{C}$  и  $T_m = 78.0^\circ\text{C}$ , соответственно) выше, чем их аналогов, сшитых ковалентно с помощью 2,4-толуилендиизоцианата ( $T_m = 50.1^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 57.1^\circ\text{C}$ ) и 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана ( $T_m = 49.2^\circ\text{C}$ ,

$T_m = 54.1^\circ\text{C}$ ). Проведенные с использованием метода ДСК исследования сополи(уретан-имидов) со сшитыми жесткими имидными блоками интересны в том отношении, что показывают влияние сшивки жестких блоков на температуры переходов гибких полиэфирных блоков. По сравнению с описанными в литературе [3, 9] родоначальными сополи(уретан-имидами), в которых гибкие блоки включают остатки не двух, а одного алифатического полиэфира, отмеченное влияние меньше. Возможно, что указанное обстоятельство связано с имеющим место в наших случаях взаимодействием двух полиэфирных фаз.

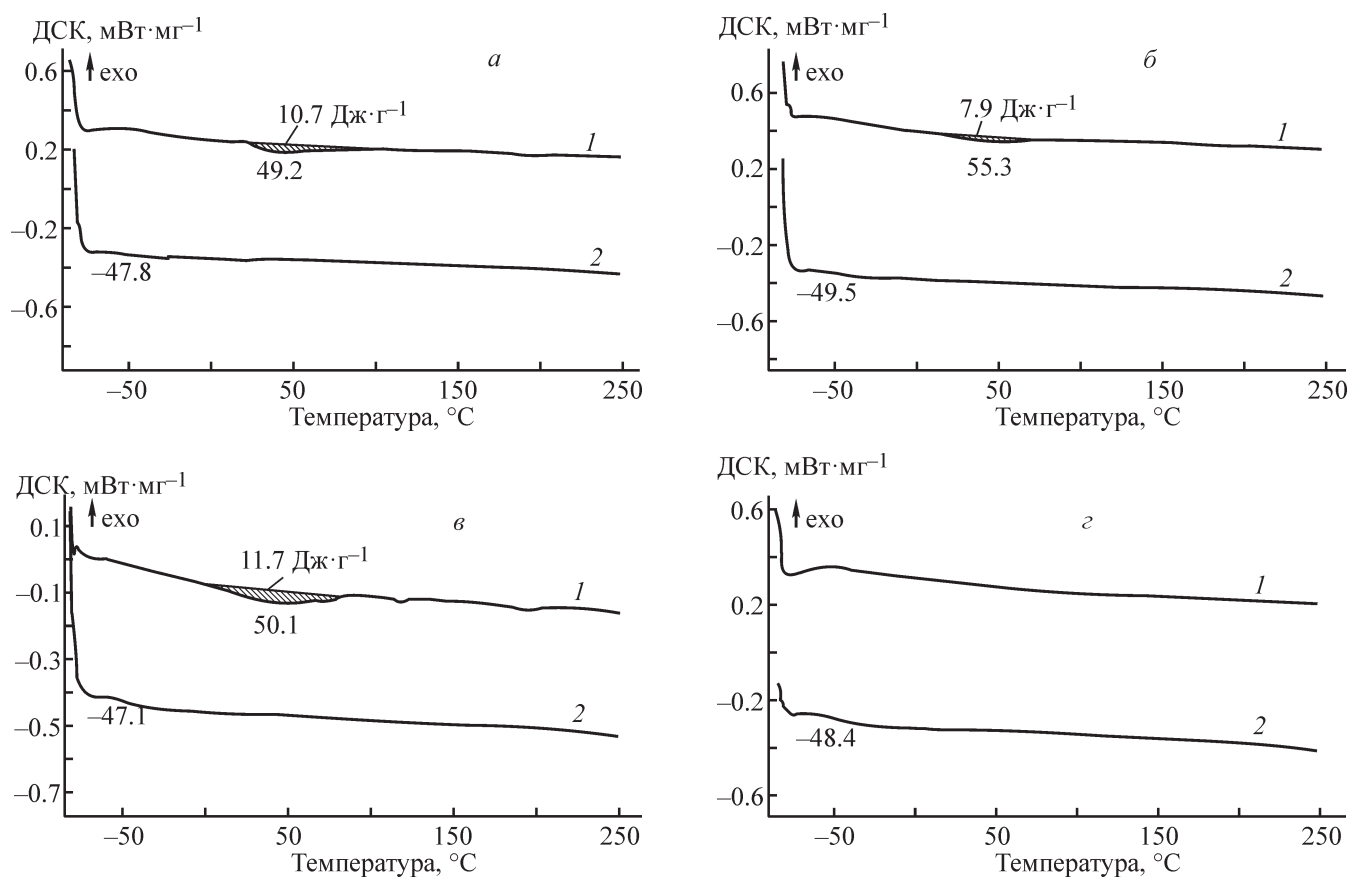


Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии серий образцов E9 (а-г) и E10 (д-з).

а — E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; б — E9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; в — E9-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; г — E9-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой.

