ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С, 2020, том 62, № 2, с. 86–107

УДК 541.64:542.954

МУЛЬТИБЛОЧНЫЕ СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИД)Ы СО СВОЙСТВАМИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2020 г. А. Л. Диденко[1,*], Д. А. Кузнецов[1], Г. В. Ваганов[1], В. Е. Смирнова[1], Е. Н. Попова[1], А. Г. Иванов[1], В. М. Светличный[1], В. Е. Юдин[1], В. В. Кудрявцев[1]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

**e-mail: vanilin72@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.
После доработки 06.05.2020 г.
Принята к публикации 20.05.2020 г.

Представлен обзор работ, выполненных в Институте высокомолекулярных соединений РАН, в области мультиблочных сополи(уретан-имид)ов – относительно нового подкласса термостойких полимеров. Осуществлен синтез представительного семейства сополи(уретан-имид)ов, отличающихся химическим строением и соотношением гибких полиэфирных и жестких уретан-имидных блоков. Получены смесевые композиции, составленные из синтезированных сополи(уретан-имид)ов и термопластичных полиимидов. Изучено влияние химического строения гибких и жестких блоков и их соотношения на переходы стеклования и плавления исследованных полимерных систем. Предложены полимерные системы, образующие стабильные расплавы и пригодные для переработки в толстостенные изделия – термоэластопласты.

DOI: 10.31857/S2308114720020041

Сополи(уретан-имид)ы представляют собою сравнительно новую группу технически значимых полимеров с высокой теплостойкостью и превосходными механическими свойствами [1–3]. Эта группа полимеров интересна тем, что позволяет комбинировать в одном материале макроскопические свойства двух различных полимеров: полиуретанов и полиимидов. Полиуретаны, являясь крупнотоннажными многофункциональными эластомерами, имеют серьезный недостаток, заключающийся в слабой устойчивости к тепловым нагрузкам [4]. Полиимиды, относящиеся к гетероциклическим полимерам, характеризуются высокой термической стабильностью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, но трудно перерабатываются в технические изделия, что существенно ограничивает область их применения [5]. Благодаря сочетанию отличительных свойств полиуретанов и полиимидов, сополи(уретан-имид)ные эластомеры становятся более прочными и более устойчивыми к тепловым нагрузкам, сохраняют способность к переработке в пленки и толстостенные изделия [6, 7]. Сополи(уретан-имид)ы известны с начала 1980-х годов [8]. В последнее время интерес к сополи(уретан-имид)ам обусловлен возможностью получения на их основе нового поколения конструкционных термоэластопластов и мембран для разделения газов и органических жидкостей [9–11].

Разнообразные способы синтеза сополи(уретан-имид)ов представлены в работе [12]. В работах нашей исследовательской группы синтез сополи(уретан-имид)ов осуществлен через промежуточную стадию образования полиуретан-эфирных макромономеров с концевыми ангидридными группами.

При дизайне поли(уретан-имид)ов предлагается вводить в каждое повторяющее звено полиуретана имидный бензгетероцикл. В соответствии с этим, молекулярное строение поли(уретан-имид)ов определяют как у полимеров с формулой $[A-(B)_k]_n$, а именно мультиблочных (сегментных) блок-сополимеров [13]. В каждом повторяющемся звене таких сополимеров содержится жесткий блок мономера A (ароматического имида, обрамленного уре-

тановыми группами) и гибкий блок $(B)_k$ алифатического полиэфира, входящего в полиуретан. Как правило, блоки А и $(B)_k$ термодинамически не совместимы и образуют в объеме сополимера микрофазы. При этом под микрофазами понимаются микрообласти, в которых концентрируются сегменты одинакового химического строения.

Свойства сополи(уретан-имид)ов определяются комбинацией гибкости цепей полиэфирных сегментов, жесткости (уретан-имид)ных сегментов, частичным взаимопроникновением фаз, водородными связями и другими межмолекулярными взаимодействиями. Благодаря фазовому разделению, образцы сополи(уретан-имид)ов имеют свойства эластомеров: значения температуры их стеклования находятся в отрицательной по шкале Цельсия области; температурные зависимости модуля упругости, измеренные выше температуры стеклования, имеют протяженные плато каучукоподобной эластичности, а деформация до разрушения этих образцов составляет сотни процентов [14]. Конструкционные материалы на основе сополи(уретан-имид)ов имеют по сравнению с полиуретанами более высокую прочность, теплостойкость и плато их каучукоподобной эластичности простираются до значительно более высоких значений температуры. Микрофазовое разделение в сополи(уретан-имид)ах используют, в частности, в дизайне первапорационных мембран [15]. Домены, образованные жесткими сегментами, препятствуют набуханию мембраны в наиболее проникающем компоненте разделяемой системы.

Высокотеплостойкие эластомеры, которые можно перерабатывать на том же оборудовании, что и традиционные термопласты, например методами экструзии, литья под давлением, прессованием или с использованием современных аддитивных технологий, принято называть термоэластопластами. В связи с возросшим интересом техники к термоэластопластам представлялось целесообразным определить: как грамотно модифицировать существующие термопластичные полиимиды и полиуретаны с тем, чтобы на их основе получить термоэластопластичные сополи(уретан-имид)ы, т.е. научиться переходить от полиимидных термопластов к высокотеплостойким сополи(уретан-имид)ным термоэластопластам. В настоящей статье рассматривается проблема перехода от термопластичных полиимидов к сополи(уретан-имид)ным термоэластопластам путем модификации химической структуры термопластичных полиимидов с помощью алифатических полиэфиров, терминированных диизоцианатами. В задачу работы входило показать, какое влияние химическое строение макромолекул сополи(уретан-имид)ов и состав композитов сополи(уретан-имид)ов с термопластичными имидами, а также факторы разделения и взаимодействия фаз, образуемых гибкими полиэфирными и жесткими имидными блоками, оказывают на температуру стеклования, температуру плавления и механические свойства исследуемых полимерных систем.

Все сополи(уретан-имид)ы и композиции на их основе, свойства которых обсуждаются в представленной статье, были впервые получены и исследованы в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Подробные методики синтеза полимеров опубликованы в работах [16–20]. Так, синтез сополи(уретан-имидов) состоит из двух стадий, которые проводят в одном реакционном сосуде без выделения промежуточных продуктов. Первая стадия представляет собой получение макромономера – диангидрида, содержащего в цепи уретановые и имидные группы. Синтез макромономера начинается с терминирования диола (т.е. полиэфира, имеющего концевые гидроксильные группы) диизоцианатом с образованием концевых уретановых групп. Макродиизоцианат вводят в реакцию с двойным мольным количеством диангидрида, что влечет образование макромономера с концевыми ангидридными группами. При этом одна из ангидридных групп реагирует с концевой изоцианатной группой с образованием имидного цикла при элиминировании углекислоты в соответствии с химией уретанов. Вторая стадия – расширения макроцепи – осуществляется в результате поликонденсации макромономера, содержащего концевые ангидридные группы, с диамином при комнатной температуре в растворе N-метил-2-пироллидона (**МП**) с образованием полиамидокислоты. Последняя подвергается реакции имидизации (циклизации) в растворе или твердой фазе с получением целевых полимеров сополи(уретан-имид)ов в соответствии с химией полиимидов. Ниже приведена общая схема модификации полиимидов (синтеза сополи(уретан-имид)ов) [20]:

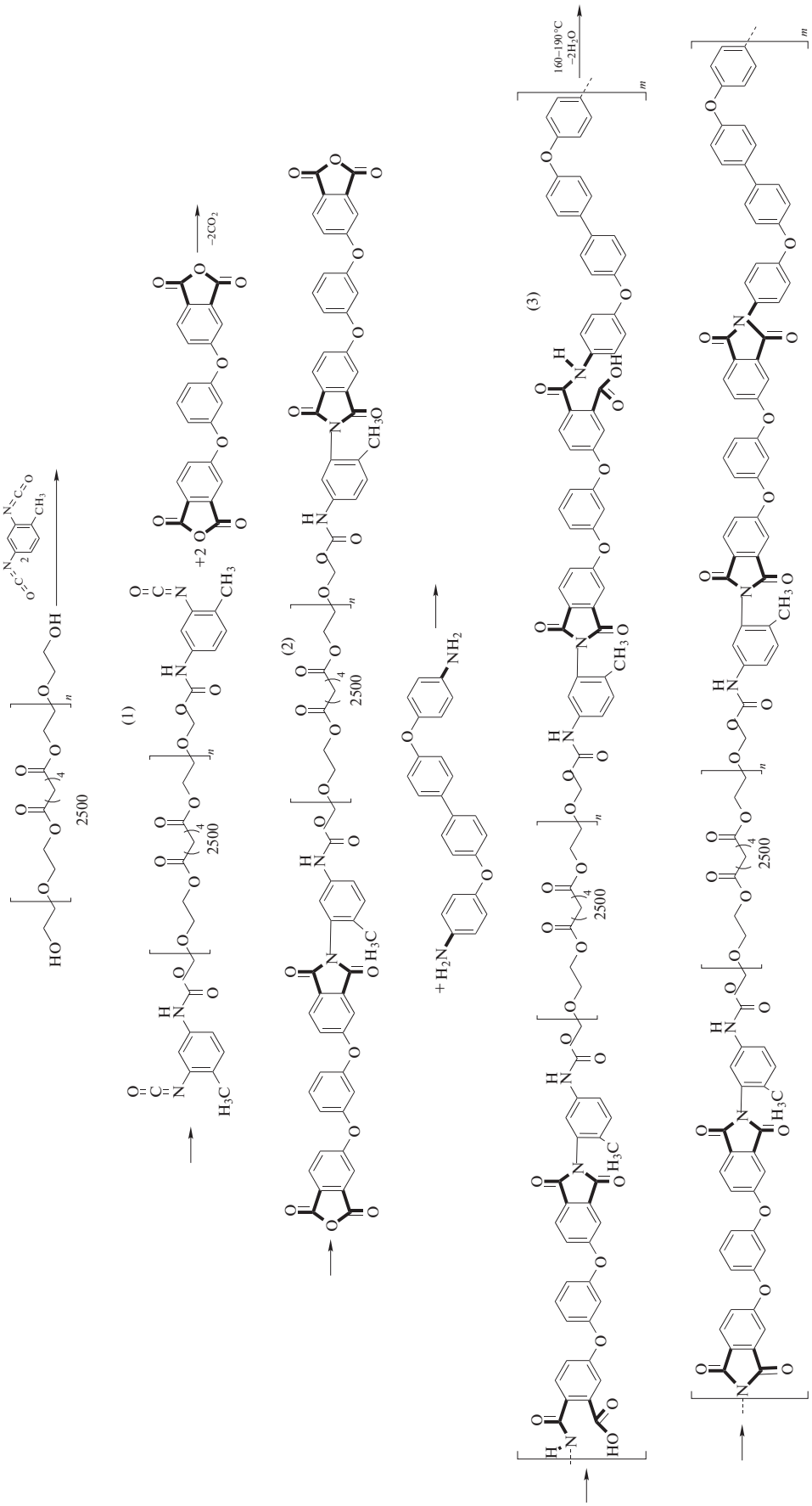


Схема 1.

Представленная схема нашла подтверждение в работе [21], в которой макромономер с концевыми ангидридными группами был выделен и введен в реакцию поликонденсации с ароматическим диамином, что позволило получить сополи(уретан-имид).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированные полимеры идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии и метода ЯМР. Термостойкость полимеров определяли методом ТГА на приборе “TG 209 F1” (“Netzsch”, Германия). Испытания образцов полимера проводили в диапазоне температуры от 30 до 800°C при скорости их нагревания 10 град/мин в инертной среде аргона. Масса образцов составляла 2–3 мг. В результате ТГА установили: остаточная масса образца полимера при 800°C, температура 5 и 10% потери его массы (τ_5, τ_{10}). Температуру стеклования T_c и плавления $T_{пл}$ полимера находили методом ДСК на приборе “DSC 204 F1” (“Netzsch”, Германия). Испытания осуществляли в диапазоне температуры от –80 до 330°C при скорости их нагревания 10 град/мин в инертной среде аргона. Масса образцов составляла 4–5 мг. Выполнили расчет энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ аморфно-кристаллических образцов.

