

**ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ, ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ
И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ
НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИИМИДА
И СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИД)А ПРИ ОДИНАКОВОМ ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ
ИМИДНЫХ БЛОКОВ В ИСХОДНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

© А. Л. Диденко, В. Е. Смирнова, Е. Н. Попова, Г. В. Ваганов,
Д. А. Кузнецов, В. Ю. Елоховский, А. Г. Иванов, В. М. Светличный,
В. Е. Юдин, В. В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31
E-mail: vanilin72@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2019 г.
После доработки 18 октября 2019 г.
Принята к публикации 21 октября 2019 г.

Приготовлена и исследована методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамомеханическим анализом и методом реологии расплава композиция из кристаллизующегося полиимида и вновь синтезированного частично кристаллического мультисегментного (сегментного) сополи(уретан-имид)а, содержащая 75 мас% сополи(уретан-имид)а и 25 мас% полиимида. Образцы смеси композиции готовили путем смешения форполимеров сополи(уретан-имид)а и полиимида в растворе в N-метил-2-пирролидоне, в котором осуществляли последующую термическую или химическую имидизацию компонентов системы. Проведено сравнение свойств исходных полиимида, сополи(уретан-имид)а и композиции. Результаты исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамомеханического анализа свидетельствуют о наличии в структуре сополи(уретан-имид)а кристаллической гибкой полиэфирной фазы, а в структуре композиции — кристаллической жесткой имидной фазы, что говорит о подавлении процесса кристаллизации в образцах композиции. Показано, что значения динамической вязкости расплава химически имидизованных образцов сополи(уретан-имид)а и композиции ниже, чем в случае их термически имидизованных аналогов. По данным динамомеханического анализа, исходный сополи(уретан-имид) проявляет свойства термоэластопласта. Композиции, включающие сополи(уретан-имид) и термопластичный полиимид, по свойствам близки к полиимидным термопластам конструкционного назначения.

Ключевые слова: сополи(уретан-имид); полиимид; полимерная смесь; термопласт; термогравиметрический анализ; дифференциальная сканирующая калориметрия; динамомеханический анализ; реология расплава; фазовое разделение; каучукоподобная высокоэластичность

DOI: 10.31857/S0044461820010053

Мультисегментные (сегментные) сополи(уретан-имид)ы по результатам исследований их синтеза, структуры и свойств в настоящее время стали выделять в имеющую самостоятельную ценность сравнительно новую группу технически значимых полимеров с высокой термостойкостью, превосходными механическими и транспортными (мембранными) свойствами [1–4]. Первоначально

сополи(уретан-имид)ы вызывали интерес как пленочные пермеационные мембраны для разделения смесей ароматических и алифатических углеводов [3, 4], в последние годы интерес сместился в сторону сополи(уретан-имид)ных термопластов, которые можно перерабатывать в более мягких условиях по сравнению с полиимидами [5, 6], и термоэластопластов (термопластичных эластомеров),

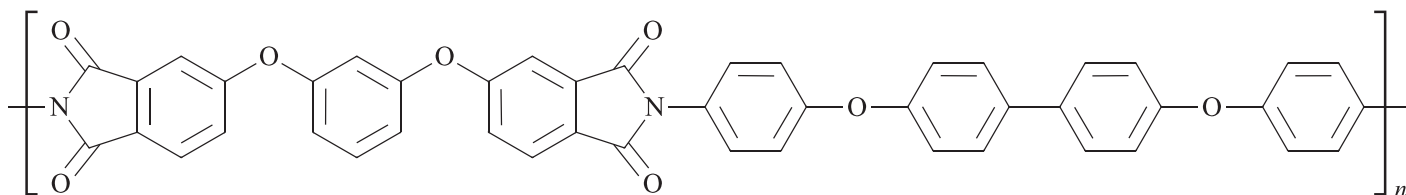
превосходящих по теплостойкости и прочности полиуретаны [7, 8].

Молекулярное строение мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имид)ов определяется общей формулой $[A-(B)_k]_n$ [9]. В каждом повторяющемся звене этих сополимеров содержится жесткий блок мономера А (ароматического имида, обрамленного уретановыми группами) и гибкий блок $(B)_k$ алифатического полиэфира, входящего в полиуретан, что обуславливает фазовое разделение доменов, образованных жесткими и гибкими блоками. Как следствие каждая фаза характеризуется присущей ей температурой стеклования. В то же время плавление или его отсутствие определяется возможностями кристаллизации фаз, при этом кристаллизация в объеме сопо-

ли(уретан-имид)а полиэфирной фазы по сравнению с имидной фазой представляется более вероятной.

При постановке работы нас интересовало получение на основе сополи(уретан-имид)а полимерной системы с одной кристаллической имидной фазой, определяющей в целом повышенную теплостойкость и прочность системы. Такую систему предполагалось получить путем смешения (в одном растворе) сополи(уретан-имид)а и частично кристаллического полиимида (ПИ).

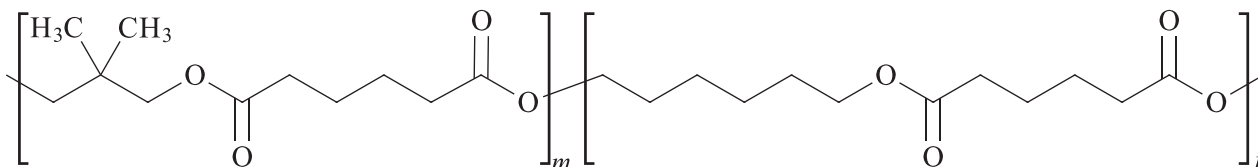
Способный к рекристаллизации из расплава полиимид поли- $\{[4,4'$ -бис(4''-N-феноксидифенил)-имид-1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензол} — ПИ (Р-ОДФО)



был впервые получен и охарактеризован в [10] и нашел применение [10, 11] в качестве высокотеплостойкого связующего для углепластиков с высокой работой межслоевого разрушения. Расширение области применения полиимида Р-ОДФО, на наш взгляд, определяется перспективами использования полимера при разработке новых материалов с памятью формы [12, 13] и для 3D-печати [14–16]. В связи с этим становится актуальным вопрос об условиях переработки смеси полимеров, включающей полиимид Р-ОДФО, методом литья под давлением. Облегчить жесткие условия переработки термопластичного полиимида Р-ОДФО представляется возможным благодаря использованию полиимида в смесевой компо-

зиции с термопластичным сополи(уретан-имид)ом. С этой точки зрения получение смесевой композиции приобретает практический смысл.

В задачу представленной работы входил поиск термопластичного сополи(уретан-имид)а, подходящего в качестве компонента для приготовления смесевой композиции с полиимидом Р-ОДФО. Чтобы обеспечить совместимость компонентов смеси, дизайн химической структуры сополи(уретан-имид)а пришлось ограничить полимерами, содержащими в цепях мономерные звенья полиимида Р-ОДФО. При этом в качестве полиэфирного блока была выбрана комбинация алифатических эфиров — поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновая кислота)



с умеренной молекулярной массой $M_n = 900$ (Alt).

В качестве объектов исследования в работе были использованы смесевые композиции, состоящие из полиимида Р-ОДФО и мультиблочного сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО), составленного из имидного блока Р-ОДФО и уретанового блока, образованного на основе указанного выше полиэфира и 2,4-толуиленидиизоцианата.

Экспериментальная часть

При приготовлении полимеров использовали исходные вещества: диангидрид 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола (диангидрид Р), $T_{пл} = 163–165^\circ\text{C}$ (ООО «ТехХимПром»); диамин- 1,4-бис(4'-аминофеноксид)бифенила (диамин ОДФО), $T_{пл} = 194–196^\circ\text{C}$ (VWR International); полиэфир с концевыми ги-

дроксильными группами — поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновую кислоту) (Alt), $M_n = 900$ (Aldrich); 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) (Aldrich); фталевый ангидрид (Фт), $T_{пл} = 131^\circ\text{C}$ (Aldrich).