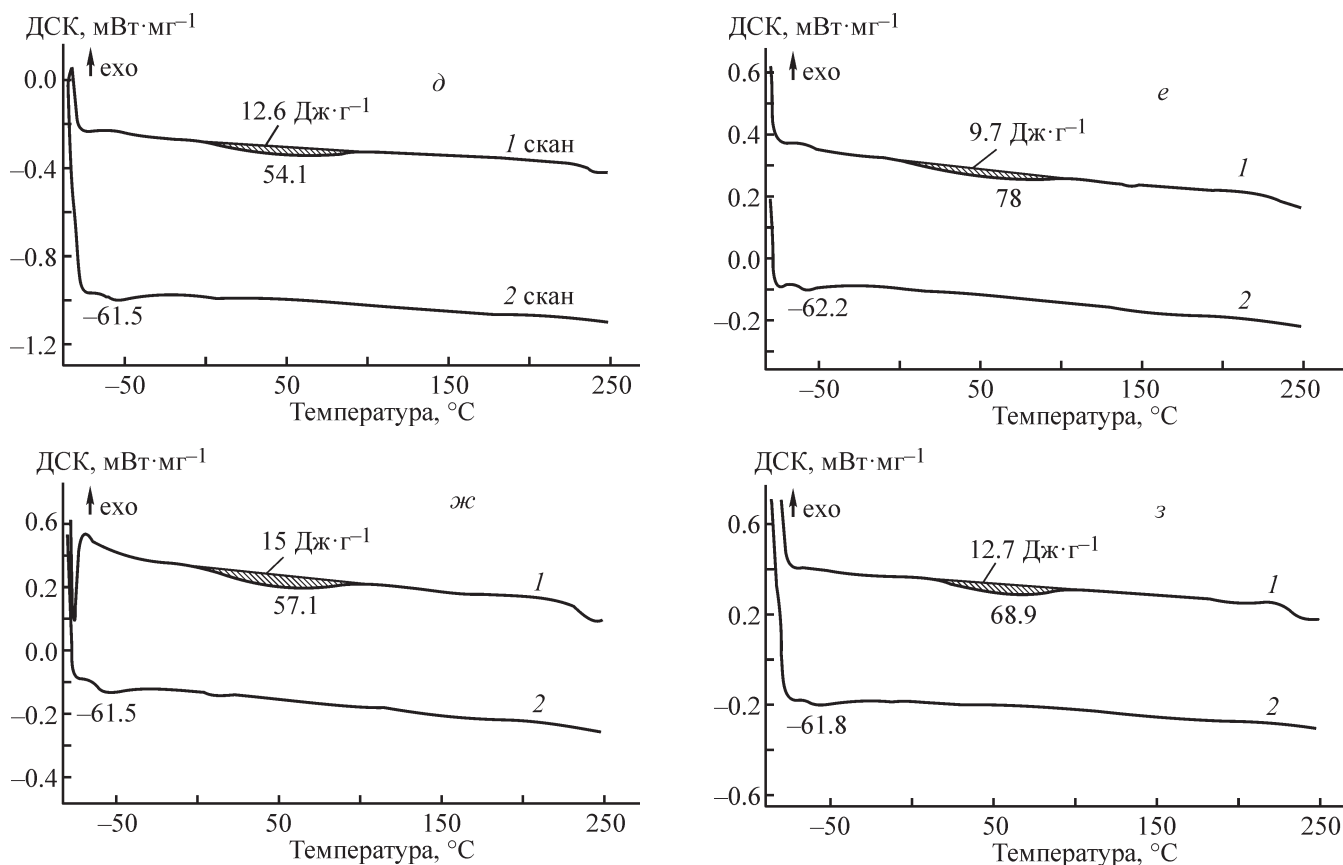


Рис. 3 (продолжение).

*д* — E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; *е* — E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; *ж* — E10-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; *з* — E10-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой.

Деформационно-прочностные свойства пленок, изготовленных из синтезированных сополи(уретан-имидов), оценены по результатам статических испытаний в режиме одноосного растяжения (табл. 3).

Исследованные полимеры образуют прочные эластичные пленки, характеризующиеся высокими значениями модуля упругости  $E$  и предела прочности  $\sigma_p$ . Образцы серии E9 имеют меньшие значения модуля упругости  $E$  и большие значения деформации  $\varepsilon_p$  при разрыве, тогда как образцы серии E10 характеризу-

ются более высокими величинами модуля упругости и меньшими величинами деформации при разрыве. Целесообразно отметить, что в случае родоначального сополи(уретан-имида) (P-ТДИ-АЛТ-ТДИ-P)(СОД) величина модуля упругости достигала значений 1200 МПа и 200% составлял деформационный ресурс ( $\varepsilon_p$ ) [9]. При сравнении с образцами, полученными на основе двух полиэфигов (табл. 3), видно, что в серии образцов E10 оба значения ( $E$  и  $\varepsilon_p$ ) снизились, а в серии E9 значительно увеличилась величина  $\varepsilon_p$  до значений порядка 400–450%.