Вязкоупругие характеристики полимерных пленок и молдингов: модуля упругости E', модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь tgδ характеризовали методом динамического механического анализа (**ДМА**). Измерения проводили на установке динамических механических испытаний “DMA 242C” (“Netzsch”, Германия) в режиме растяжения при частоте прилагаемого напряжения 1 Гц, скорости подъема температуры 5 град/мин и амплитуде деформации 0.1% до перехода образца в вязкотекучее состояние или термодеструкции. Для испытаний методом ДМА использовали пленочные образцы в виде полос толщиной 40–60 мкм, шириной 2 мм и длиной базы 10 мм, а также образцы молдингов в виде пластинки толщиной 1.5 мм, шириной 4 мм и длиной базы 15 мм.

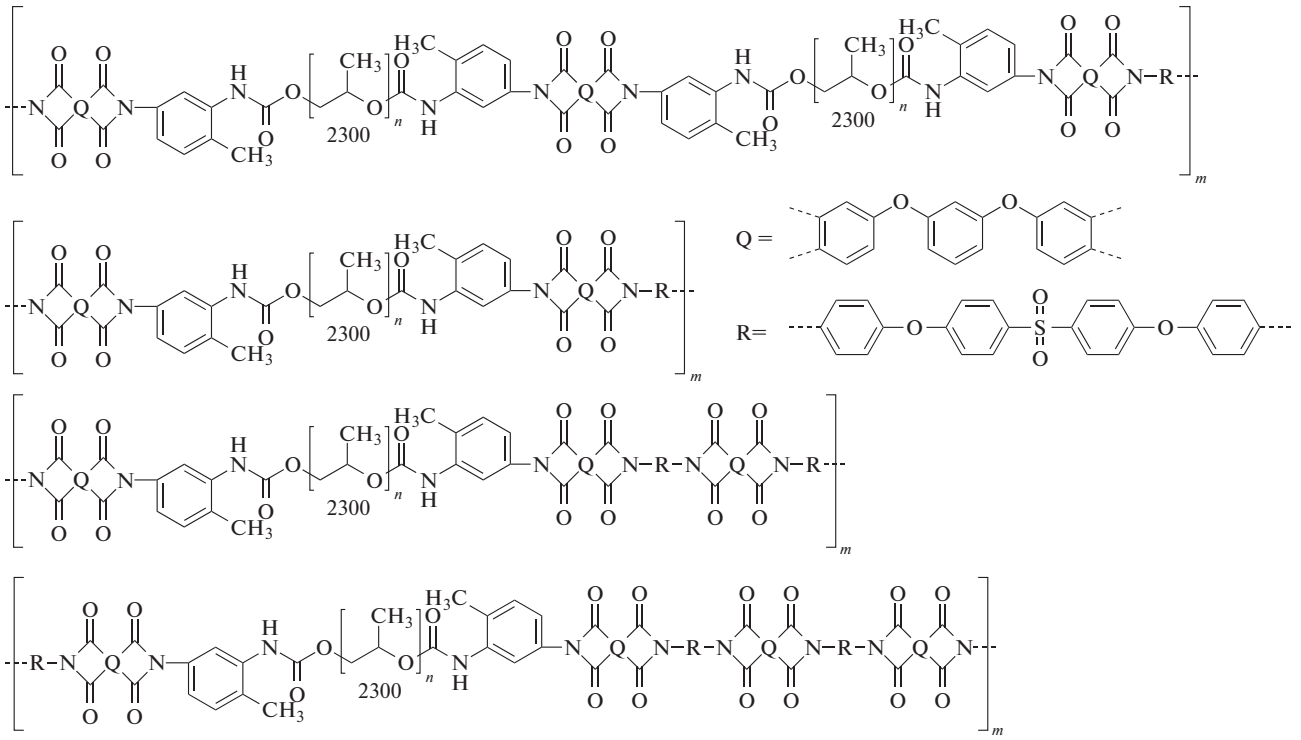
Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли с использованием “ElectroPuls E1000” (“Instron”, США) в режиме растяжения пленочных образцов в виде полос, толщиной 30–40 мкм, шириной 2 мм и длиной базы 20 мм. Скорость растяжения образцов при комнатной температуре составляла 5 мм/мин. Регистрировали диаграммы растяжения пленочных образцов, по которым с помощью программного обеспечения “Bluehill 3” устанавливали необходимые параметры: модуль Юнга, прочность $\sigma_р$ и предельную деформацию до разрушения $\varepsilon_р$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

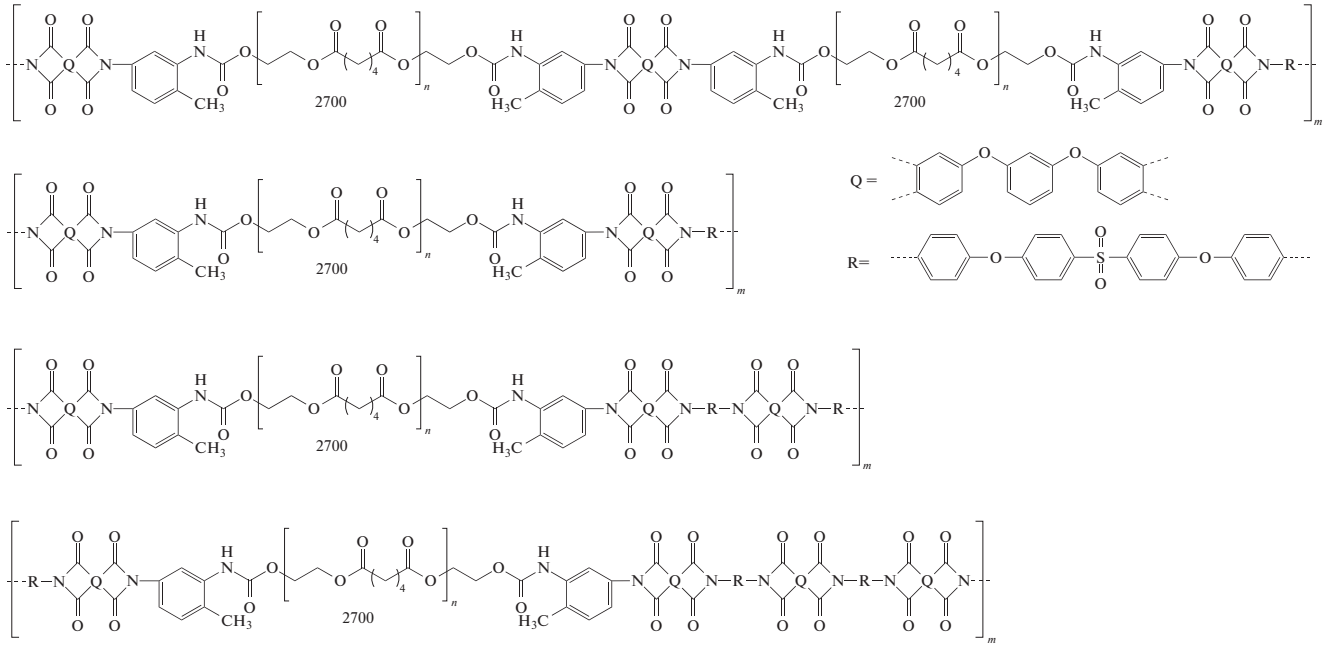
Исследованные сополи(уретан-имид)ы представляют собой продукты химической модификации известных в литературе термопластичных полиимидов Р-ОДФО и Р-СОД$_п$ [22, 23]. В качестве модифицирующих агентов были использованы терминированные 2,4-толуилендиизоцианатом алифатические полиэфиры (простые и сложные), указанные далее (см. схему 1). В работах [16, 17] приведены свойства поли(уретан-имид)ов, полученных на основе диангидрида 1,3-*бис*-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (**Р**), 1,4-*бис*-(аминофенокси)дифенилсульфона (**СОД$_п$**) и двух алифатических полиэфиров, терминированных 2,4-толуилендиизоцианатом (**ТДИ**) – простого полиэфира полипропиленгликоля (M_n = 2.3 × 10^3) и сложного полиэфира полиэтиленадипината (M_n = = 2700 ×10^3). Отметим, что первый упомянутый исходный полиимид Р-ОДФО является аморфно-кристаллическим [22], а другой исходный полиимид Р-СОД$_п$ полностью аморфным [23].

При этом схема процесса поликонденсации целенаправленно изменялась с тем, чтобы массовая доля ароматических сегментов в образцах сополи(уретан-имид)ов различалась в 2 раза. В этом случае дизайн сополи(уретан-имид)ов предполагал усиление (увеличение протяженности или молекулярной массы) жестких ароматических блоков А по сравнению с алифатическими гибкими блоками (В)$_k$.

Структура сополи(уретан-имид)ов на основе полиэфира ТДИ2300ТДИ (обозначение полипропиленгликоля M_n = 2.3 × 10^3, терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом):



Структура сополи(уретан-имид)ов на основе полиэфира ТДИ2300ТДИ (обозначение полиэтиленадипината $M_n = 2.7 \times 10^3$, терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом):



Представленные полимеры были использованы в качестве матричных смол для получения органо-неорганических композитов, наполненных наноразмерными частицами графена и дисульфида вольфрама [16, 17]. Синтезированные сополи(уретан-имид)ы и их композиты исследованы методом ТГА (рис. 1). Значения индексов термостойкости τ_5 и τ_{10} образцов близки соответствующим значениям для полиалкиленадипинатов [24]. На основании этого можно предположить, что термостойкость образцов лимитируется преимущественно алифатической полиэфирной со-

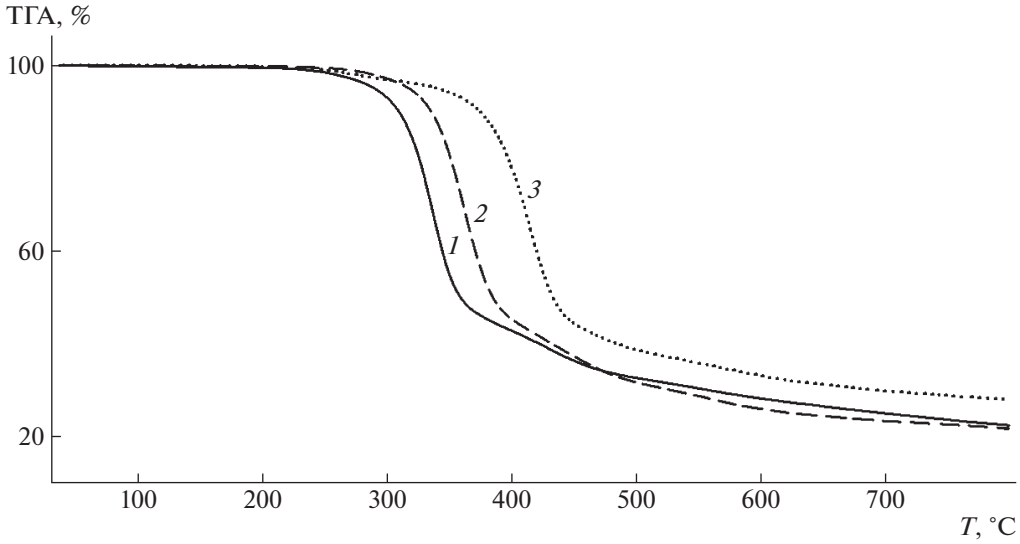


Рис. 1. ТГА полимерных систем на основе поли(уретан-имид)а (Р-2700ТДИ-Р) (СОД): *1* – образец 2 ненаполненный полимер; *2* – образец 2б композит, содержащий 3 мас. % графена; *3* – образец 2а композит, содержащий 3 мас. % дисульфида вольфрама. Здесь и далее на рис. 2–13 обозначение образцов соответствует номерам и обозначениям в таблицах.