Синтез сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)-(ОДФО) с термической имидизацией форполимера. В трехгорлой термостатируемой колбе, снабженной мешалкой и трубкой для ввода-вывода аргона, сплавляли полиэфир (Alt) ($M_n = 900$) с двукратным молярным избытком 2,4-толуилендиизоцианата (см. схему). К полученному расплаву терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом полиэфира Alt [промежуточному продукту ТДИ-Alt-ТДИ (1)] прибавляли диангидрид Р в количестве, необходимом для взаимодействия с концевыми изоцианатными группами продукта (1) для получения макромономера Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р (2). Образовавшийся расплав нагревали до завершения выделения углекислого газа (побочного продукта реакции изоцианатов с циклическими ангидридами). По завершении газообразования в колбу приливали N-метилпирролидон (N-МП) и в образовавшийся раствор макромономера Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р при комнатной температуре вносили диамин (ОДФО) в количестве, необходимом для полиацилирования диамина концевыми ангидридными группами макромономера Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р. Образовавшийся в результате полиацилирования раствор полиаминокислотного форполимера (3) подвергали термической имидизации в растворе N-МП. Образующуюся в результате имидизации воду отбирали в виде азеотропа с толуолом, используя колбу, снабженную насадкой Дина–Старка. По завершении имидизации реакционный раствор перерабатывали в виде пленок (поливом на поверхности гидрофобизованных стекол) или пресс-порошков (высаживанием в спиртовую ванну) с последующей сушкой полимеров.

Синтез сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)-(ОДФО) с химической (каталитической) имидизацией форполимера проводили по методике, описанной выше, вводя в раствор форполимера (3) в N-МП каталитическую (имидизующую) смесь, состоящую из толуола, третичного амина и пропионового ангидрида, при перемешивании при комнатной температуре [17]. По завершении химической имидизации реакционный раствор перерабатывали в пленки и пресс-порошки.

Получение образцов полиимида Р-ОДФО и полиимида Р-ОДФО(Фт) проводили по методике [17]. При этом мольное соотношение исходных веществ Р:ОДФО = 1:1, Р:ОДФО:Фт = 1:0.95:0.1. Имидизацию форполимеров и переработку полиимидов проводили по описанным выше методикам.

Характеристическая вязкость образцов полученных полимеров была в пределах 0.35–0.45 дл·г^{–1}.

Данные ИК-, ¹Н и ¹³С ЯМР-спектроскопии подтверждают заявленную структуру сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО).

ИК (НПВО), ν , см^{–1}: 3345, 3067, 2935, 2866, 1776, 1714, 1593, 1533, 1506, 1488, 1473, 1442, 1365, 1307, 1224, 1166, 1120, 972, 875, 827, 744.

ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 9.72, 8.95, 7.95, 7.75–6.91, 4.09–3.73, 2.38–2.20, 2.01, 1.64–1.43, 1.37–1.21, 0.98–0.78.

ЯМР ¹³С (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 173.2, 166.9, 157.0, 132.6, 132.2, 131.4, 131.1, 129.6, 128.7, 126.5, 124.2, 119.9, 119.2, 116.8, 114.0, 113.1, 68.9, 64.0, 33.6, 28.5, 25.5, 24.3, 21.7.

Термогравиметрический анализ (ТГА) полученных образцов пленок проводили на установке TG 209 F1 (Netzsch, Германия) в интервале температур 30–800°C при скорости нагрева 10 град·мин^{–1} в среде аргона. Вес образцов составлял 2–3 мг. В результате эксперимента были определены: остаточная масса при 800°C и температуры 5 и 10% потери массы (τ_5 , τ_{10}), так называемые индексы термостойкости.

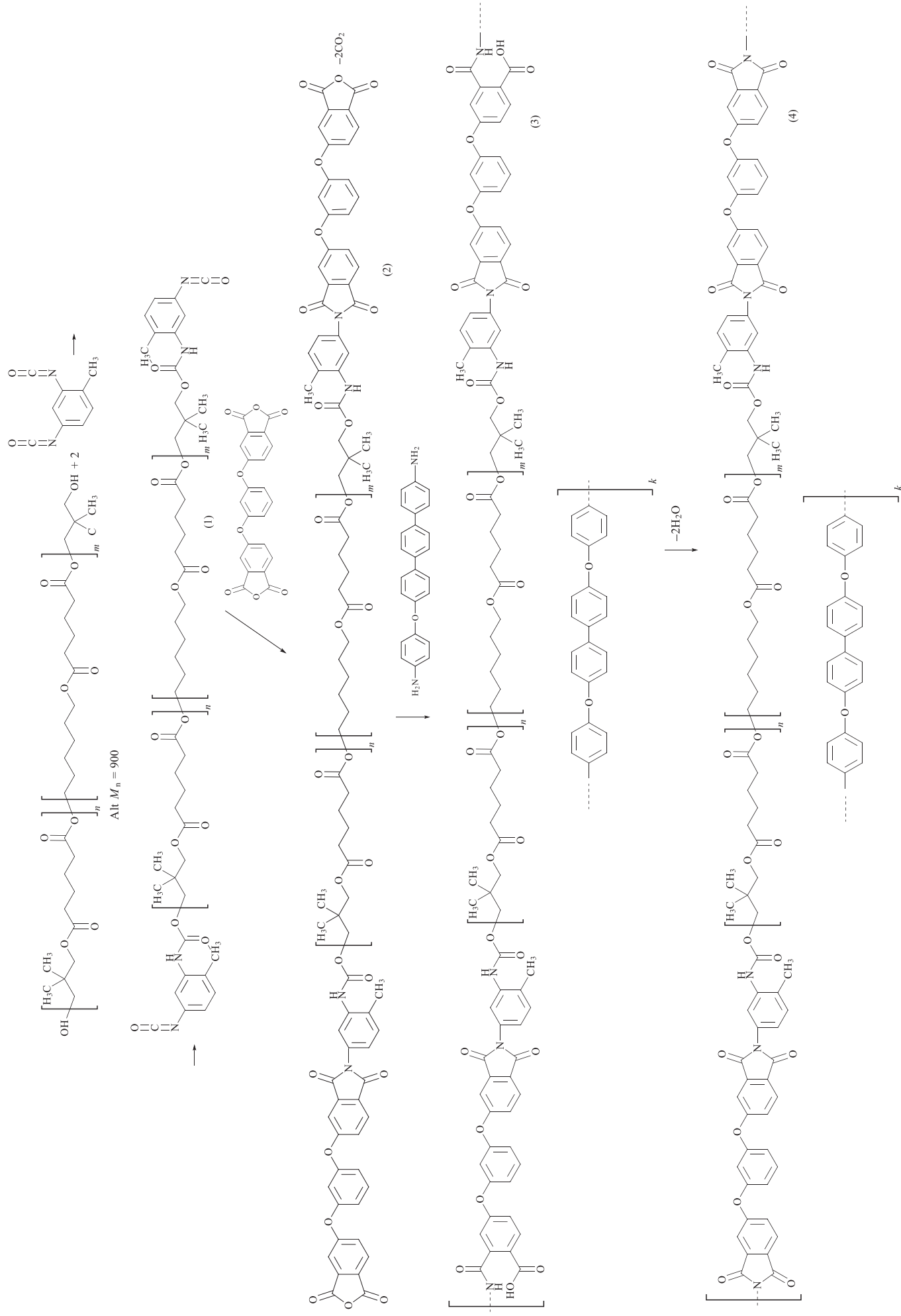
Температуры стеклования ($T_{ст}$), плавления ($T_{пл}$) и кристаллизации ($T_{кр}$), а также энтальпию плавления и кристаллизации (ΔH) образцов определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (Netzsch, Германия) при скорости подъема температуры 10 град·мин^{–1} в интервале –20÷+380°C в среде аргона. Вес образцов составлял 4–5 мг, $T_{ст}$ определяли по результатам второго сканирования.