**Таблица 2**  
Термические свойства сополи(уретан-имидов) серий E9 и E10

Образец	Температура потери 5% массы $\tau_5$ , °C	Температура плавления $T_m$ , °C (первое сканирование)	Энтальпия плавления $\Delta H$ , Дж·г <sup>-1</sup>	Температура стеклования $T_g$ , °C (второе сканирование)
E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой	323	49.2	10.70	-47.8
E9-2 — состав аналогичен E9-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана	349	55.3	7.90	-49.5
E9-3(ТДИ) — состав аналогичен E9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	328	50.1	11.70	-47.1
E9-4(МДИ) — состав аналогичен E9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	338	—	—	-48.4
E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой	290	54.1	12.59	-61.5
E10-2 — состав аналогичен E10-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана	300	78.0	9.71	-62.2
E10-3(ТДИ) — состав аналогичен E10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	294	57.1	15.05	-62.2
E10-4(МДИ) — состав аналогичен E10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	292	68.9	12.70	-61.8

Кривые ДМА (рис. 4) имеют вид, характерный для теплостойких эластомеров: на всех кривых имеются участки практической независимости модуля накопления от температуры, так называемые плато каучукоподобной эластичности, причем по протяженности эти плато достигают температуры 250°C и выше. Температурные зависимости  $\tan \delta$  в случае всех образцов серий E9 и E10 имеют перегибы и максимумы в отрицательной по шкале Цельсия области температур и выраженные максимумы при положительных температурах. Основываясь на результатах работы [3], разумно отнести низкотемпературные перегибы и максимумы к стеклованию сегментов полиэфира поли(пропиленгликоля) и к стеклованию

сегментов полиэфира поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) — высокотемпературные максимумы. Приведенные результаты свидетельствуют о несовместимости этих сегментов, но только в случае образцов E10-3 и E10-4 кривые температурной зависимости  $\tan \delta$  имеют четко выраженный бимодальный (двухвершинный) характер, для всех остальных образцов наблюдаются в отрицательной области температур перегибы, что свидетельствует о более слабой сегрегации фаз, частичной их совместимости.

Таким образом, можно заключить, что сшивка жестких имидных блоков приводит в ряде случаев к ослаблению межфазной несовместимости гибких



**Таблица 3**  
Результаты механических испытаний пленок на растяжение

Образец	Модуль упругости $E$ , МПа	Прочность при разрыве $\sigma_p$ , МПа	Деформация при разрыве $\epsilon_p$ , %
Е9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой	159 ± 9	38 ± 5	445 ± 35
Е9-2 — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана	177 ± 10	36 ± 2	400 ± 37
Е9-3(ТДИ) — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	212 ± 6	44 ± 5	416 ± 41
Е9-4(МДИ) — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	158 ± 9	47 ± 7	405 ± 62
Е10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой	309 ± 21	17 ± 1	168 ± 27
Е10-2 — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана	403 ± 25	16 ± 1	109 ± 26
Е10-3(ТДИ) — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	424 ± 24	16 ± 2	93 ± 32
Е10-4(МДИ) — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	415 ± 22	17 ± 1	130 ± 16

полиэфирных блоков и образованию совмещенных микрофаз, но в отдельных случаях этот феномен не наблюдается.

Представляется целесообразным соотнести показатели динамических механических свойств синтезированных сополи(уретан-имидов) с требованиями, предъявляемыми к демпфирующим полимерам [12–14]. Об эффективности вибропоглощающего полимера судят по высоте и ширине пика тангенса угла механических потерь и величине динамического модуля упругости. Ширина пика определяет температурную область эффективного демпфирования. Примем, что вибродемпирующие свойства полимеров проявляются при значениях  $\tan \delta > 0.1$  и считаются эффективными при значениях  $\tan \delta > 0.3$ .

В случае сшитого физически образца Е9-2 ширина пика при значениях  $\tan \delta > 0.1$  составляет

широкую область от  $-32.6$  до  $122.6^\circ\text{C}$  (рис. 5, а). Температурный диапазон значений  $\tan \delta > 0.1$  расширяется и несколько смещается в сторону больших температур в результате сшивания полимера с помощью 2,4-толуилендиизоцианата (образец Е9-3): от  $-21.9$  до  $146.2^\circ\text{C}$ . Кривые зависимостей для образцов Е9-1 (сшитый 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном) и Е9-4 (сшитый 4,4'-дифенилметандиизоцианатом) различаются тем, что переход в высокоэластическое состояние в области  $120\text{--}140^\circ\text{C}$  происходит при больших значениях  $\tan \delta$ , чем в случае Е9-2 и Е9-3. Как следствие, в случае образцов Е9-1 и Е9-4 значения  $\tan \delta > 0.15$  остаются относительно более высокими на всей протяженности плато каучукоподобной эластичности.