ставляющей сополимеров. Однако следует отметить возрастание термостойкости полимеров с ростом содержания в них ароматической составляющей как в ряду производных сложного алифатического полиэфира (от 0.26 до 0.53), так и простого алифатического полиэфира (от 0.30 до 0.57). В первом случае значения τ_5 возрастают от 290 до 315°С, а во втором от 315 до 354°С, т.е. термостойкость сополи(уретан-имид)а на основе простого полиэфира несколько выше. Данная закономерность прослеживается и в случаях органо-неорганических композитов на основе дисульфида вольфрама и графена, причем возрастание индексов термостойкости особенно заметно в случае композитов на основе дисульфида вольфрама. Результаты испытаний исследуемых сополи(уретан-имид)ов методом ТГА и ДСК приведены в табл. 1.

На рис. 2 представлены кривые ДСК полимеров для случаев с предельным содержанием ароматических блоков. На кривых ДСК при первом сканировании отчетливо видны эндотермиче-

Таблица 1. Результаты испытаний поли(уретан-имид)ов методами ТГА и ДСК

Образец, №	Обозначение	Массовая доля ароматической фракции в составе полимера	τ_5, °С	τ_{10}, °С	Остаток, мас. % (T = 800°С)	$T_{пл}$, °С (1 скан)	ΔH, Дж/г (1 скан)	T_c, °С (2 скан)
			По данным ТГА			по данным ДСК		
	Сополимер на основе ТДИ 2700ТДИ							
1	(Р-2700ТДИ-Р-2700ТДИ-Р)(СОД)	0.26	307	323	18.1	42.1	31.0	–24.8
2	(Р-2700ТДИ-Р)(СОД)	0.34	290	310	22.5	42.1	22.0	–20.5
3	(Р-2700ТДИ-Р)(СОД-Р-СОД)	0.45	305	333	30.8	–	–	–18.3
4	(СОД-Р-2700ТДИ-Р-СОД)(Р-СОД-Р)	0.53	315	330	33.9	–	–	–29.4
	Сополимер на основе ТДИ 2300ТДИ							
5	(Р-2300ТДИ-Р-2300ТДИ-Р)(СОД)	0.30	315	343	11.9	44.2	11.1	–43.0
6	(Р-2300ТДИ-Р)(СОД)	0.40	322	350	17.4	40.2	10.0	–48.6
7	(Р-2300ТДИ-Р)(СОД-Р-СОД)	0.49	339	363	25.6	53.6	16.3	–49.4
8	(СОД-Р-2300ТДИ-Р-СОД)(Р-СОД-Р)	0.57	354	367	29.5	49.5	16.0	–53.8

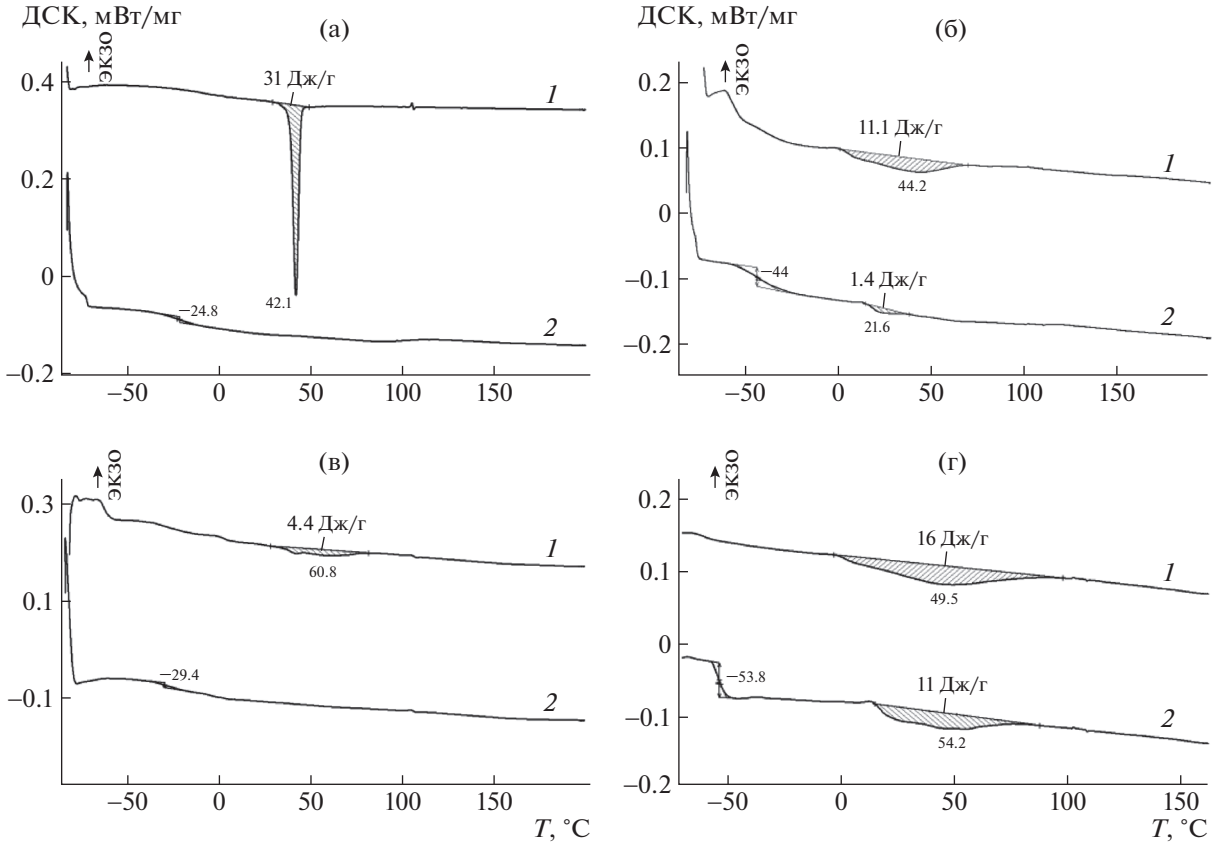


Рис. 2. ДСК полимеров образцов 1 (а), 5 (б), 4 (в) и 8 (г) при первом (*1*) и втором сканировании (*2*).

ские пики плавления этих полимеров, а при втором – переходы стеклования. Обращает на себя внимание четкая форма пика плавления в случае производного полиэтиленадипината (ΔH = = 31.04 Дж/г) (рис. 2а, образец 1 – состав указан в табл. 1) и размытая форма в случае производных полипропиленгликоля (ΔH = 11.12 и 16.05 Дж/г), (рис. 2г, образец 8 – состав указан в табл. 1). Кроме того, в случае образца 4 с повышенным содержанием доли ароматической фракции проявляется переход стеклования и практически отсутствует выраженный пик плавления (ΔH = 4.4 Дж/г). По-видимому, при повышенном содержании ароматических компонентов в исследованных полимерных системах кристаллизация алифатических блоков может подавляться. Отметим, что полиимид Р-СОД$_п$ является аморфным (T_c = 223°С), поэтому кристаллизация имидных блоков в рассматриваемых сополимерах невозможна.

В полученных полимерах отчетливо прослеживается влияние химической структуры алифатических блоков на величину T_c. Так, в ряду блок-сополимеров на основе полиэтиленадипината (образцы 1–4, см. табл. 1) область значений T_c (от −29 до −18°С) располагается значительно выше по шкале Цельсия по сравнению с аналогами (образцы 5–8) на основе полипропиленгликоля (от −53 до −43°С). В рассматриваемых случаях T_c характеризует процессы расстеклования алифатических блоков сополимеров, и влияние на эти процессы ароматических блоков имеет место, но выражено слабее.

В работе [17] методом ДМА изучены температурные зависимости E' (рис. 3–6, кривые *1*), E'' (кривые *2*) и tgδ (кривые *3*) синтезированных образцов поли(уретан-имид)ов и их композитов с графеном и дисульфидом вольфрама. В табл. 2 и 3 для производных полиэтиленадипината (ТДИ2700ТДИ) и производных полиэтиленгликоля (ТДИ2300ТДИ) приведены значения E' при 20°С, а также значения температуры максимумов и перегибов на термограммах ДМА. Значения температуры стеклования, определенные по температуре максимумов tgδ, превышают полученные методом ДСК на ~15°С.

Важно, что при исследовании мультиблочного образца 4 методом ДМА (см. рис. 3а) обнаружены два пика на температурных зависимостях E'' и tgδ:

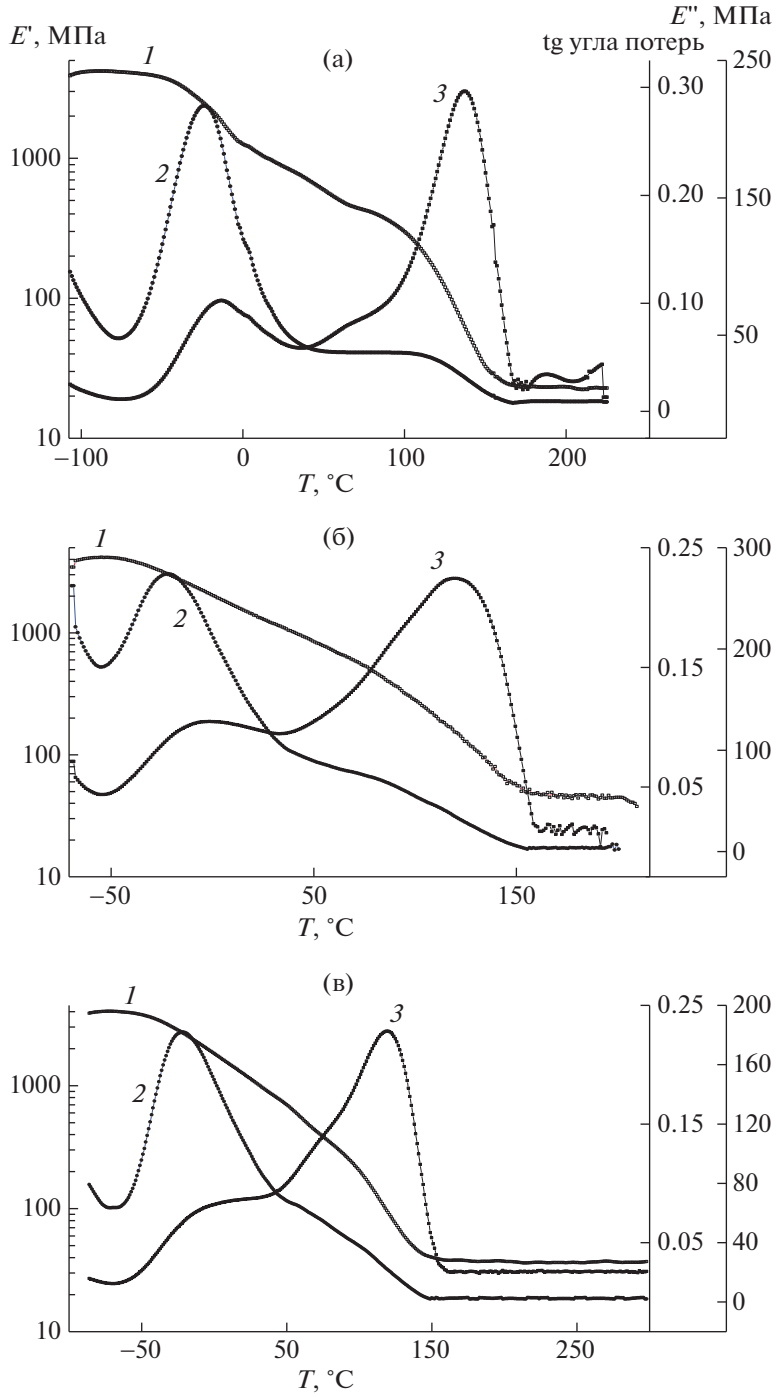


Рис. 3. ДМА температурных зависимостей E' (*1*), E'' (*2*) и tg угла потерь (*3*) полимерных систем на основе блоксополимера (СОД-Р-2700ТДИ-Р-СОД) (Р-СОД-Р): а – образец 4 ненаполненного сополимера; б – образец 4б композита, содержащего 3 мас. % графена; в – образец 4а композита, содержащего 3 мас. % дисульфида вольфрама.