Температурные зависимости динамических модуля упругости (E'), модуля потерь (E'') и тангенса угла механических потерь ($\tan\delta$) пленочных образцов мультиблочных сополимеров и композитов на их основе были получены методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 C (Netzsch, Германия). Измерения проводили на частоте 1 Гц, амплитуда деформации пленок составляла 0.1%, скорость подъема температуры — 5 град·мин^{–1}. $T_{ст}$ пленочных образцов определяли по температуре максимумов и перегибов температурных зависимостей $\tan\delta$.

Реологические испытания были проведены в реометре MCR301 фирмы Anton Paar в измерительном узле конус–плоскость CP25-2 (диаметр 25 мм, угол 2°, ISO 3219).

Деформационно-прочностные свойства определяли с использованием универсальной разрывной машины INSTRON 5943. Скорость испытания составляла 5 мм·мин^{–1}. Базовая длина пленочных образцов составляла 20 мм, ширина 2 мм.

Схема синтеза сополи(уретан-имид)а (Р-ГДИ-Alt-ГДИ-Р)(ОДФО)



Обсуждение результатов

Термические, механические и реологические свойства полиимида Р-ОДФО представлены в ряде исследований [18–22]. В настоящей работе использованы четыре новые модификации полиимида, полученные термической и химической имидизацией в растворе N-МП форполимеров (полиамидокислот) полиимида Р-ОДФО и его аналога Р-ОДФО(Фт) соответственно. При получении образцов Р-ОДФО строго выдерживалось стехиометрическое соотношение мономеров. В случае Р-ОДФО(Фт) полимерные цепи терминированы фталевым ангидридом. С учетом сказанного представлялось целесообразным привести кривые ТГА, ДСК и ДМА для четырех модификаций полиимида.

Как следует из данных ТГА (рис. 1), значимых различий в термостойкости образцов полимеров Р-ОДФО и Р-ОДФО(Фт) не наблюдается. Индексы термостойкости находятся в области температур: $\tau_5 = 540\text{--}554^\circ\text{C}$ и $\tau_{10} = 558\text{--}568^\circ\text{C}$ для Р-ОДФО; $\tau_5 = 552\text{--}553^\circ\text{C}$ и $\tau_{10} = 563\text{--}565^\circ\text{C}$ для Р-ОДФО(Фт), при этом значения остаточной массы образцов при $T = 800^\circ\text{C}$ находятся в области 56 и 57% соответственно.

Как видно из кривых ДСК (рис. 2), полимеры Р-ОДФО и Р-ОДФО(Фт) характеризуется четко выраженными температурами стеклования и плавления. В случае полиимида Р-ОДФО найдены значения $T_{\text{ст}} = 208^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 320^\circ\text{C}$, $\Delta H = 38.5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ для термически имидизованного образца; $T_{\text{ст}} = 212^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 319^\circ\text{C}$ и $\Delta H = 34.4 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ для химически имидизованного образца. В случае полиимида Р-ОДФО(Фт) $T_{\text{ст}} = 200^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 318^\circ\text{C}$, $\Delta H = 62.0 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ для термически имидизованного образца; $T_{\text{ст}} = 199^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 323^\circ\text{C}$ и $\Delta H = 45.0 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ для химически имидизованного образца.

Для химически имидизованного образца Р-ОДФО $T_{\text{ст}}$ на 4° выше, чем термически имидизованного. В случае Р-ОДФО(Фт) значения $T_{\text{ст}}$ совпадают, а ΔH термически имидизованного образца на 30% выше, чем химически имидизованного. Следует отметить, что образцы Р-ОДФО(Фт) в отличие от Р-ОДФО характеризуются более высокой степенью кристалличности (значения ΔH выше на 30%).

По температурам максимумов $\text{tg} \delta$ кривых ДМА термически имидизованных образцов (рис. 3) определены $T_{\text{ст}}$ полиимида Р-ОДФО (208°C) и Р-ОДФО(Фт) (194°C). Аналогичные результаты получены при исследовании этих образцов методом ДСК.

Сополи(уретан-имид) (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО) получали по схеме [8] (схема 1). Взаимодействие полиэфира — поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты), имеющей концевые гидроксильные группы (Alt), с двойным молярным избытком 2,4-толуилendiизоцианата приводило к образованию промежуточного макромономера (1) с концевыми изоцианатными группами. С использованием ароматического диангидрида Р макрономер (1) терминировали ангидридными группами, что приводило к образованию макромономера (2). На завершающих стадиях схемы осуществляли ацилирование ароматического диамина ОДФО макрономером (2), получая форполимер (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО) с амидокислотными группами в цепи (3). Проводя последующую имидизацию форполимера (циклизацию амидокислотных групп в имидные группы), приходили к целевому сополи(уретан-имиду) (4). В работе использовали две модификации сополиуретанимида (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО). Соответствующие образцы получали альтернативными способами термической или химической имидизации форполимера в растворе в N-МП.

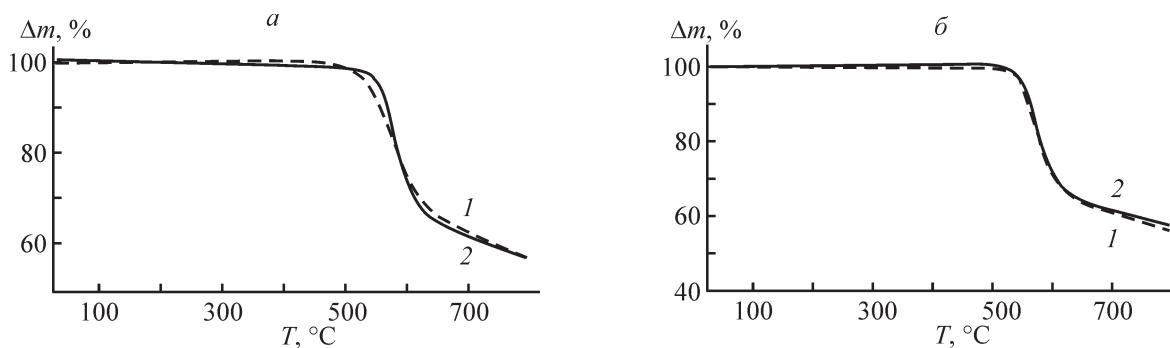


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа: зависимость потери массы от температуры Р-ОДФО (а), Р-ОДФО(Фт) (б).

1 — термическая, 2 — химическая имидизация.