Для серии образцов Е10 максимумам на температурных значениях  $\tan \delta$  соответствуют большие значе-

ния, чем для серии образцов Е9 (рис. 5, б). Однако эти значения (табл. 4) меньше, чем для родоначальных сополи(уретан-имидов) (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(СОД-п) и (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(ОДФО):  $\tan \delta = 0.40$  и  $\tan \delta = 0.35$  соответственно [3, 9].

Как показано выше (рис. 4), физически сшитый образец Е10-2 и сшитый ковалентно алициклическим сшивающим агентом ДЭО образец Е10-1 характеризуются широкими температурными областями демпфирования. Ширина пиков (температурных областей

между точками перегиба на температурных зависимостях  $\tan \delta$ ) составляет 114°C для образца Е10-1 и 109°C для образца Е10-2.

Во всех исследованных случаях в температурных областях, относящихся к плато каучукоподобной эластичности, сохранялись значения  $\tan \delta > 0.10$ . Этот феномен отражает соотношение между вязкими и упругими свойствами исследованных образцов как термостойких полимеров. При этом для образцов Е10-3 и Е10-4 максимальное значение  $\tan \delta$  и темпе-

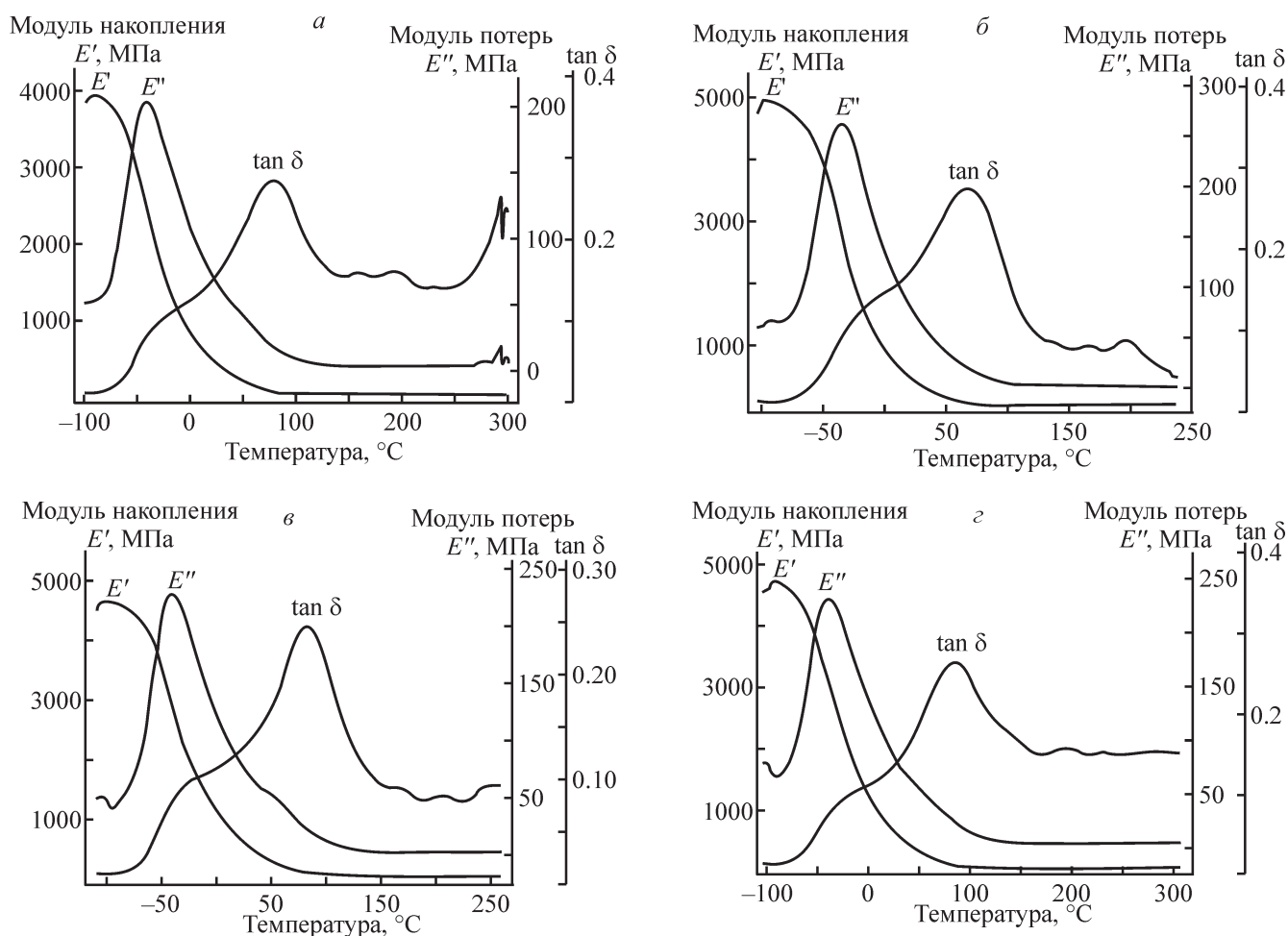


Рис. 4. Кривые динамического механического анализа серий образцов Е9 (а-г) и Е10 (д-з).