T_{c1}(–23°C) в отрицательной области температуры, соответствующей размораживанию сегментов алифатических блоков, и T_{c2} (119°C) в положительной области температуры, отвечающей за размораживание сегментов ароматических блоков. Эти результаты указывают на термодинамическую несовместимость блоков и их микрофазовое разделение. Благодаря большому содержанию (0.53) ароматической фазы в исследуемом образце, величина E' остается на высоком уровне

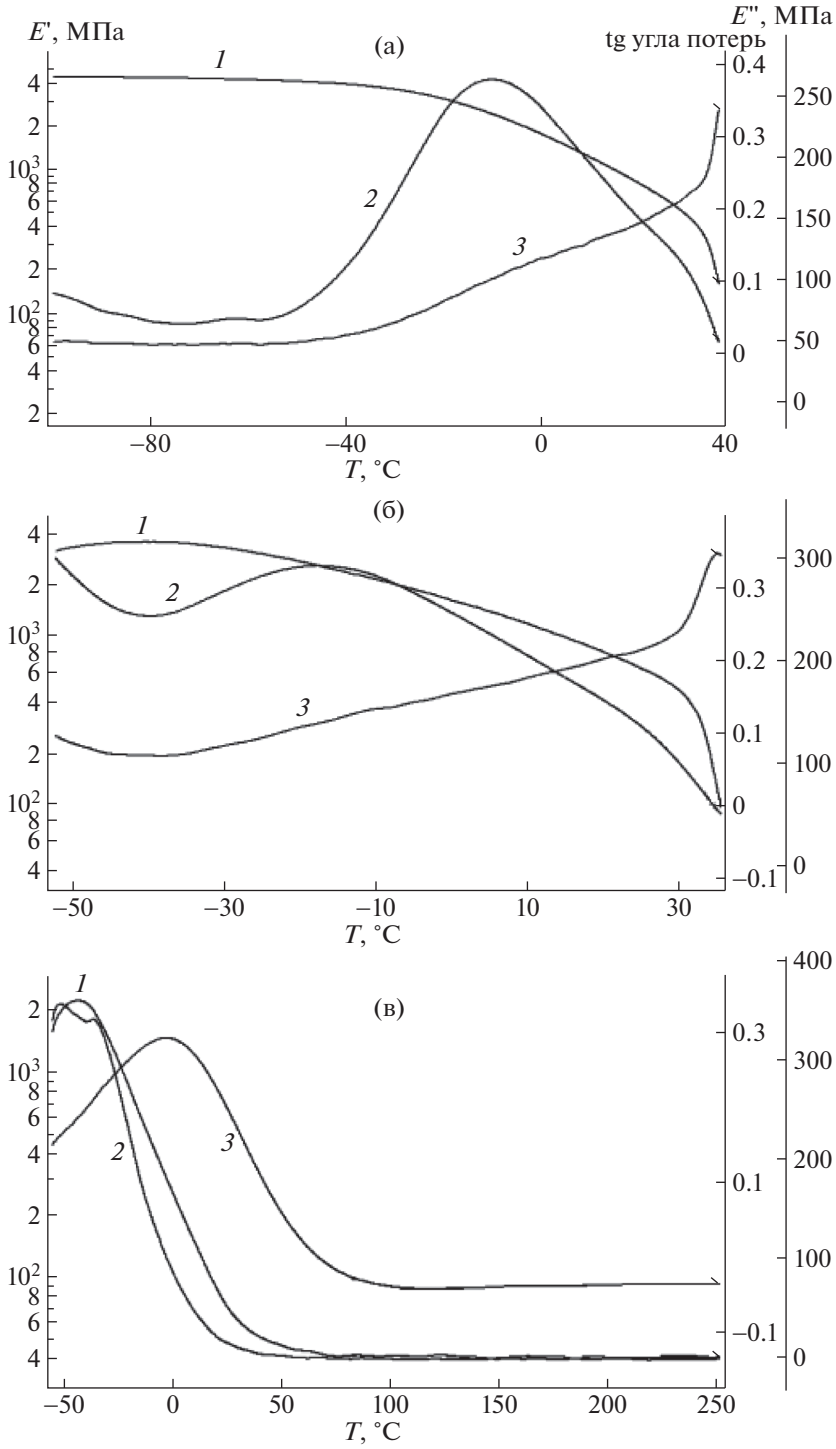


Рис. 4. ДМА температурных зависимостей E' (*1*), E'' (*2*) и tg угла потерь (*3*) полимерных систем на основе блоксополимера (Р-2700ТДИ-Р-2700ТДИ-Р) СОД: а – образец 1 ненаполненного сополимера; б – образец 1б композита, содержащего 3 мас. % графена; в – образец 1а композита, содержащего 3 мас. % дисульфида вольфрама.

вплоть до температуры T_{c1}. При температуре выше 200°C образец переходит в вязкотекучее состояние.

Уменьшение доли “ароматики” в образце 3 до 0.45 (см. табл. 2) ослабляет несовместимость блоков, при этом два пика на температурных зависимостях E' и tgδ (рис. 4а) преобразуются в один широкий пик с перегибами в области T_{c1} алифатической фазы (5.2°C), частично совместимой алифатико-ароматической фазы (перегиб 52°C) и

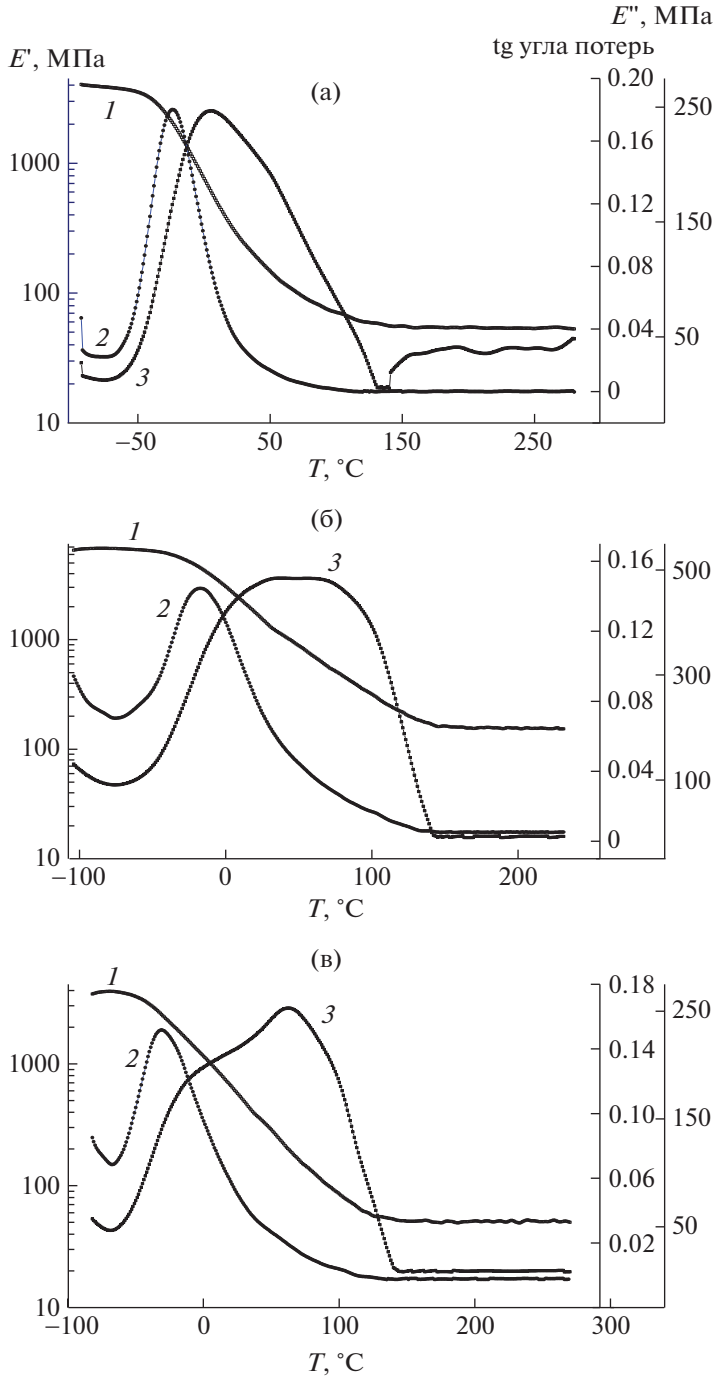


Рис. 5. ДМА температурных зависимостей E' (*1*), E'' (*2*) и tg угла потерь (*3*) полимерных систем на основе блоксополимера (Р-2700ТДИ-Р) (СОД-Р-СОД): а – образец 3 ненаполненного сополимера; б – образец 3б композита, содержащего 3 мас. % графена; в – образец 3а композита, содержащего 3 мас. % дисульфида вольфрама.

T_{c2} ароматической фазы (117°C) (рис. 5). При увеличении температуры эксперимента выше T_{c2} благодаря наличию ароматических блоков полимеры переходят в высокоэластическое состояние с сохранением значения E' в широком диапазоне температуры (так называемое плато каучукоподобной высокоэластичности). При более высокой температуре ~280°C (рис. 5а), чем в случае образца 4 (рис. 3а), полимер 3 переходит в вязкотекучее состояние.

Замена в алифатических блоках синтезированных сополимеров полиэтиленадипината (производные ТДИ2700ТДИ) на полипропиленгликоль (производные ТДИ2300ТДИ), т.е. сложного эфи-

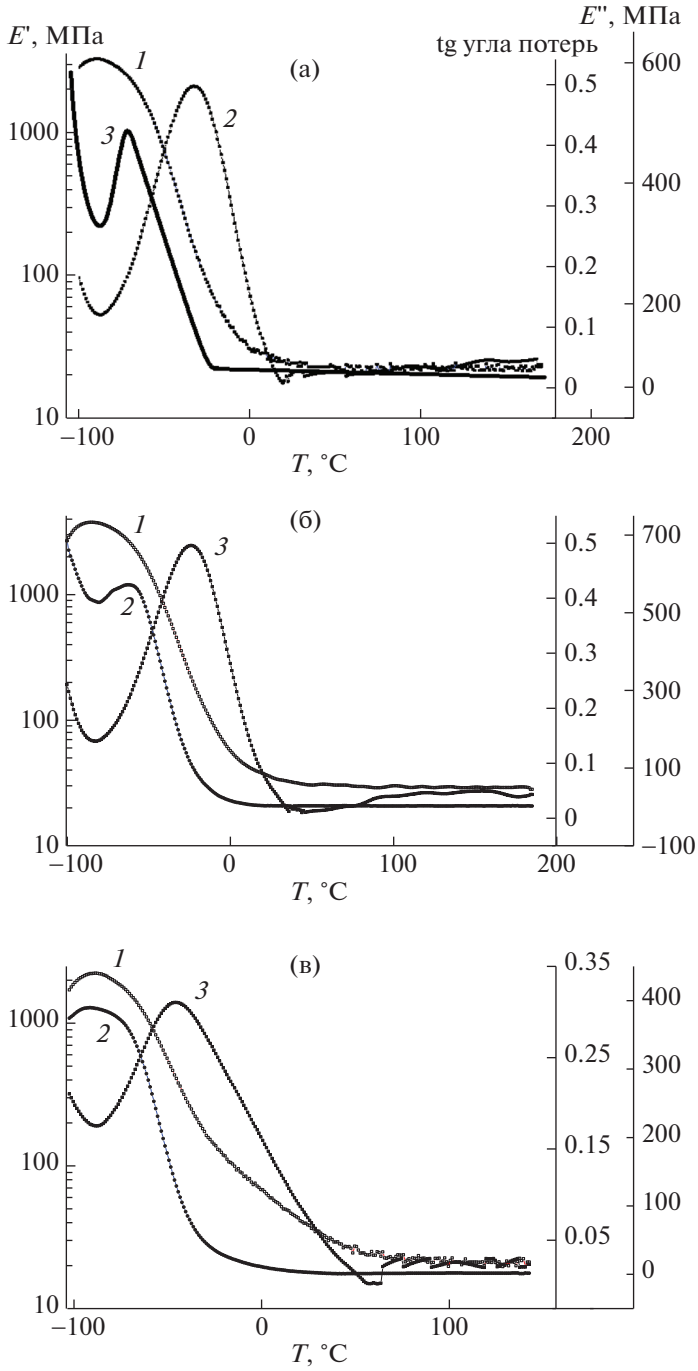


Рис. 6. ДМА температурных зависимостей E' (*1*), E'' (*2*) и tg угла потерь (*3*) полимерных систем на основе блоксополимера (Р-2300ТДИ-Р-2300ТДИ-Р) (СОД): а – образец 55 ненаполненного сополимера; б – образец 5б композита, содержащего 3 мас. % графена; в – образец 5а композита, содержащего 3 мас. % дисульфида вольфрама.