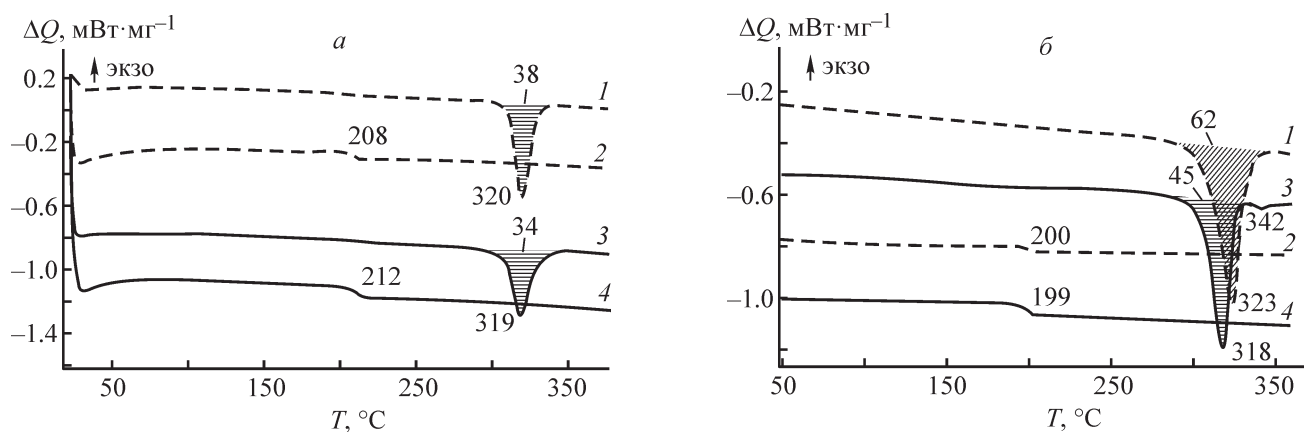


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии Р-ОДФО (а), Р-ОДФО(Фт) (б).

Термическая (штриховые линии) и химическая (сплошные линии) имидизация.

1, 3 — первое сканирование; 2, 4 — второе.

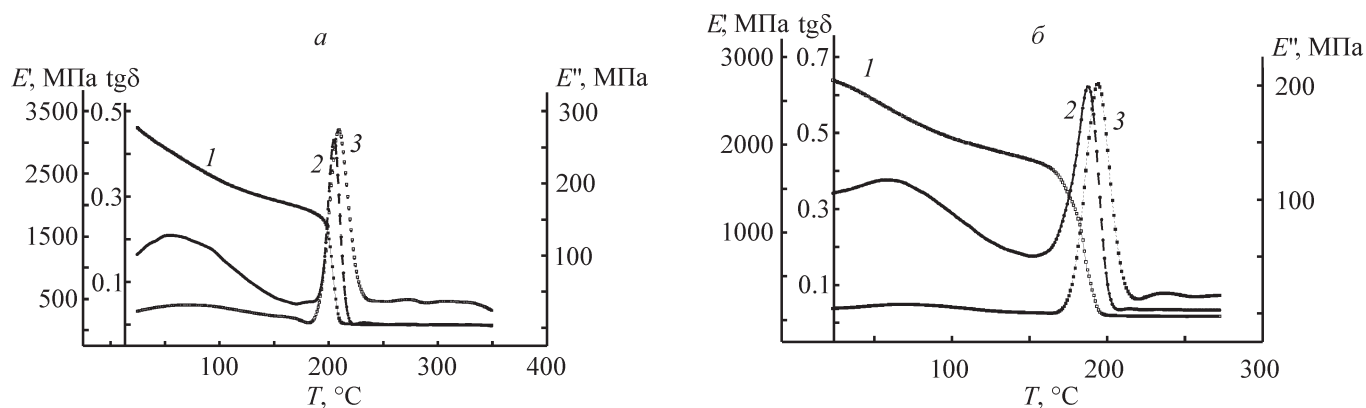
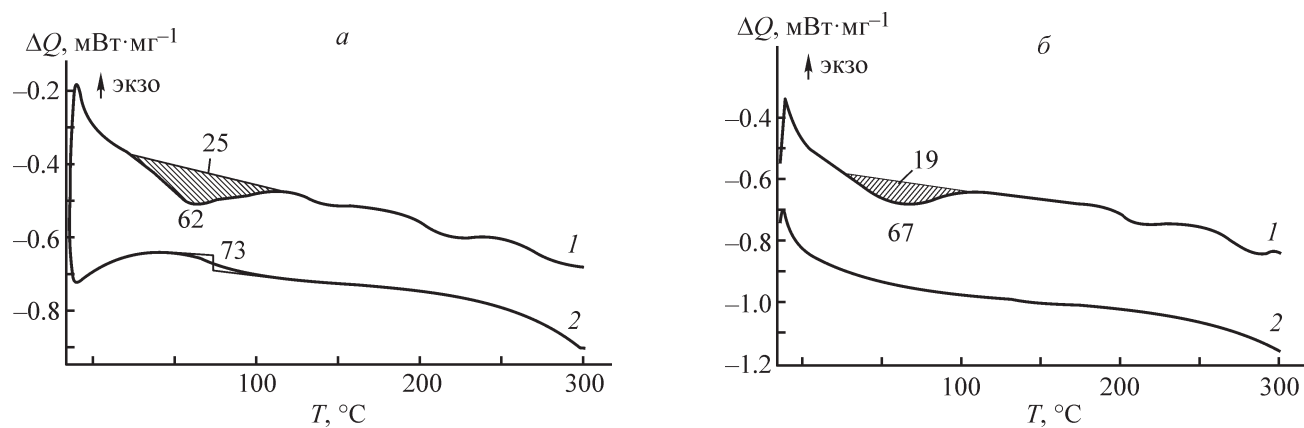
Рис. 3. Кривые динамомеханического анализа: температурные зависимости E' (1), E'' (2) и $\text{tg} \delta$ (3) для термически имидизованных образцов Р-ОДФО (а) и Р-ОДФО(Фт) (б).

Рис. 4. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии термически (а) и химически (б) имидизованного сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО).

1 — первое, 2 — второе сканирование.

На кривых ДСК отчетливо проявляются растянутые пики плавления алифатических блоков (рис. 4, а, б, кривые 1). В случае термически имидизованного полимера найдены значения $T_{пл} = 62^\circ\text{C}$ и $\Delta H = 25.2 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, для химически имидизованного полимера $T_{пл} = 67^\circ\text{C}$ и $\Delta H = 19.1 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Наличие кристаллической фазы в ряде случаев препятствует определению перехода стеклования (рис. 4, б, кривая 2). При этом определяется температура стеклования алифатической фазы термически имидизованного образца (рис. 4, а, кривая 2), $T_{пл} = 73^\circ\text{C}$.

Из кривых ДМА исследованных образцов (рис. 5) следует, что сополи(уретан-имид) (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)-(ОДФО) входит в число эластомеров. На кривых температурной зависимости модулей E' и E'' имеются выраженные плато каучукоподобной эластичности и при температуре выше 270°C переход в вязкотекучее состояние.

Определяемые для термически имидизованного образца по температурным перегибам и максимумам $\text{tg}\delta$ значения $T_{ст} = 92$ и 150°C — это температура стеклования алифатических блоков и температурная область частичной совместимости алифатических и ароматических блоков соответственно. Температуру стеклования ароматических блоков невозможно определить из-за перехода полимера в вязкотекучее состояние. Аналогичные $T_{ст}$ химически имидизованного образца несколько ниже — 66 и 122°C соответственно, и более четко прописывается максимум, отвечающий за температуру стеклования ароматических блоков, 196°C .

Обнаруживаемые методом ДМА различия в характеристиках свойств термически и химически имидизованных образцов сополи(уретан-имид)а находятся в согласии с имеющимися представлениями химии

полиимидов — многократно доказанная меньшая плотность упаковки полимерных цепей химически имидизованных полиимидов [17].

Характерной особенностью морфологии мультиблочных сополи(уретан-имид)ов является микрофазовое разделение. Как показано в [23, 24], это обстоятельство в полной мере относится к сополимеру (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО). При дизайне этого сополимера исходили из гипотетического представления о том, что относительно короткие цепи полиэфира Alt ($M_n = 900$) (по сравнению с другими используемыми при синтезе полиуретанов полиэфирами) обеспечат в объеме смесевых композиций такое взаимопроникновение термодинамически несовместимых гибких (полиэфирных) и жестких (имидных) микрофаз, которое достаточно для препятствия расслаиванию полимерных систем (сегрегации фаз и механическому разрушению полимерной системы).