а — Е9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; б — Е9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; в — Е9-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилنديизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; г — Е9-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой.

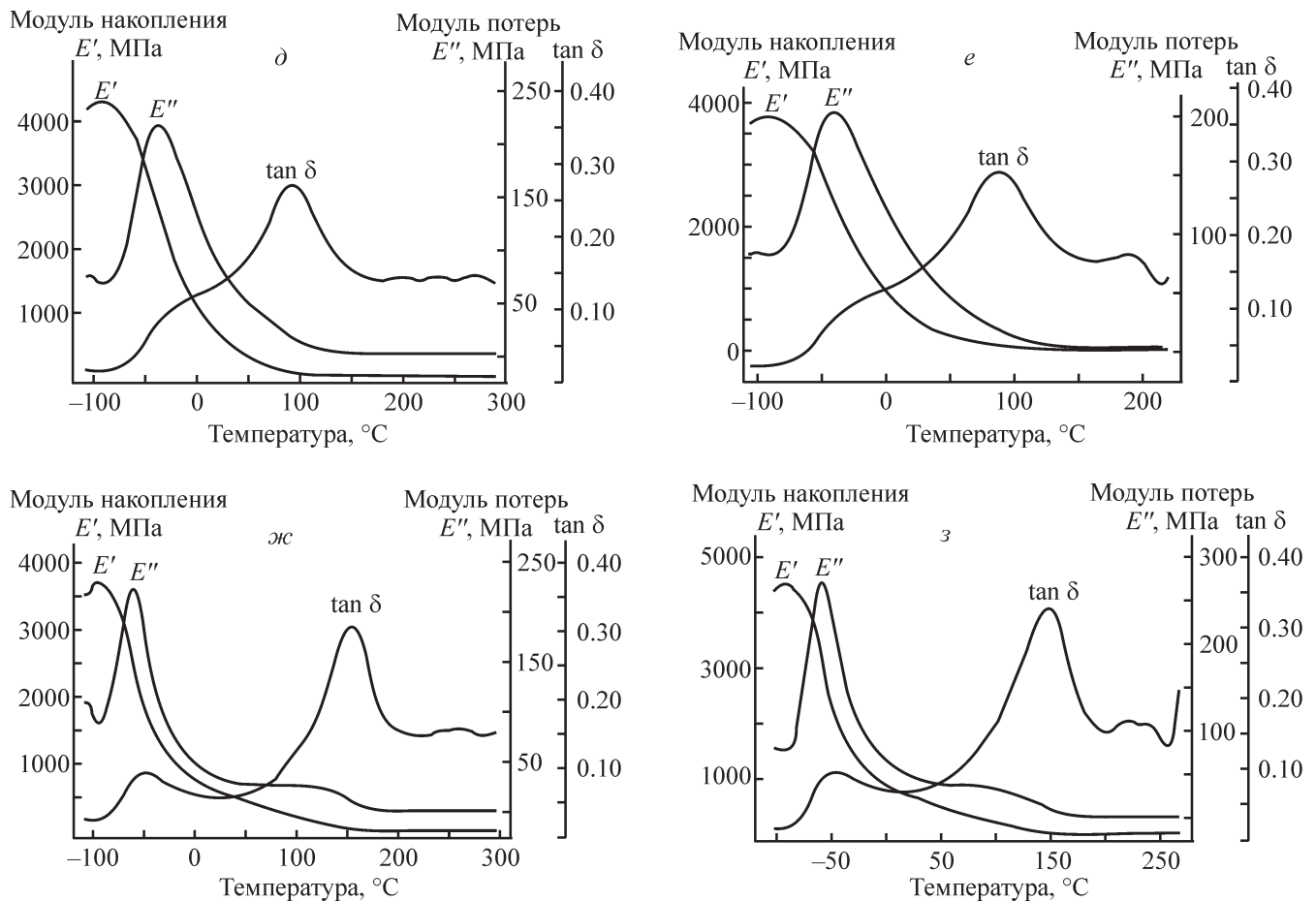


Рис. 4 (продолжение).

$\delta$  — E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксиклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой;  $e$  — E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой;  $ж$  — E10-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой;  $з$  — E10-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой.

ратурный интервал, в котором  $\tan \delta > 0.1$ , располагаются в области повышенных температур.

Основываясь на результатах работы [15], в которой описаны свойства вибродемпфирующих металл-полимерных композитов на основе близких по строению сополи(уретан-амидо-имидов), можно

утверждать, что исследованные в работе сополи(уретан-имиды) со свойствами термопластичных эластомеров представляют практический интерес в качестве полимерной основы для приготовления вибродемпфирующих композиционных материалов.