ра на простой эфир, сопровождается значительным снижением величин энтальпии плавления (см. табл. 3, образцы 5–8), т.е. степени кристалличности. Поэтому для образцов 5–8 наблюдаются более низкие значения E', более протяженное плато высокоэластичности (ср. рис. 5а, образец 3; рис. 6а, образец 5). Термограммы ДМА образца 5 характеризуются четкими максимумами на температурных зависимостях E'' (–66°C) и tgδ (–32°C) и протяженным (до 150°C) плато каучукоподобной эластичности.

Введение наночастиц графена в сополимеры с высоким содержанием ароматических блоков (образцы 4б и 8б, см. табл. 2 и 3) сопровождается

Таблица 2. Результаты испытаний матричных полимеров и композитов на основе ТДИ2700ТДИ методом ДМА

Образец, №	Обозначение	Массовая доля ароматической фракции в составе полимера	E', МПа	T_{max}tgδ, °C		$T_{max}E''$, °C	
				T_{c1}	T_{c2}	T_{c1}	T_{c2}
	Сополимер на основе ТДИ2700ТДИ						
1	(Р-2700ТДИ-Р-2700ТДИ-Р)(СОД)	0.26	449	перегиб при 3.0	–	–10	–
2	(Р-2700ТДИ-Р)(СОД)	0.34	649	30.0	–	–7	–
3	(Р-2700ТДИ-Р)(СОД-Р-СОД)	0.45	334	5.2	перегиб при 52 и 117	–23	–
4	(СОД-Р-2700ТДИ-Р-СОД)(Р-СОД-Р)	0.53	857	–13.0	137	–23	перегиб при 119
	Композит с дисульфидом вольфрама						
1а	1219(Р-2700ТДИ-Р-2700ТДИ-Р)(СОД) + 3% WS2	0.26	80	0.5	–	–36	–
2а	1218(Р-2700ТДИ-Р)(СОД) + 3% WS2	0.34	81	12.0	–	–27	–
3а	(Р-2700ТДИ-Р)(СОД-Р-СОД) + 3%WS2	0.45	454	перегиб при –19.0	62	–30	–
4а	(СОД-Р-2700ТДИ-Р-СОД)(Р-СОД-Р) + 3% WS2	0.53	1240	перегиб при –11.0	119	–21	перегиб при 90
	Композит с графеном						
1б	(Р-2700ТДИ-Р-2700ТДИ-Р)(СОД) + 3% графен	0.26	555	перегиб при –10.0	–	–23	–
2б	(Р-2700ТДИ-Р)(СОД) + 3% графен	0.34	–	–2.0	–	–34	–
3б	(Р-2700ТДИ-Р)(СОД-Р-СОД) + 3% графен	0.45	965	перегиб при 3	перегиб при 96	–17	–
4б	(СОД-Р-2700ТДИ-Р-СОД)(Р-СОД-Р) + + 3% графен	0.53	1130	–1.5	119	–23	перегиб при 93

смещением T_c алифатических блоков в область более высоких значений температуры и T_c ароматических блоков в область более низких, т.е. наблюдается сближение величин T_c гибких и жестких микроблоков, что указывает на снижение степени их несовместимости. Следует полагать, что введение графена облегчает взаимодействие (смешение) гибкой и жесткой фаз сополимера. Введение дисульфида вольфрама в сополимеры с высоким содержанием ароматических блоков (рис. 3в, образец 4а) сопровождается более значительным сближением температуры стеклования, снижением степени несовместимости микроблоков.

При снижении содержания имидных блоков (см. табл. 2 и 3; рис. 5, образцы 3а, 3б, и 7а) введение графена и дисульфида вольфрама оказывают противоположное влияние, увеличивая степень несовместимости микрофаз.

Практически во всех исследованных нами случаях композиты на основе дисульфида вольфрама отличаются более протяженным в область повышенных значений температуры (до 250°C и выше) плато каучукоподобной эластичности по сравнению с ненаполненными аналогами (см. рис. 3в, 4в). Согласно имеющимся представлениям [24–26], в ДМА полиуретанов переход из каучукоподобного (высокоэластического) состояния в вязкотекучее состояние соответствует размягчению жестких сегментов. Присутствие в объеме исследованных полимеров наночастиц дисульфида вольфрама весьма вероятно препятствует размягчению жестких имидных сегментов, вследствие

Таблица 3. Результаты испытаний матричных полимеров и композитов на основе ТДИ2300ТДИ методом ДМА

Образец, №	Обозначение	Массовая доля ароматической фракции в составе полимера	E', МПа	T_{max}tgδ, °C		$T_{max}E''$, °C	
				T_{c1}	T_{c2}	T_{c1}	T_{c2}
	Сополимер на основе ТДИ2300ТДИ						
5	(Р-2300ТДИ-Р-2300ТДИ-Р)(СОД)	0.30	22	–32	–	–66	–
6	(Р-2300ТДИ-Р)(СОД)	0.40	34	–45	–	–91	–
7	(Р-2300ТДИ-Р)(СОД-Р-СОД)	0.49	86	–33	–	–61	–
8	(СОД-Р-2300ТДИ-Р-СОД)(Р-СОД-Р)	0.57	645	–62	173	–71	149
	Композит с дисульфидом вольфрама						
5а	(Р-2300ТДИ-Р-2300ТДИ-Р)(СОД) + 3% WS2	0.30	30	–37	–	–75	–
6а	(Р-2300ТДИ-Р)(СОД) + 3% WS2	0.40	54	–44	–	–79	–
7а	(Р-2300ТДИ-Р)(СОД-Р-СОД) +3% WS2	0.49	167	–52	–	–71	–
8а	(СОД-Р-2300ТДИ-Р-СОД)(Р-СОД-Р) + 3% WS2	0.57	773	–68	170	–75	141
	Композит с графеном						
5б	(Р-2300ТДИ-Р-2300ТДИ-Р)(СОД) + 3% графен	0.30	30	–24	–	–63	–
6б	(Р-2300ТДИ-Р)(СОД) + 3% графен	0.40	–	–	–	–	–
7б	(Р-2300ТДИ-Р)(СОД-Р-СОД) + 3% графен	0.49	–	–	–	–	–
8б	(СОД-Р-2300ТДИ-Р-СОД)(Р-СОД-Р) + 3% графен	0.57	943	–59	143	–71	146

Таблица 4. Термические свойства сополи(уретан-амидо-имидов)

Полимер	T_c, °C	$T_{пл}$, °C	ΔH, Дж/г	T_c^*, °C	τ_5, °C	τ_{10}, °C	Коксовый остаток, %
	по данным ДСК			по данным ДМА	по данным ТГА		
MPD	–65.3	63.0	13.65	–81/–56	312	344	12.57
PPD	–49.3	–	–	–69/–45	290	313	15.49
ODA	–50.1	50.9	7.99	–75/–51	300	326	14.44
TPE-R	–43.9	56.4	10.20	–59/–30	272	298	15.37
TPE-Q	–47.1	56.9	6.73	–72/–36	295	326	15.14
BAPB	–44.6	45.8	6.33	–65/–41	297	326	10.75
BAPS	–44.6	41.5	5.58	–68/–37	295	330	12.18

* В числителе – данные по E'', в знаменателе – по tgδ.

эффектов физической сшивки, что повышает температуру перехода системы в вязкотекучее состояние. Значит, введение в небольших количествах в сополимеры наночастиц графена и дисульфида вольфрама позволяет управлять теплостойкостью и динамическими механическими свойствами данных полимерных систем.

Влиянию химического строения жестких ароматических блоков на термомеханические свойства сополи(уретан-амидо-имид)ов и сополи(уретан-имид)ов

посвящены работы [20, 27]. Полимеры были получены, исходя из терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом полипропиленгликоля (M_n = 2.3 × 10^3), 4-хлорформилфталевого ангидрида и ряда из семи ароматических диаминов:

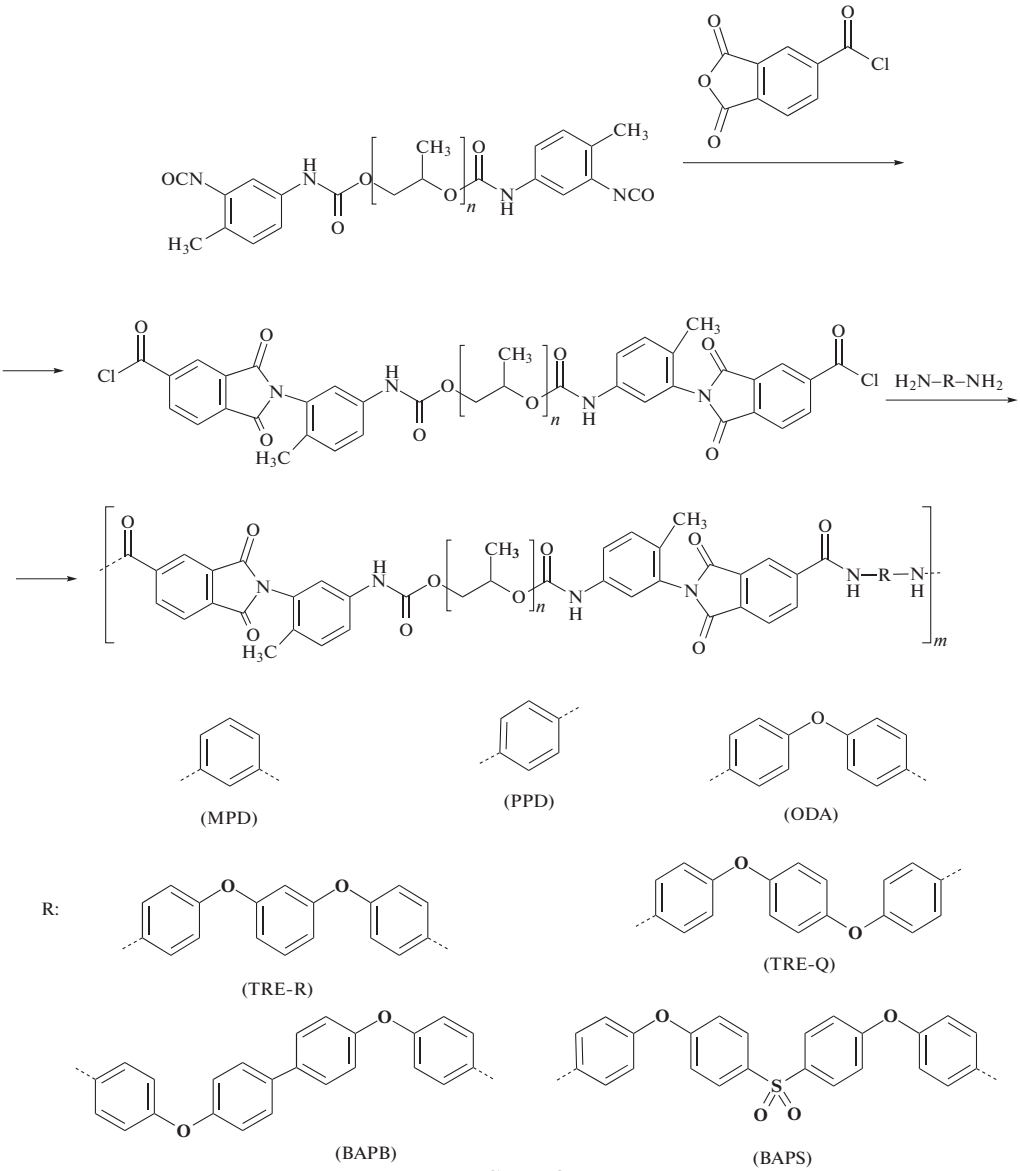


Схема 2.