При приготовлении смесевых композиций сополи(уретан-имид) (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО) /полиимид Р-ОДФО варьировалось содержание компонентов смеси: 25/75, 50/50, 75/25 мас%. Соотношение 75/25 мас% по результатам дальнейших исследований было признано оптимальным.

На кривых ДСК исследованных систем (рис. 6) практически исчезают пики плавления в низкотемпературной области. Для термически имидизованного образца отмечается лишь слабый пик плавления $T_{пл} = 70^\circ\text{C}$, $\Delta H = 4 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 6, а). При втором сканировании проявляется переход стеклования полимера, отвечающий за частичную совместимость ароматических и алифатических блоков смесевой композиции: для термически имидизованного образца $T_{ст} = 121^\circ\text{C}$, для химически имидизованного $T_{ст} = 117^\circ\text{C}$. Кроме того, при первом сканировании

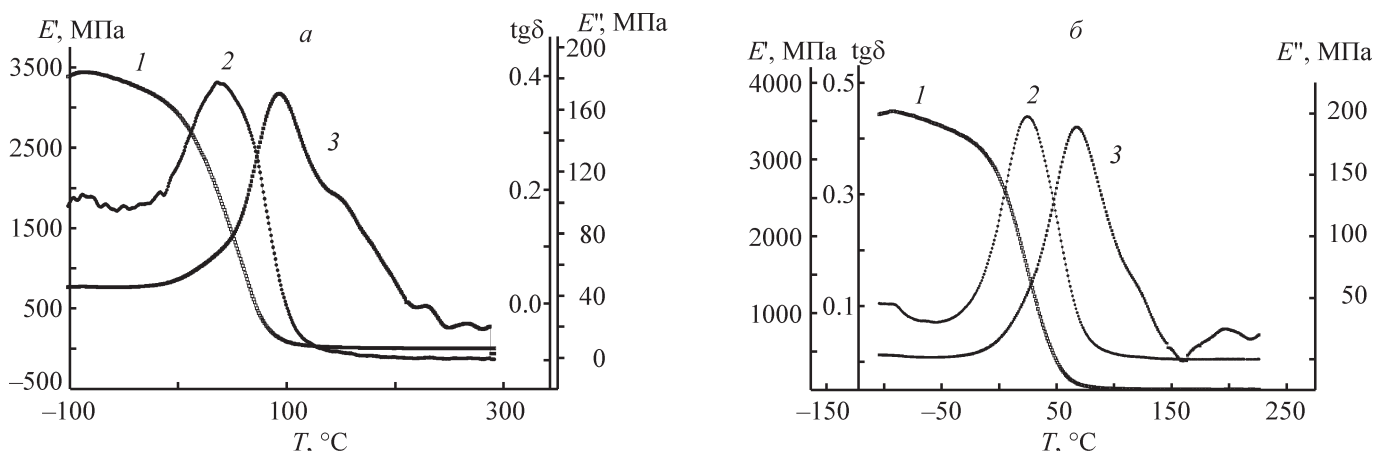


Рис. 5. Кривые динамомеханического анализа: температурные зависимости E' (1), E'' (2) и $\text{tg}\delta$ (3) для термически (а) и химически (б) имидизованного сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО).

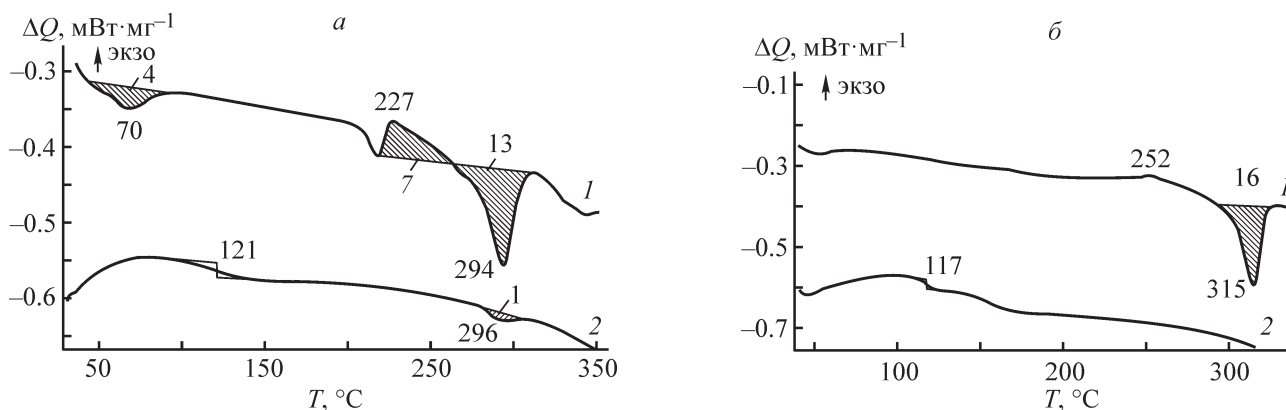


Рис. 6. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов термически (а) и химически (б) имидизованной смесевой композиции (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(ОДФО)/(Р-ОДФО) состава 75/25 мас%.

1 — первое, 2 — второе сканирование.

термически имидизованного образца (рис. 6, а, кривая 1) наблюдаются пики кристаллизации и плавления при 227 и 294°C соответственно, которые относятся к полиимиду Р-ОДФО. В случае химически имидизованного образца (рис. 6, б, кривая 1) уже практически не идет процесс кристаллизации образца (слабый пик при 252°C), но отмечается пик плавления $T_{пл} = 315^\circ\text{C}$ и $\Delta H = 16 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

Возможно, в смесевой полимерной системе имеет место совместная кристаллизация имидных блоков, принадлежащих как полиимиду, так и сополи(уретан-имид)у, и впоследствии при повышении температуры имеет место плавление кристаллических образований. Отмеченное обстоятельство свидетельствует о взаимопроникновении имидных микрофаз, принадлежащих каждому из исходных полимеров. Наличие в полимерной системе кристаллических

образований жестких имидных блоков ограничивает молекулярную подвижность полиэфирных цепей, принадлежащих гибким блокам, и препятствует их кристаллизации.

Картину температурных переходов, обнаруженных с помощью метода ДСК, целесообразно дополнить результатами исследования методом ДМА. При исследовании смесевой композиции (Р-ТДИ-Алт-ТДИ-Р)-(ОДФО)/(Р-ОДФО) состава 75/25 мас% наблюдаемые температурные перегибы и максимумы $\text{tg}\delta$ незначительно смещены по сравнению с образцами полиуретанимида в сторону низких температур. В случае термически и химически имидизованных образцов (рис. 7, а, б) наблюдались $T_{ст}$ (73 и 129°C) и (71 и 126°C) соответственно, отвечающие за температуры стеклования алифатических блоков и области частичной совместимости алифатических и ароматических