Таблица 4

Характеристики образцов серий E9 и E10, полученные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии

Образец	Модуль накопления $E'$ при 100°C, МПа	Температура стеклования $T_g$ (по $\tan \delta$ ), °C	Максимальное значение $\tan \delta$	Температурный диапазон значений $\tan \delta > 0.1$ , °C
E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)-бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой	3966	-23.14 (перегиб) 78.26	0.27	-31 ~ 260
E9-2 — состав аналогичен E9-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксициклооктана	4982	-11.77 (перегиб) 67.57	0.27	-33 ~ 123
E9-3(ТДИ) — состав аналогичен E9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилنديизоцианат	4655	-13.00 (перегиб) 82.73	0.25	-22 ~ 146
E9-4(МДИ) — состав аналогичен E9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	4716	-13.77 (перегиб) 83.70	0.26	-19 ~ 307
E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)-дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой	4323	-20.85 (перегиб) 92.76	0.27	-25 ~ 286
E10-2 — состав аналогичен E10-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксициклооктана	3798	-21.32 (перегиб) 87.62	0.29	-29 ~ 219
E10-3(ТДИ) — состав аналогичен E10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилنديизоцианат	3697	-50.32 153.80	0.31	86 ~ 290
E10-4(МДИ) — состав аналогичен E10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	4533	-49.07 146.84	0.33	69 ~ 260

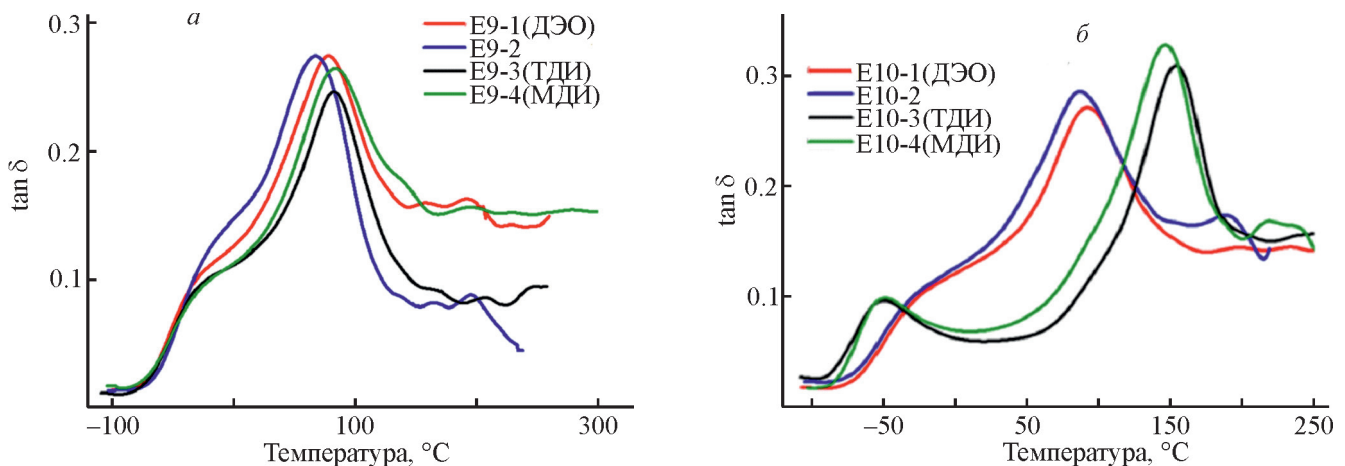


Рис. 5. Функции  $\tan \delta - T (^{\circ}\text{C})$  для серий образцов E9 (а) и E10 (б).

E9-1 (ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-3 (ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-4 (МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-1 (ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-3 (ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-4 (МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой.

### Выводы

Проведен синтез двух новых семейств сополи(уретан-имидов) усложненной архитектуры, отличающейся наличием в полимерных системах микрофаз, образованных двумя различающимися по строению гибкими полиэфирными блоками, и узлов сшивки, влияющих на подвижность гибких блоков в сополимерах. В результате получены высокотеплостойкие эластомеры, в которых за счет частичной совместности полиэфирных микрофаз достигнута совмещенная область стеклования полимеров, а следовательно, широкая температурная область эффективного

демпфирования. Выполнен анализ температурных зависимостей тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  (высота и ширина пика тангенса, значения тангенса в области плато каучукоподобной эластичности) и оценены демпфирующие свойства полученных полимеров в условиях повышенных температур (до 250°C).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.