Результаты исследования полимеров методами ТГА, ДСК и ДМА приведены в табл. 4. Так, величины T_c и $T_{пл}$ характеризуют процессы расстеклования и плавления алифатических блоков в полимерах, а также показывают, как изменения в строении жестких блоков отражаются на величинах T_c и $T_{пл}$ гибких блоков.

Среди исследованных полимеров (табл. 4) особое место занимает образец на основе диамина MPD (обозначения и структуры диаминов указаны на схеме 2), характеризующийся наименьшим значением T_c. В других случаях значения T_c понижаются с возрастанием числа бензольных колец в жестких ароматических сегментах. Кроме того, обнаруживается эффект изомерии положения амидной связи в бензольном кольце в случаях MPD–PPD и эффект изомерии положения связанного с бензольными кольцами мостичного атома кислорода в случаях TPE-R–TPE-Q. Такие эффекты обусловлены химическим строением исходных диаминов. Далее, в случае образца на основе MPD величина T_c значительно ниже, чем аналога на основе PPD (–65.3 против –49.3°C по данным ДСК). В противоположность этому, величина T_c образца на основе *мета*-(аминофенок-

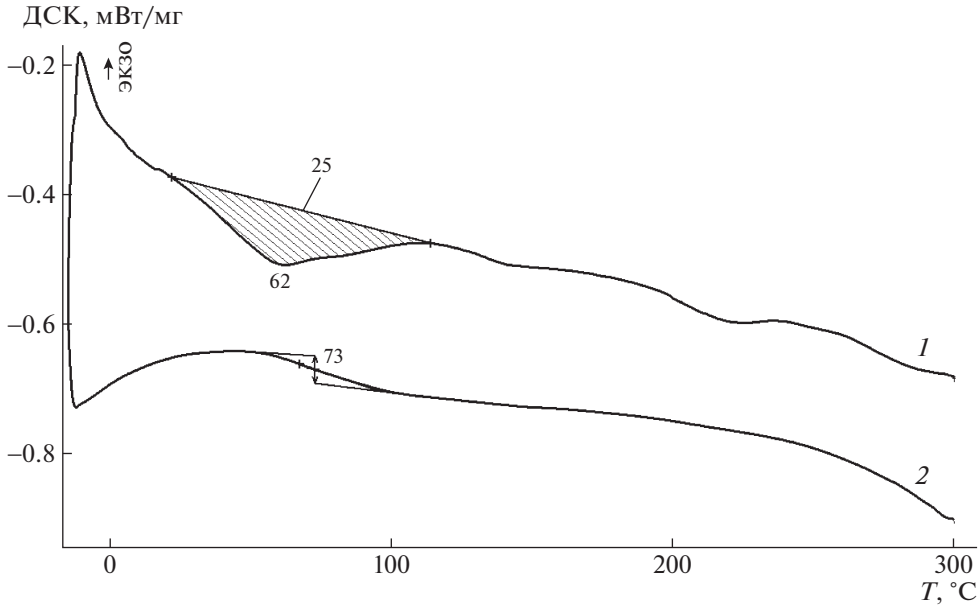
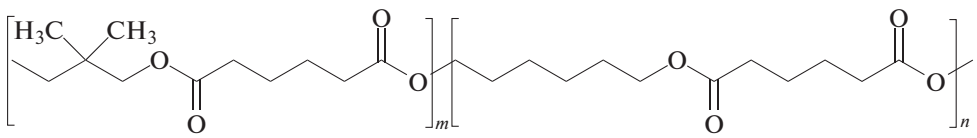


Рис. 7. ДСК для термически имидизованного сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р) (ОДФО) при первом (*1*) и втором сканировании (*2*).

си) производного TPE-R несколько выше, чем в случае *пара*-(аминофенокси) производного TPE-Q (–43.9 против –47.1°С по данным ДСК и –30.0 против –36.0°С по данным ДМА). Эти данные показывают, что конформационные переходы в жестких ароматических сегментах исследованных полимеров оказывают влияние на сегментальную подвижность в полиэфирных цепях, находящихся в составе доменов, образующих гибкую фазу. Заметим, что поли(уретан-амидоимид)ы вследствие сравнительно высоких значений tgδ (до 0.4) в условиях динамических испытаний представляют интерес как вибродемпфирующие полимеры [28].

Аналогичные результаты получены в работе [20], в которой исследованы сополи(уретан-имид)ы на основе полидиэтиленгликольадипината ($M_n = 2.5 \times 10^3$), терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом, двух ароматических диангидридов и шести ароматических диаминов. Синтезированные полимеры образуют прочные эластичные пленки с удлинением до разрыва 800–2100%. Пленки при деформировании ведут себя как типичные эластомеры, и растяжение происходит за счет реализации высокоэластической деформации, почти полностью обратимой непосредственно после снятия нагрузки.

В работе [18] проведен синтез и исследованы свойства мультиблочного сополи(уретан-имид)а на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцинатом полимерного диола, представляющего собой комбинацию алифатических эфиров – поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль–адипиновая кислота) (**Alt**) ($M_n = 0.9 \times 10^3$):



В качестве мономеров, формирующих жесткие имидные блоки, использованы диангидрид 1,3-*бис*-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (Р) и диамин 1.4-*бис*-(4'-аминофенокси)бифенил (**ОДФО**).

На рис. 7 показаны кривые ДСК образцов сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО), полученных в условиях термической имидизации форполимера. На кривых ДСК первого сканирования отчетливо виден размытый переход плавления алифатических блоков. В случае термически имидизованного полимера найдено значение $T_{пл} = 62$°С и рассчитана теплота плавления $\Delta H = 25.2$ Дж/г. При этом переходы стеклования алифатических блоков оказываются замаскированными переходами плавления. Что же касается стеклования имидных блоков, то термически

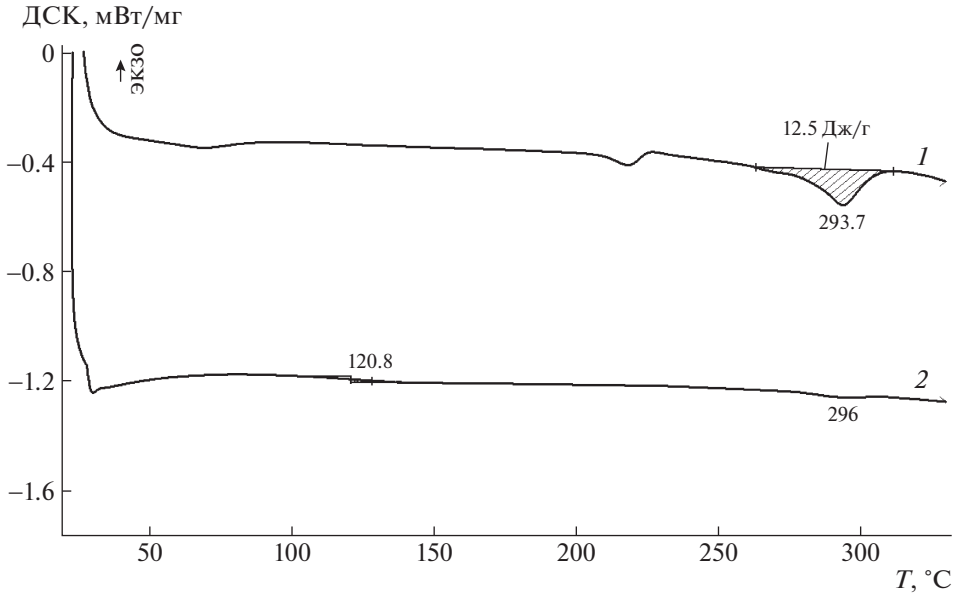


Рис. 8. ДСК образцов термически имидизованной смесевой композиций (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО)–(Р-ОДФО) состава соответственно 75 и 25 мас. % при первом (*1*) и втором сканировании (*2*).

имидизованный образец характеризуется единственным температурным переходом T_c = 208°С. В испытаниях методом ДМА сополи(уретан-имид) (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО) проявляет свойства эластомера.

Сополи(уретан-имид) (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО) был использован для приготовления смесевых композиций с родственным полиимидом Р-ОДФО. Так, в работе [18] исходный полиэфир Alt имел сравнительно невысокую молекулярную массу (M_n = 0.9 × 10^3), поэтому смесевые композиции сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)(ОДФО) и частично кристаллического полиимида Р-ОДФО оказались совместимыми, т.е. растворы композиций в МП не расслаивались и отлитые из растворов пленки не растрескивались. Данное обстоятельство позволило авторам работы [18] решить задачу приготовления смесевой полимерной системы, включающей сополи(уретан-имид) с кристаллизующимися полиэфирными блоками и полиимид с кристаллизующимися имидными блоками.

Кривые ДСК смесевой композиции сополи(уретан-имид)–полиимид состава 75 и 25 мас. % соответственно для случаев термической имидизации форполимера представлены на рис. 8. На рисунке видно, что в случае исследуемых полимерных систем на кривых ДСК не обнаруживаются переходы плавления в низкотемпературной области, но эти переходы проявляются в области повышенных значений температуры (т.е. имеет место плавление кристаллических структур, образованных ароматическими имидными блоками). Здесь следует указать на переходы плавления: $T_{пл}$ = 293°С (ΔH = 11.9 Дж/г) в случае термически имидизованного образца. При втором сканировании, в случае термически имидизованного образца, прослеживается температурный переход (T_c = 126°С). Представленные данные позволяют заключить, что на температурные переходы в смесевых композициях влияет взаимодействие микрофаз, образованных гибкими и жесткими блоками, входящими в состав присутствующих в композициях полимеров. Разумно полагать, что наличие в полимерной системе кристаллических образований жестких имидных блоков ограничивает молекулярную подвижность полиэфирных цепей, принадлежащих гибким блокам, и препятствует их кристаллизации. В тех же системах присутствие гибких блоков облегчает расстеклование имидных. По результатам испытаний механических свойств, приготовленные полимерные композиции близки к полиимидным термопластам конструкционного типа.

Используя одни и те же сомономеры, можно получать как мультиблочные (сегментные) блок-сополимеры, так и статистические сополимеры, содержащие в цепях остатки имидов и сополи(уретан-имид)ов. В работе [19] на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(диэтиленгликоль)адипинатдиола (M_n = 2.5 × 10^3), *бис*-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (диангидрид Р) и 1,4-*бис*-(4'-аминофенокси)дифенила (диамин ОДФО) представлен ряд образцов сополи(уретан-имид)а с общей формулой (Р-ТДИ2500ТДИ-Р) $(ОДФО)_n$ (n = 1–3, 5), отличающихся содержанием ароматических блоков