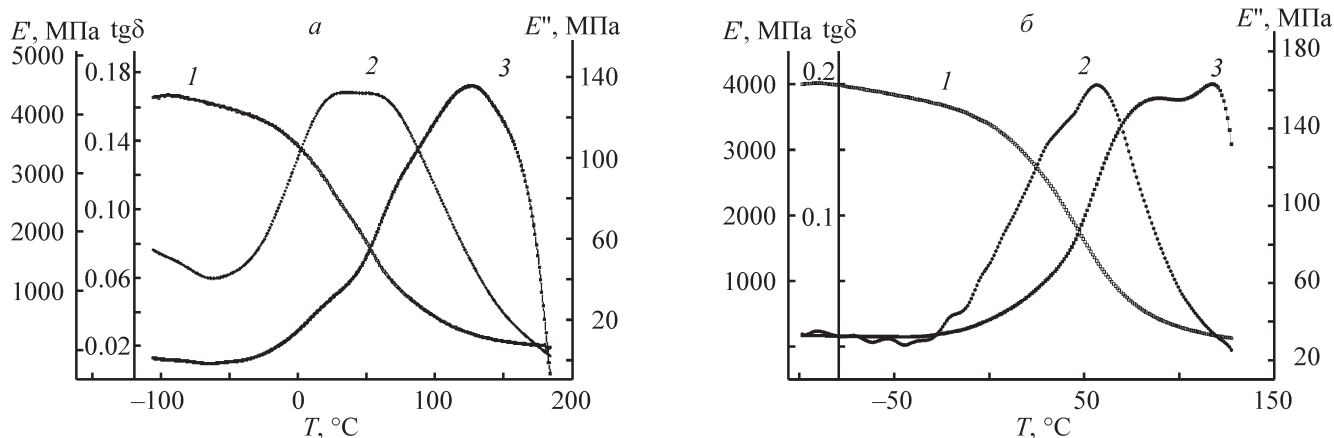


Рис. 7. Кривые динамомеханического анализа: температурные зависимости E' (1), E'' (2) и $\text{tg}\delta$ (3) смесевой композиции (Р-ТДИ-Алт-ТДИ-Р)(ОДФО)/(Р-ОДФО) состава 75/25 мас% для термически (а) и химически (б) имидизованных образцов.

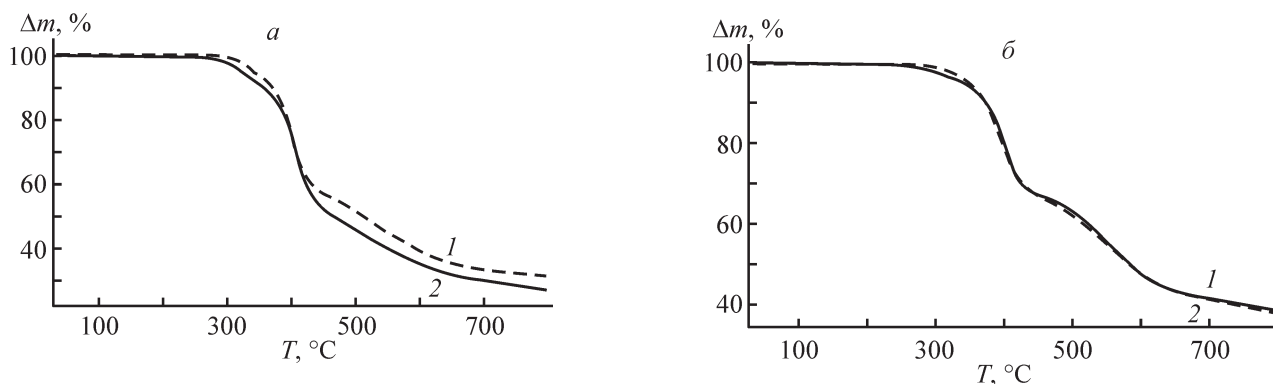


Рис. 8. Кривые термогравиметрического анализа: зависимость потери массы от температуры сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО) (а), смеси композиции (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(ОДФО)/(Р-ОДФО) состава 75/25 мас% (б).

1 — термическая, 2 — химическая имидизация.

блоков. Температуры стеклования, определенные методом ДМА, на 10° выше, чем ДСК. Необходимо отметить, что для всех исследованных образцов сохраняется постоянной разность $T_{ст}$ алифатических блоков и частично совместимой фазы (56°), т. е. степень их совместимости. Образцы разрушаются в процессе эксперимента при 170°C , ниже температуры стеклования ароматических блоков. Обрывы на соответствующих кривых при 170°C , весьма вероятно, обусловлены наличием кристаллической фазы, на которую указано в эксперименте ДСК (рис. 6).

Как следует из данных ТГА (рис. 8), исследуемые полимеры относятся к числу термостойких полимеров. Для сополи(уретан-имид)а (рис. 8, а) индексы термостойкости имеют значения $\tau_5 = 338^\circ\text{C}$, $\tau_{10} = 402^\circ\text{C}$ для термически имидизованного и $\tau_5 = 321^\circ\text{C}$, $\tau_{10} = 405^\circ\text{C}$ для химически имидизованного полимера. В свою очередь смеси композиции (сополи(уретан-имид)/полиимид)а состава 75/25 мас% (рис. 8, б) имеют значения $\tau_5 = 349^\circ\text{C}$, $\tau_{10} = 375^\circ\text{C}$ для термически имидизованного и $\tau_5 = 343^\circ\text{C}$, $\tau_{10} = 373^\circ\text{C}$ для химически имидизованного полимера.

Значения остаточной массы образцов сополи(уретан-имид)а и смеси композиции при $T = 800^\circ\text{C}$ находятся в области 30 и 40% соответственно.

В дальнейшей работе при приготовлении смесевых композиций полиимидная составляющая (Р-ОДФО) была заменена на Р-ОДФО(Фт), т. е. стали использовать полиимид меньшей молекулярной массы в предположении, что это повысит текучесть расплава композиции при дальнейшей переработке.

На рис. 9 приведены кривые ДСК для термически имидизованной композиции (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)-(ОДФО)/(Р-ОДФО)(Фт) состава 75/25 мас%. В отличие от ранее рассмотренного случая (рис. 9, а)

на кривой первого сканирования (рис. 9, кривая 1) полностью отсутствует пик плавления, относящийся к алифатической фазе полимера. В высокотемпературной области наблюдается пик кристаллизации 245°C , энтальпия которого в 2 раза выше и составляет $14 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Оба образца (рис. 9, а; рис. 6) имеют пики плавления в области 300°C и $\Delta H = 13 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

На кривой второго сканирования (рис. 9, кривая 2) наблюдается переход стеклования, отвечающий за частичную совместимость ароматических и алифатических блоков смеси композиции, — $T_{ст} = 124^\circ\text{C}$, слабый пик плавления 303°C и $\Delta H = 2.62 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Важно подчеркнуть, что в случае смесевых композиций (рис. 9 и 6) на кривых ДСК практически отсутствуют пики плавления алифатических полиэфирных блоков, которые наблюдались в случае сополи(уре-

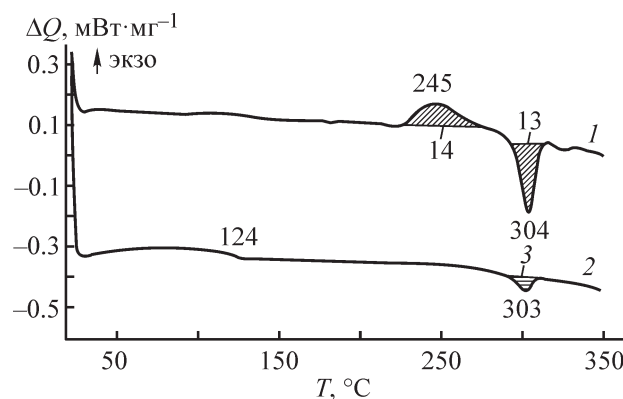


Рис. 9. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образца термически имидизованной смеси композиции (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО)/(Р-ОДФО)-(Фт) состава 75/25 мас%.

1 — первое, 2 — второе сканирование.

тан-имид)ов (рис. 4), т. е. подавляется возможность кристаллизации полиэфирных блоков.