### Информация о вкладе авторов

А. Л. Диденко участвовал в постановке задачи исследования и интерпретации его результатов, отвечал за общее планирование исследования и координацию работы всех участников, в соответствии с заданной архитектурой полимеров предложил и опробовал модифицированные методики синтеза полимеров и формования из них пленочных образцов, принимал лидирующее участие в написании статьи; А. Г. Иванов провел инструментальное исследование химической структуры синтезированных полимеров методом ИК-спекторскопии, интерпретировал полученные результаты, написал соответствующую часть статьи; Е. А. Богданова провела синтез ковалентно сшитых полимеров, подготовила образцы пленок полимеров для исследования физическими методами, провела инструментальное исследование температурной зависимости коэффициента механических потерь пленочных образцов, интерпретировала полученные результаты, принимала участие в написании соответствующей части статьи; В. Е. Смирнова провела инструментальное исследование механических свойств полимеров в условиях динамических испытаний, интерпретировала полученные результаты, принимала участие в написании соответствующей части статьи; Г. В. Ваганов провел инструментальное исследование механических свойств полимеров в условиях динамических испытаний, интерпретировал полученные результаты, принимал участие в написании соответствующей части статьи; Е. Н. Попова провела инструментальное исследование термостойкости полимеров методом термогравиметрии и теплостойкости полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии, интерпретировала полученные результаты, принимала участие в написании соответствующей части статьи; Д. А. Кузнецов провел синтез физически сшитых полимеров, подготовил образцы пленок полимеров для исследования физическими методами, идентифицировал химическое строение всех синтезированных полимеров методом ЯМР, определил величины характеристической вязкости физически сшитых полимеров, написал экспериментальную часть статьи; И. А. Кобычно участвовал в постановке задачи исследования, провел на основе результатов исследования механических потерь полимеров оценку эффективности их в качестве вибродемпфирующих материалов, участвовал в написании статьи; Е. С. Васильева провела анализ изменений значений тангенса угла механических потерь в связи со строением (архитектурой) полимеров, принимала участие в написании статьи; О. В. Толочко поставил задачу

синтеза полимеров, сочетающих повышенную теплостойкость и высокий уровень значений коэффициента механических потерь, реализованную в статье, принимал участие в написании статьи; В. М. Светличный консультировал химиков-синтетиков по вопросам используемого в работе нетривиального поликонденсационного синтеза с участием в процессе двух сомономеров и двух интермономеров, участвовал в постановке задачи исследования и написании статьи; В. Е. Юдин корректировал методики исследования физических свойств вновь синтезированных полимеров с учетом специфики (архитектуры) их строения, суммировал результаты участников исследования, обеспечив целостный характер исследования, участвовал в постановке задачи исследования, написании статьи; В. В. Кудрявцев обосновал концепцию исследования, участвовал в постановке цели и задачи исследования, интерпретации результатов на всех этапах исследования, провел анализ и обобщил данные литературы по теме статьи, принимал участие в написании статьи; все соавторы принимали активное участие в обсуждении полученных результатов и формулировке выводов по работе.

### Информация об авторах

*Диденко Андрей Леонидович*, к.х.н., с.н.с., ИВС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4285-7734>  
*Ваганов Глеб Вячеславович*, к.т.н., с.н.с., ИВС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0210-7456>  
*Попова Елена Николаевна*, н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8470-8994>  
*Смирнова Валентина Евгеньевна*, к.ф.-м.н., с.н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5145-3083>  
*Кузнецов Данила Александрович*, м.н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9868-134X>  
*Иванов Алексей Геннадьевич*, к.х.н., н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4666-1333>  
*Толочко Олег Викторович*, д.т.н., проф., в.н.с., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9623-4001>  
*Кобычно Илья Александрович*, м.н.с., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3873-9316>  
*Светличный Валентин Михайлович*, д.х.н., г.н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>  
*Юдин Владимир Евгеньевич*, д.ф.-м.н., г.н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-476>



Кудрявцев Владислав Владимирович. д.х.н., проф., г.н.с., ИВС РАН,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7392-4659>