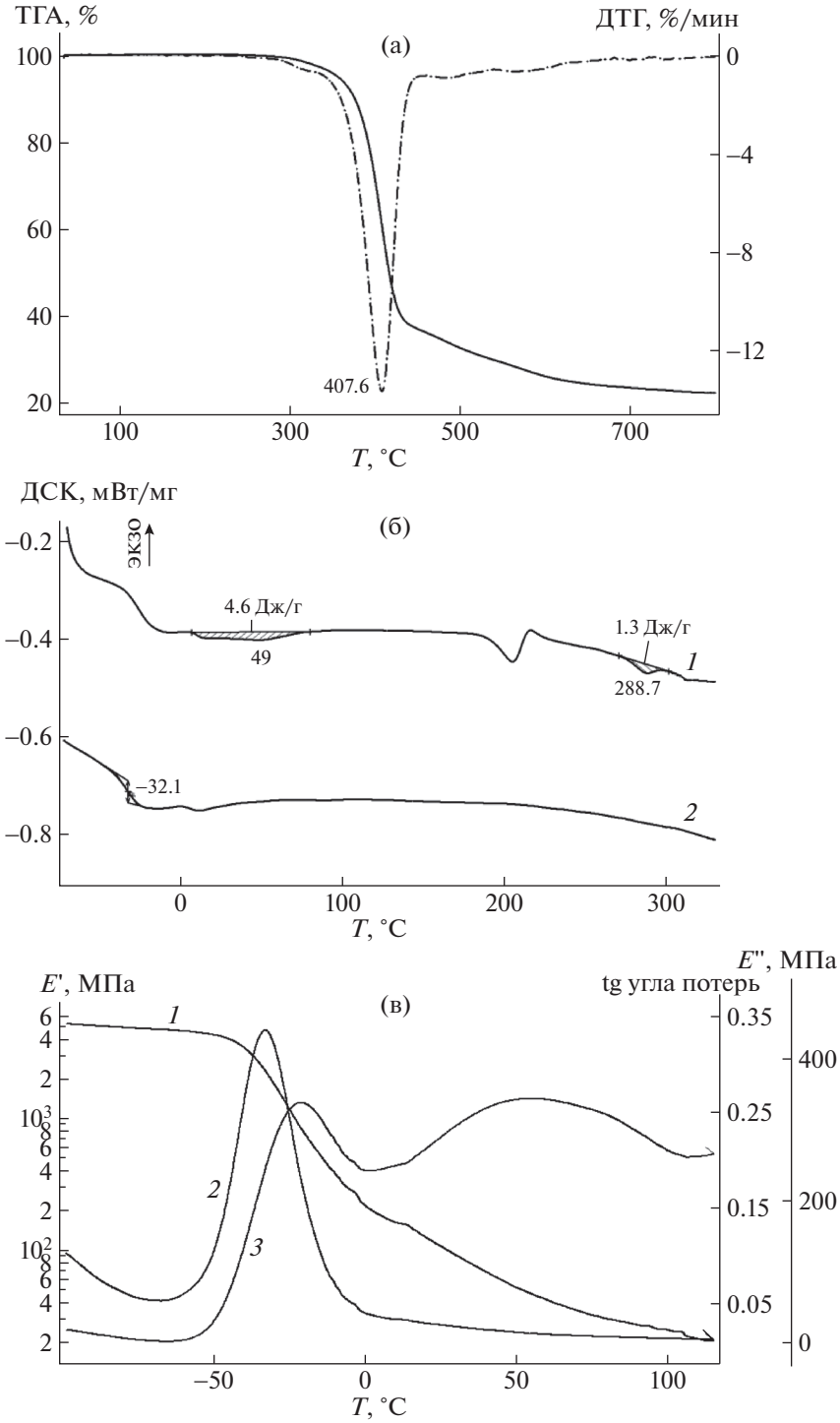


Рис. 9. ТГА (а), ДСК при первом (*1*) и втором сканировании (*2*) (б) и ДМА температурных зависимостей *E*' (*1*), *E*'' (*2*) и tg угла потерь (*3*) пленок мультиблочного сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ2500ТДИ-Р) (ОДФО) ($n = 1$).

(от 37 до 65 мас. %). При этом образец с минимальным содержанием ароматических блоков являл собой мультиблочный (сегментный) сополи(уретан-имид), где $n = 1$. Образцы с повышенным содержанием имидных блоков ($n = 2, 3, 5$) были статистическими сополимерами, полученными в результате совместной поликонденсации диамина ОДФО с диангидридом Р и макромономером Р-ТДИ2500ТДИ-Р, имеющим концевые ангидридные группы.

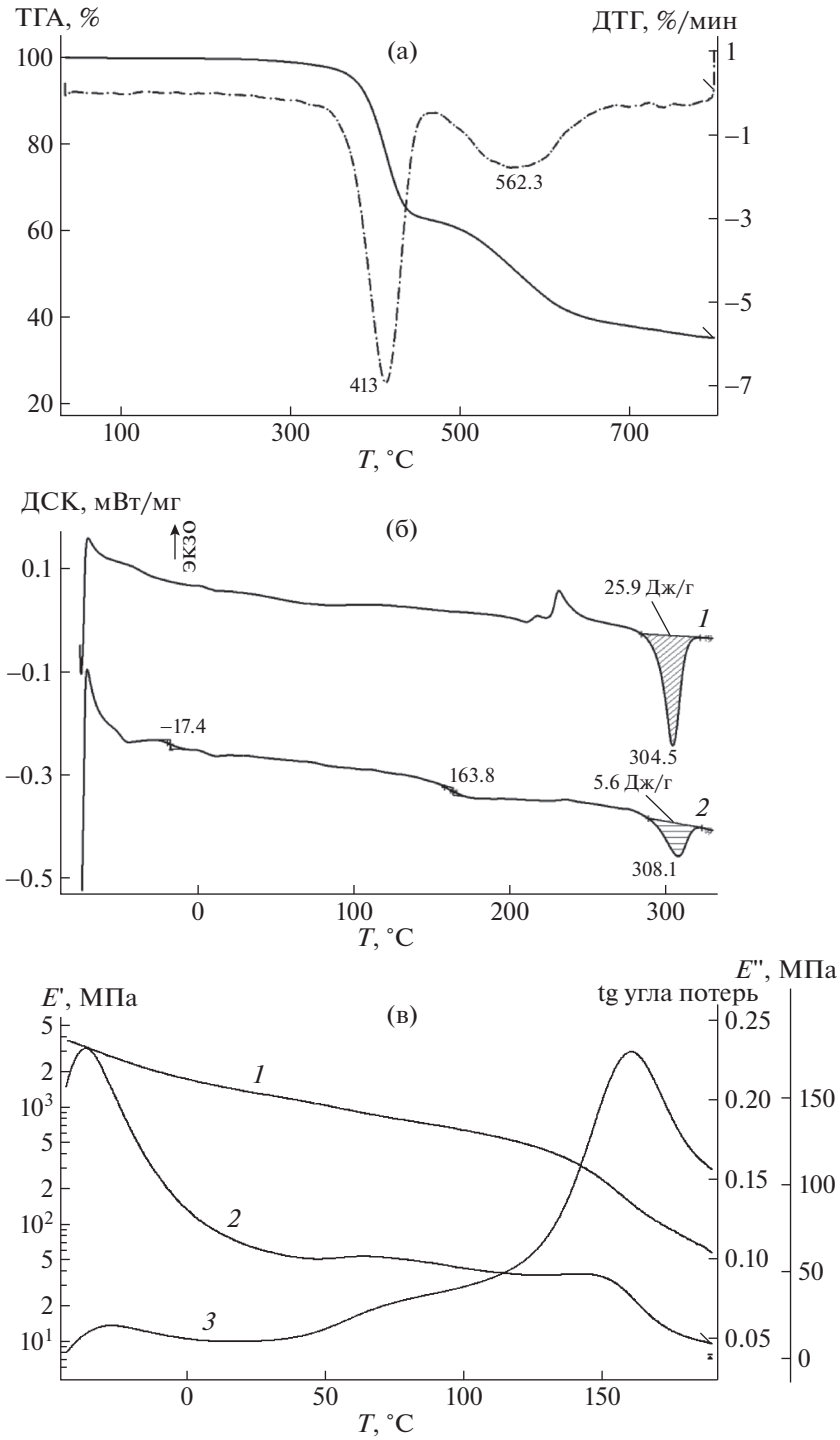


Рис. 10. ТГА (а), ДСК при первом (*1*) и втором сканировании (*2*) (б) и ДМА температурных зависимостей *E*' (*1*), *E*'' (*2*) и tg угла потерь (*3*) пленок мультиблочного сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ2500ТДИ-Р)(ОДФО)$_5$ (n = 5).

Полиимид Р-ОДФО способен к кристаллизации, что может проявиться в разделении гибкой полиэфирной и жесткой полиимидной фаз в системах. При этом каждая фаза характеризуется присущей ей температурой стеклования. В то же время, наличие или отсутствие температуры плавления определяется возможностями кристаллизации каждой из фаз.

На рис. 9 приведены кривые ТГА, ДСК и ДМА пленок мультиблочного сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ2500ТДИ-Р) (ОДФО)$_n$ (n = 1), характери-

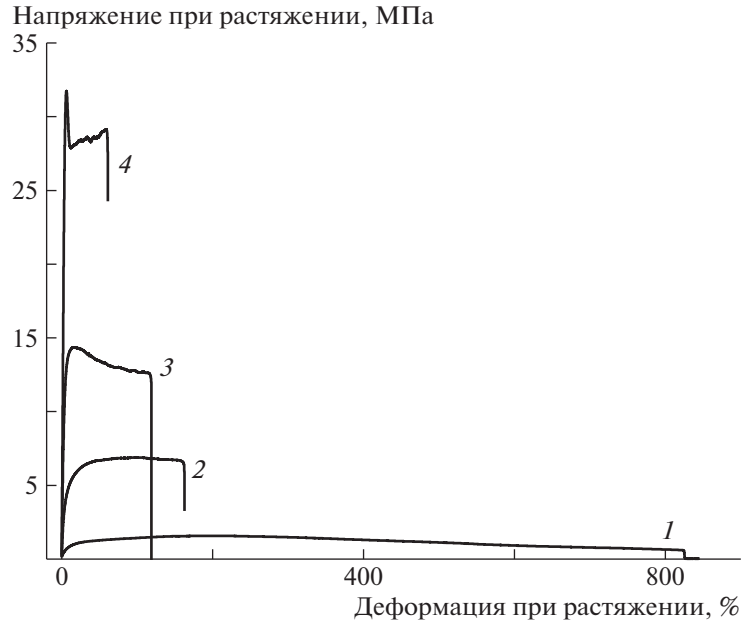


Рис. 11. Кривые растяжения пленочных образцов сополи(уретан-имид)ов, где n = 1 (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*) и 5 (*4*).

зующие данный полимер как теплостойкий эластомер.

Целесообразно сравнить свойства мультиблочного сополи(уретан-имид)а (n = 1) и статистического сополимера с максимальным содержанием имидных блоков (n = 5).

Результаты исследования методами ТГА, ДСК и ДМА образца статистического сополи(уретан-имид)а (Р-ТДИ2500ТДИ-Р) $(ОДФО)_5$ (n = 5) с наибольшим содержанием имидных блоков приведены на рис. 10. Этот образец с повышенным содержанием имидных блоков характеризуется относительно высокой термостойкостью: значение индекса τ_5 возрастает до 375°С (рис. 10а). Обращает на себя внимание присутствие двух T_c при −19.3 и 158.5°С (рис. 10б), относящихся к расстеклованию аморфных фаз алифатических и ароматических блоков, одной $T_{пл}$ (304.5°С), соответствующей плавлению кристаллической фазы ароматических блоков. Кристаллизация алифатической (гибкой) фазы методом ДСК не обнаружена. При более детальном рассмотрении можно выделить небольшой пик плавления гибкой фазы $T_{пл}$ = 72.6°С (ΔH = 4.8 Дж/г). Возможно, что в данном случае можно видеть не только плавление, но и кристаллизацию образца, причем как при первом, так и втором сканировании. На кривой второго сканирования заметен эндотермический пик плавления, свидетельствующий о неполной аморфизации образца в результате плавления. По-видимому, с повышением содержания жестких блоков в сополи(уретан-имид)е кристаллизация гибких блоков подавляется. Для образца с повышенным содержанием имидных блоков (n = 5) методом ДМА (рис. 10в) более четко, чем в случае образца с низким содержанием этих блоков, обнаруживаются два перехода стеклования для термодинамически несовместимых блоков (−27.4 и 160.2°С) и температурная область их частичной совместимости (65°С).