Сделанные выше наблюдения относительно различий в свойствах термически и химически имидизованных образцов исходного полиимиды, исходного сополи(уретан-имид)а и смесевой композиции на их основе подтверждаются результатами реологических испытаний расплавов этих образцов. Как следует из хода кривых рис. 10, значения динамической вязкости расплава химически имидизованных образцов ниже, чем в случае термически имидизованных аналогов. Кроме того, значения динамической вязкости расплава в случае образцов смесевой композиции нарастают при постоянной температуре значительно быстрее, чем для образцов исходного сополи(уретан-имид)а.

Первые участки представленных на рис. 11 (до температуры 304°C) кривых динамической вязкости свидетельствуют о том, что система находится в твердом состоянии (тангенс угла динамических потерь меньше 1). На втором и третьем участках это жидкость ($\tan \delta > 1$), но жидкость с внутренней остаточной структурой. Далее развивается процесс сшивки (процесс роста структуры) — значения $\tan \delta$ снова меньше 1, это уже не жидкость. Представленные результаты являются типичными для исследованных в работе полимерных систем и требуют учета при переработке этих систем методом литья под давлением.

Исследуемые полимеры образуют прочные эластичные пленки (рис. 12). При переходе от сополи(уретан-имид)а (рис. 12, кривая 2) к смесевой композиции (кривая 1) имеет место видоизменение деформационного поведения материала. В случаях полиимидов (рис. 12, кривые 3, 4) наблюдается ярко

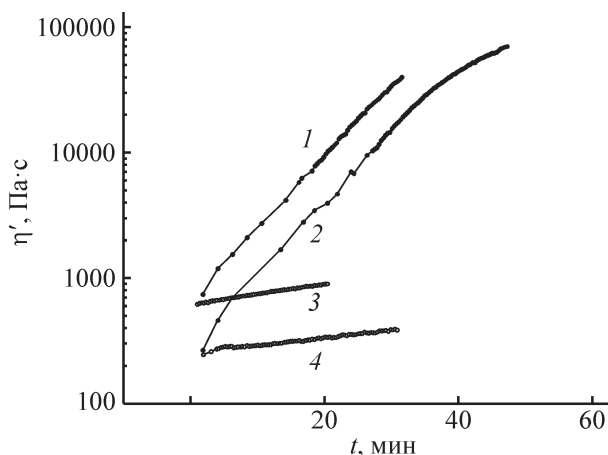


Рис. 10. Зависимость динамической вязкости расплава от времени при заданной постоянной круговой частоте ($1 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$) и деформации (1%) образцов сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО) и смесевой композиции (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО)/(Р-ОДФО) состава 75/25 мас%.

Термически имидизованная смесевая композиция, $T = 345^\circ\text{C}$ (1); химически имидизованная смесевая композиция, $T = 345^\circ\text{C}$ (2); термически имидизованный сополи(уретан-имид), $T = 240^\circ\text{C}$ (3); химически имидизованный сополи(уретан-имид), $T = 230^\circ\text{C}$ (4).

выраженный пластический характер деформирования: в области деформации менее 10% на кривых наблюдается максимум — «зуб пластичности», а последующее деформирование происходит через образование шейки и распространение ее через образец. По сравнению с сополи(уретан-имид)ом образец смесевой композиции характеризуется большей разрывной прочностью (60 МПа) и меньшим удлинением при разрыве (80%).

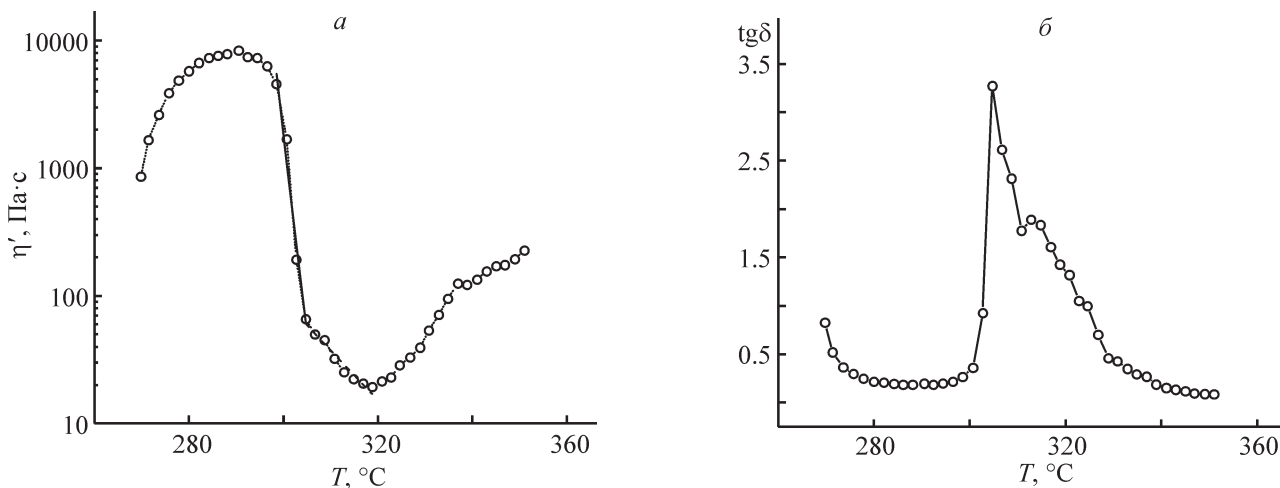


Рис. 11. Температурные зависимости динамической вязкости (обработка по формуле Аррениуса с энергией активации вязкого течения 256 и $125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) (а) и тангенса угла динамических потерь (б) для образца термически имидизованной смесевой композиции (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО)/(Р-ОДФО)(Фт) состава 75/25 мас%.

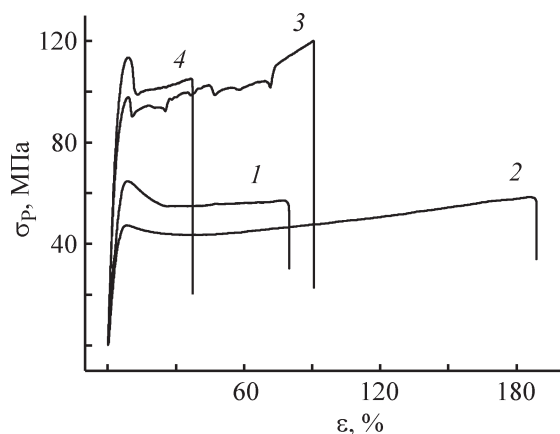


Рис. 12. Деформационные кривые растяжения термически имидизованных пленок.

1 — смешевая композиция (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО)/(Р-ОДФО) состава 75/25 мас%, 2 — сополи(уретан-имид) (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО), 3 — полиимид Р-ОДФО, 4 — полиимид (Р-ОДФО)(Фт).