### Список литературы

- [1] Gerkin R. M., Hilker B. L. Block copolymers: Segmented // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Editors-in-Chief: K.H. Jürgen Buschow. Copyright © 2001 Elsevier Ltd, 2001. P. 730–732. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00140-6>
- [2] Eisenbach C. D., Cronschi W. Macromol. hydrogen bonding and phase separation in segmented polyurethane elastomers as studied by <sup>13</sup>C NMR magic angle spinning and FT-IR spectroscop. // Chem. Rapid Commun. 1983. V. 4. P. 707–713. <https://doi.org/10.1002/marc.1983.030041103>
- [3] Диденко А. Л., Кузнецов Д. А., Смирнова В. Е., Ваганов Г. В., Иванов А. Г., Юдин В. Е., Светличный В. М., Кудрявцев В. В. Сополи(уретан-имиды) на основе поли(диэтиленгликоль)адипинатдиола и их композиции с термопластичным полиимидом: синтез и свойства // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 2. С. 369–377 [Didenko A. L., Kuznetsov D. A., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Ivanov A. G., Yudin V. E., Svetlichnyi V. M., Kudryavtsev V. V. Co-poly(urethane-imide)s based on poly[di(ethylene glycol) adipate] and their compositions with thermoplastic polyimide: Synthesis and properties / Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69 (2). P. 369–377. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2769-8>].
- [4] Xiao C., Bai Y., Pu Y., Luo H., Xiao S., He B. Effect of polymer architecture and hard/soft segment ratio on the surface morphology and mechanical properties of polyurethane films for potential orthodontic treatment // J. Appl. Polym. Sci. 2020. ID e49363. <https://doi.org/10.1002/app.49363>
- [5] Кузнецов Д. А., Светличный В. М., Диденко А. Л., Ваганов Г. В., Елоховский В. Ю., Кудрявцев В. В., Юдин В. Е. Исследование влияния моно- и диуретановых звеньев на деформационно-прочностные свойства полиуретанамидов // ЖПХ. 2020. Т. 62. № 10. С. 1418–1425. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100023> [Kuznetsov D. A., Svetlichnyi V. M., Didenko A. L., Vaganov G. V., Elokhovskii V. Yu., Kudryavtsev V. V., Yudin V. E. Investigation of the effect of mono- and diurethane units on the deformation and strength properties of polyurethanamides // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 10. P. 1491–1497. <https://doi.org/10.1134/S107042722010002X>].
- [6] Пат. РФ 2279452 (опубл. 2006). Частично кристаллическое плавкое полиимидное связующее и композиция для его получения.
- [7] Васнев В. А., Кучанов С. И. Совместная неравновесная поликонденсация в гомогенных системах // Успехи химии. 1973. Т. 42. Вып. 12. С. 2194–2220. [https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=2782&year\\_id=1973](https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=2782&year_id=1973) [Vasnev V. A., Kuchanov S. I. Non-equilibrium copolycondensation in homogeneous systems // Russ. Chem. Rev. 1973. V.42 (12). P.1020–1033. <https://doi.org/10.1070/RC1973v042n12ABEH002782>].
- [8] Диденко А. Л., Богданова Е. А., Иванов А. Г., Смирнова В. Е., Ваганов Г. В., Попова Е. Н., Кузнецов Д. А., Кобыхно И. А., Васильева Е. С., Толочко О. В., Светличный В. М., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В. Синтез и динамические механические свойства сшитых мультимодальных сополи(уретан-имидов) // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 9. С. 1746–1756.
- [9] Диденко А. Л., Смирнова В. Е., Попова Е. Н., Ваганов Г. В., Кузнецов Д. А., Елоховский В. Ю., Иванов А. Г., Светличный В. М., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В. Теплостойкость, динамические механические и реологические свойства смесевой композиции на основе кристаллизующихся полиимидов и сополи(уретан-имид)а при одинаковом химическом строении имидных блоков в исходных полимерах // ЖПХ. 2020. Т. 93. Вып. 1. С. 54–65. <https://doi.org/10.31857/S0044461820010053> [Didenko A. L., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Kuznetsov D. A., Elokhovskiy V. Yu., Ivanov A. G., Svetlichnyi V. M., Yudin V. E., Kudryavtsev V. V. Heat resistance and dynamic mechanical and rheological properties of a blend of crystallizing polymers, polyimide and copoly(urethane–imide), at identical chemical structure of the imide blocks in the initial polymers // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 1. P. 45–56. <https://doi.org/10.1134/S107042722001005X>].
- [10] Thompson J. M. Infrared Spectroscopy. Pan Stanford Publishing Pt. Ltd, 2018. P. 195. [https://vk.com/doc156083838\\_477352590?hash=64289c89be979a9813&dl=5dae9c5f9309d0eb82](https://vk.com/doc156083838_477352590?hash=64289c89be979a9813&dl=5dae9c5f9309d0eb82)
- [11] Zimmer B., Nies C., Schmitt C., Possart W. Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethaneelastomer during and after crosslinking. Part I: Bry conditions // Polymer. 2017. V. 115. P.77–95. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.020>
- [12] Rasa A. Applying dynamic mechanical analysis to research & development for viscoelastic damping materials // Proc. Inter.Noise-2014. 2014. 16–19 November. Melbourne. [https://www.acoustics.asn.au/conference\\_proceedings/INTERNOISE2014/papers/p426.pdf](https://www.acoustics.asn.au/conference_proceedings/INTERNOISE2014/papers/p426.pdf)
- [13] Yurkin Yu. V., Mansurova I. A., Belozherov V. S., Zlobina A. Morphological and dynamic mechanical

- analysis of vibration damping composite material based on different elastomers // *Mater. Plastice*. 2018. V. 55. N 4. P. 469–473.  
<https://doi.org/10.37358/MP.18.4.5055>
- [14] Волоцкой А. Н., Юркин Ю. В., Авдонин В. В. Исследование тангенса угла механических потерь и прочности вибропоглощающих материалов на основе этиленвинилацетата, модифицированных каучуками // *Электрон. науч. журн. «Инженерный вестник Дона»*. 2019. № 8. [http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_77\\_\\_7y2019\\_volotsoy\\_yurkin\\_avdonin\\_2.pdf\\_df6a067d49.pdf](http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_77__7y2019_volotsoy_yurkin_avdonin_2.pdf_df6a067d49.pdf)
- [15] Kobukhno I. I., Honcharenko D., Didenko A. L., Kudryavtsev V. V., Vasilyeva E., Tolochko O. Development thermoplastic elastomer-based fiber-metal laminate for vibration damping application // *Mater. Today: Proceedings*. 2020. V. 30. P. 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.383>
-