Деформационно-прочностные характеристики исследованных сополи(уретан-имид)ов определяются соотношением имидных и полиэфирных блоков, содержащихся в их структуре (табл. 5). В таблице образцы представлены в порядке возрастания в них массовой доли имидных блоков, и

Таблица 5. Деформационно-прочностные свойства сополи(уретан-имидов)

Образец	E, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %
n = 1 (Р-ТДИ2500ТДИ-Р)(ОДФО)	12.0	2.0	966.0
n = 2 (Р-ТДИ2500ТДИ-Р)$(ОДФО)_2$	134.0	7.0	173.0
n = 3 (Р-ТДИ2500ТДИ-Р)$(ОДФО)_3$	439.0	15.0	156.0
n = 5 (Р-ТДИ2500ТДИ-Р)$(ОДФО)_5$	929.0	34.0	72.0

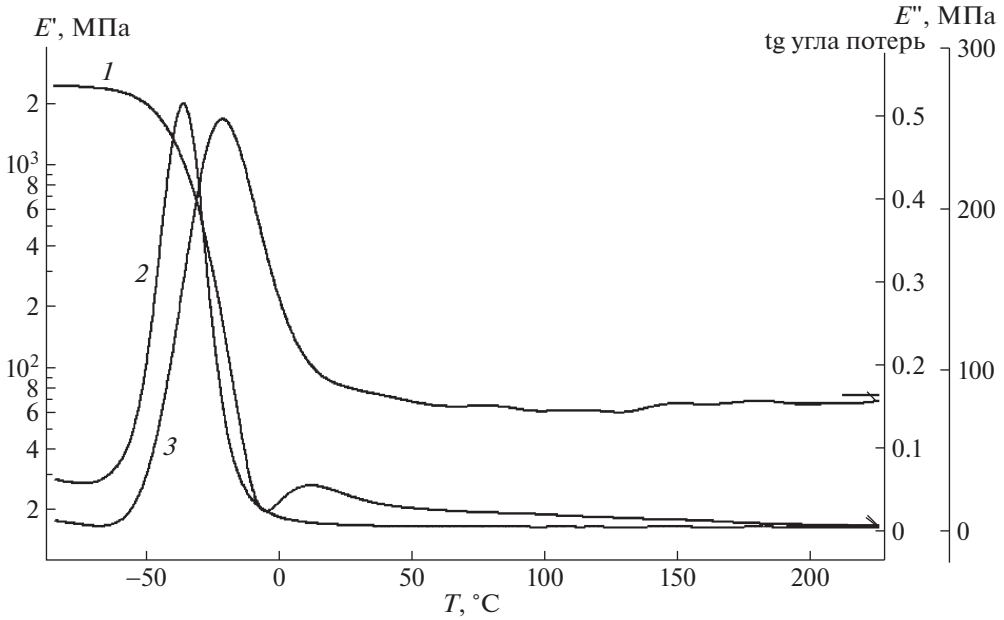


Рис. 12. ДМА температурных зависимостей E' (*1*), E'' (*2*) и tg угла потерь (*3*) пленочного образца (Р-ТДИ2500ТДИ-Р).

наблюдается почти стократное увеличение модуля упругости этих пленок. Вместе с тем, просматривается тенденция и к возрастанию разрывной прочности (от 2 до 33 МПа) с одновременным уменьшением значений удлинения при разрыве (от 960 до 70%). Рисунок 11 иллюстрирует изменение механизма деформации образцов при увеличении содержания в сополи(уретан-имид)ах имидных блоков. Видно, что увеличение доли имидных блоков в сополимерах влечет резкое изменение характера диаграмм растяжения. Диаграмма растяжения образца (Р-ТДИ2500-ТДИ-Р)(ОДФО) (n = 1) характерна для деформации эластомеров. Данный образец обладает высокой деформацией до разрыва и невысоким модулем упругости при растяжении. При возрастании доли имидных блоков в сополи(уретан-имид)ах с одновременным возрастанием модуля упругости уменьшается величина относительного удлинения при разрыве. Начиная с образца (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)$(ОДФО)_3$ (n = 3), появляется пик пластичности, характерный для термопластичных полимеров. В случае сополимера (Р-ТДИ2500-ТДИ-Р)$(ОДФО)_5$ (n = 5) этот пик становится более четким, что связано с формированием шейки при испытании образца.

Таким образом, изменяя относительное содержание имидных и полиэфирных блоков в исследованных сополи(уретан-имид)ах, можно от эластомеров к термопластам или от термопластов к эластомерам.

Пресс-порошки сополи(уретан-имид)ов могут быть переработаны в толстостенные изделия на стандартном оборудовании, например, таком как экструдер и литьевая машина, используемом при переработке термопластов. Рассмотрение переработки находится за пределами темы настоящей статьи, однако в связи с обсуждаемыми в ней вопросами, целесообразно описать результаты динамических испытаний сополи(уретан-имид)ных молдингов (рис. 12 и 13).

Так, молдинги (пластинки размерами 50 × 10 × × 1.5 мм) получали при переработке сополи(уретан-имид)ов в режиме литья под давлением с применением микроэкструдера “DSM Xplore MC5” и литьевой машины “Micro Injection Moulding Machine” (“DSM Xplore”, Нидерланды). Сополи(уретан-имид)ы загружали в нагретый микроэкструдер, в котором при температуре от 120 до 180°C в течение 5 мин выдерживали при скорости вращения шнеков 50 об./мин. Перемешивание осуществляли для удаления пузырьков воздуха в расплаве термоэластопласта и перехода его в вязкотекучее состояние. Затем полученный плав загружали в литьевую машину, нагретую до температуры 120–180°C, и выполняли впрыск расплава в пресс-форму при давлении 16 бар.

На рис. 12 видно, что представленные образцы молдингов проявляют свойства теплостойких эластомеров. Низкотемпературный максимум на кривой температурной зависимости tgδ отвечает за T_c алифатической фазы, а широкий высокотемпературный пик обусловлен наличием в образцах совместной уретан-имидной фазы. На пленочных образцах этого полимера (рис. 13) наблюдается значительное снижение термодинамической совместимости блоков. Четко можно отследить только низкотемпературный максимум

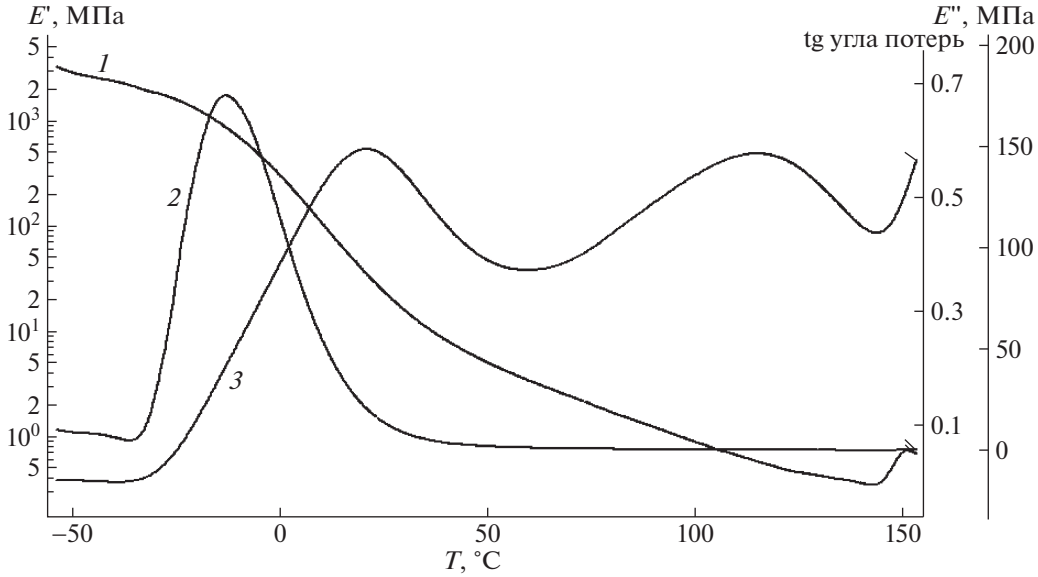


Рис. 13. ДМА температурных зависимостей *E*' (*1*), *E*'' (*2*) и tg угла потерь (*3*) в режиме растяжения молдинга (Р-ТДИ2500ТДИ-Р)(РД).

на кривой температурной зависимости tgδ, смещенный по сравнению с молдингом в отрицательную температурную область, ответственный за T_c гибких блоков.

В заключение можно сделать вывод, что синтезированные поли(уретан-имид)ы соответствуют требованиям, предъявляемым к термоэластопластам, и при значительном содержании имидных блоков сополи(уретан-имид)ные полимеры проявляют свойства термопластов. Показана возможность управления температурой переходов (стеклования и плавления) сополи(уретан-имид)ов в необходимом для их переработки температурном диапазоне посредством внесения изменения в ходе их синтеза. Кроме того, путем совмещения сополи(уритан-имид)ов с полиимидами возможно улучшение перерабатываемости последних в блочные изделия с использованием экструзионного оборудования и литьевой машины, что, в свою очередь, не влечет значительного снижения их термомеханических характеристик. Разработанные подходы к синтезу сополи(уретан-имид)ов и композиций на их основе позволяют в перспективе получать технически ценные материалы для широкого промышленного применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sang X., Wang R., Chen X., Zhang L., Man A.N., Shen Yi.* // Adv. Mater. Res. 2011. V. 284–286. P. 1746.
2. *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., Jonquires A.* // Polymer. 2017. V. 31. P. 56.
3. *Ueda T., Inoue S.-I.* // Open J. Polym. Mater. 2018. V. 8. P. 1.
4. *Райт П., Камминг А.* Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973.
5. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. М.: Наука, 1983.
6. *Ueda T., Inoue S.-I.* // Open J. Polym. Mater. 2018. V. 8. P. 11.
7. *Ueda T., Nishio T., Inoue S.* // Open J. Organic Polym. Mater. 2017. V. 7. P. 47.
8. *de Visser A.C., Gregonis D.E., Driessen A.A.* // Makromol. Chem.1978. V. 179. P. 1855.
9. XuMuK.ru – ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ – Химическая энциклопедия. www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4389.html
10. *Jonquieres A., Clement R., Lochon P.* // Progr. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 9. P. 1803.
11. *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., Jonquieres A.* // Polymer. 2017. V. 131. P. 56.
12. *Yeganeh H., Shamekhi M.A.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 359.
13. *Gerkin R.M., Hilker B.L.* // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Heidelberg: Springer, 2008. P. 730.
14. *Masiluanis B., Hroutz J., Baldrian J., Ilavsky M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. P. 1941.
15. *Berd A. Koenitzer.* Pat. 4929358. USA. 1990.
16. *Didenko A.L., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Elokhovskii V.Yu., Toloshko O.V., Vasilyeva E.S., Kuznetcov D.A., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V.* // J. Int. Scientific Publ.: Materials, Methods and Technologies. 2018. V. 12. P. 144.

17. *Didenko A.L., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Toloshko O.V., Vasilyeva E.S., Kuznetcov D.A., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 8. P. 1603.

18. *Didenko A.L., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Toloshko O.V., Vasilyeva E.S., Kuznetcov D.A., Elokhovskii V.Yu., Ivanov A.G., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 1. P. 54.

19. *Диденко А.Л., Кузнецов Д.А., Смирнова В.Е., Попова Е.Н., Ваганов Г.В., Иванов А.Г., Юдин В.Е., Светличный В.М., Кудрявцев В.В.* // Изв. РАН. Сер. Хим. 2020. № 2. С. 369.

20. *Kuznetcov D.A., Didenko A.L., Svetlichnyi V.M., Smirnova V.E., Popova E.N., Vaganov G.V., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 142.

21. *Кузнецов Д.А., Светличный В.М., Диденко А.Л., Ваганов Г.В., Елоховский В.Ю., Кудрявцев В.В., Юдин В.Е.* // Журн. прикл. химии. 2020 (в печати).

22. Пат. 2279452 Россия. 2004 // Институт высокомолекулярных соединений. РАН. 2006.

23. *Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V.* // Polymer Science B. 2003. V. 45. № 6. P. 140.

24. *Klinedinst D.B., Yilgör I., Yilgör E., Zhang M., Wilkes G.L.* // Polymer. 2012. V. 53. P. 5358.

25. *Raftopoulos K.N., Jancia M., Aravopoulou D., Hebda E., Pielichowski K., Pissis P.* // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 7378.

26. *Knight P.T., Lee K.M., Qin H., Mather P.T.* // Biomacromolecules. 2008. V. 9. P. 2458.

27. *Kobykhno I.A., Kuznetcov D.A., Didenko A.L., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Ivanov A.G., Popova E.N., Litvinova L.S., Svetlichnyi V.M., Vasilyeva E.S., Tolochko O.V., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V.* // Mater. Phys. Mechanics. 2018. V. 40. P. 221.

28. *Kobuchno I., Didenko A., Honcharenko D., Vasilieva E., Kudryavtsev V., Tolocko O.* // Mater. Today Proc. 2020.