Выводы

В результате исследования способности к кристаллизации смешевой полимерной системы, включающей сополи(уретан-имид) с кристаллизующимися полиэфирными блоками и полиимид с кристаллизующимися имидными блоками, показано, что в полученных пленочных образцах смешевой композиции подавляется кристаллизация гибких полиэфирных блоков — производных 1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты. Температуры стеклования алифатических и ароматических блоков термически имидизованных образцов выше, чем химически имидизованных, некоторая степень совместимости микрофаз сохраняется постоянной для всех исследованных объектов. Приготовленные полимерные композиции по комплексу физико-механических свойств близки к полиимидным термопластам конструкционного типа.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00381/19.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Диденко Андрей Леонидович, к.х.н., с.н.с. ИВС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4285-7734>

Смирнова Валентина Евгеньевна, к.ф.-м.н., с.н.с. ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5145-3083>

Попова Елена Николаевна, н.с. ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8470-8994>

Ваганов Глеб Вячеславович, к.т.н., с.н.с. ИВС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0210-7456>

Кузнецов Данила Александрович, м.н.с. ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9868-134X>

Елоховский Владимир Юрьевич, вед. инж. ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9123-4926>

Иванов Алексей Геннадьевич, к.х.н., н.с. ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4666-1333>

Светличный Валентин Михайлович, д.х.н., г.н.с. ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>

Юдин Владимир Евгеньевич, д.х.н., проф., г.н.с. ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-4767>

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

Список литературы

- [1] Sang X., Wang P., Ai L., Li Y., Bu J. A Review on synthesis and property of polyurethane-imide // *Advanced Mater. Res.* 2011. V. 284. P. 1746–1749. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.284-286.1746>
- [2] Yeganeh H., Shamekhi M. A. Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.006>
- [3] US Pat. 4929358 (publ. 1990). Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics.
- [4] Solimando X., Babin J., Arnal-Herault C., Wang M., Barth D., Roizard D., Doillon-Halmenschlager J.-R., Poncot M., Royaud I., Alcouffe P., David L., Jonqueres A. Highly selective multi-block poly(ether-urea-imide)s for CO₂/N₂ separation: Structure-morphology-properties relationships // *Polymer.* 2017. V. 131. P. 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.007>
- [5] Masiulani B., Hrouz J., Baldrian J., Ilavský M., Dušek K. Dynamic mechanical behavior and structure of polyurethaneimides // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. N 5. P. 1941–1951. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340512>
- [6] Ueda T., Shin-Ichi I. Synthesis and properties of novel polyurethane-imide elastomers // *Org. Polym. Mater.* 2018. V. 8. N 1. P. 1–13. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2018.81001>
- [7] Ueda T., Nishio T., Inoue S. Influences of diamines on the morphologies and the chemical thermal, and mechanical properties of polyurethane-imide

- elastomers // *Open J. Org. Polym. Mater.* 2017. V. 7. P. 47–60.
<https://doi.org/10.4236/ojorm.2017.74004>
- [8] *Didenko A., Smirnova V., Vaganov G., Popova E., Elovskovskii V., Toloshko O., Vasilyeva E., Kuznetsov D., Svetlichnyi V., Yudin V., Kudryavtsev V.* Synthesis of multiblock copoly(urethane-imide)s for high heat-resistant thermoelastoplasts // *J. Int. Sci. Publ.: Materials, Methods and Technol.* 2018. V. 12. P. 144–158.
- [9] *Gerkin R. M., Hilker B. L.* Block Copolymers: Segmented. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* 2001. P. 730–732.
<https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00140-6>
- [10] Пат. РФ 2279452 (опубл. 2006). Частично кристаллическое плавкое полиимидное связующее и композиция для его получения.
- [11] *Юдин В. Е., Светличный В. М.* Влияние структуры и формы наночастиц наполнителя на физические свойства полиимидных композитов // *Рос. хим. журн.* 2009. Т. 53. № 4. С. 75–85 [*Yudin V. E., Svetlichnyi V. M.* Effect of the structure and shape of filler nanoparticles on the physical properties of polyimide composites // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 10. P. 2157–2169.
<https://doi.org/10.1134/s1070363210100452>].
- [12] *Koerner H., Strong R. J., Smith M. L., Wang D. H., Tan L.-S., Lee K. M., White T. J., Vaia R. A.* Polymer design for high temperature shape memory: low crosslink density polyimides // *Polymer.* 2013. V. 54. P. 391–402.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.11.007>
- [13] *Kong D., Xiao X.* Rigid high temperature heat shrinkable polyimide tubes with functionality as reducer couplings // *Sci. Reports.* 2016. V. 6. P. 44936–44946. <https://doi.org/10.1038/srep44936>
- [14] *Hegde M., Meenakshisundaram V., Chartrain N., Sekhar S., Tafti D., Williams C. B., Long T. E.* 3D printing all-aromatic polyimides using mask-projection stereolithography: processing the nonprocessable // *Advanced Mater.* 2017. V. 29. P. 1701240 (1–7).
<https://doi.org/10.1002/adma.201701240>
- [15] *Zhang F., Tuck C., Hague R., Saleh E., Li Y., Wildman R.* Inkjet printing of polyimide insulators for the 3D printing of dielectric materials for microelectronic applications // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. P. 43361 (1–11). <https://doi.org/10.1002/app.43361>
- [16] *Christ J. F., Hohimer C. J., Aliheidari N., Ameli A., Mo C., Pötschke P.* 3D printing of highly elastic strain sensors using polyurethane/multiwall carbon nanotube composites // *Proc. SPIE 10168, Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems.* 2017, Proc. of SPIE V.10168 101680E (1–7). <https://doi.org/10.1117/12.2259820>
- [17] *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.* Полиимиды класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
- [18] *Костырева Т. А., Панов Ю. Н., Диденко А. Л., Силинская И. Г., Светличный В. М., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В.* Регулирование вязкости расплавов частично кристаллических полиимидов, используемых для получения углепластиков // *ЖПХ.* 2004. Т. 77. С. 1370–1373 [*Kostereva T. A., Panov Yu. N., Didenko A. L., Silinskaya I. G., Svetlichnyi V. M., Yudin V. E., Kudryavtsev V. V.* Controlling the viscosity of melts of partially crystalline polyimides used for preparing carbon-reinforced plastics // *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. V. 77. N 8. P. 1355–1358.
<https://doi.org/10.1007/s11167-005-0029-1>].
- [19] *Gofman I. V., Yudin V. E., Orell O., Vuorinen J., Grigoriev A. Ya., Svetlichnyi V. M.* Influence of the degree of crystallinity on the mechanical and tribological properties of high performance thermoplastics over a wide range of temperatures: from room temperature up to 250°C // *J. Macromol. Sci. Part B: Physics.* 2013. V. 52. P. 1848–1860.
<https://doi.org/10.1080/00222348.2013.808932>
- [20] *Smirnova V. E., Gofman I. V., Yudin V. E., Dobrovolskaya I. P., Shumakov A. N., Didenko A. L., Marom G.* Orientated crystallization in drawn thermoplastic polyimide modified by carbon nanofibers // *Polym. Eng. Sci.* 2009. V. 49. P. 217–222.
<https://doi.org/10.1002/pen.21241>
- [21] *Toshchevnikov V. P., Smirnova V. E., Yudin V. E., Svetlichnyi V. M.* Dynamic mechanical analysis and molecular mobility of the R-BAPB type polyimide // *Macromol. Symp.* 2012. V. 316. P. 83–89. <https://doi.org/10.1002/masy.201250611>
- [22] *Yudin V. E., Svetlichnyi V. M., Shumakov A. N., Schechter R., Harel H., Marom G.* Morphology and mechanical properties of carbon fiber reinforced composites based on semicrystalline polyimides modified by carbon nanofibers // *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufacturing.* 2008. V. 39. P. 85–90.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.026>
- [23] *Суханова Т. Е., Кузнецова Т. А., Выегжанина М. Э., Диденко А. Л., Кузнецов Д. А., Светличный В. М., Зубарь Т. И., Лапицкая В. А., Судиловская К. А., Волков А. Я., Кутин А. А., Кудрявцев В. В., Чижик С. А.* Исследование влияния модификации (сегментных) сополиэфиримидов кремнийорганическим полисилоксановым полимером с помощью зондовых методов // *Нанотехнологии: Наука и производство.* 2017. № 4. С. 55–64.
- [24] *Kuznetsova T. A., Zubar T. I., Lapitskaya V. A., Sudzilouskaya K. A., Chizhik S. A., Didenko A. L., Svetlichnyi V. M., Vylegzhanina M. E., Kudryavtsev V. V., Sukhanova T. E.* Tribological properties investigation of the thermoplastic elastomers surface with the AFM lateral forces mode // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 256 P. 012022.
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/256/1/012022>