Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Институт машиностроения, материалов и транспорта

Работа допущена к защите

Руководитель ОП

\_\_\_\_\_ С.В. Ганин

«\_\_\_»\_\_\_\_2020 г.

# ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

# МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

вид ВКР (работа бакалавра, дипломный проект, дипломная работа, магистерская диссертация)

## РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ ДЕМПФИРУЮЩИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

по направлению подготовки (специальности)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

магистерская программа

22.04.01\_12 Технологии композитов и наноматериалов

Выполнил студент гр. <u>3342201/81201</u>

Руководитель профессор, д-р техн. наук

Консультант по нормоконтролю

Е.А. Богданова

О.В. Толочко

Р.А. Паршиков

Санкт-Петербург 2020

## САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

#### Высшая школа физики и технологии материалов

#### **УТВЕРЖДАЮ**

Директор ВШФиТМ

/Семенча А.В./

#### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение выпускной квалификационной работы

студенту Богдановой Екатерине Александровна, гр. 3342201/81201 фамилия, имя, отчество (при наличии), номер группы

 Тема работы: Разработка композиционных материалов с высокими демпфирующими характеристиками на основе термоэластопластов.

Срок сдачи студентом законченной работы: 04.05.2020.

Исходные данные по работе:

Ранее были исследованы металлополимерные ламинаты на основе полиуретанамидоимидов, данные показали высокое демпфирование: tan d не менее 0,12 в интервале температур от -25 до 150 °C. В качестве функционального слоя для ВКР выбран подкласс термостойких полимеров – полиуретанимиды. Композиционные полимеры типа металл/полимер/металл должны быть получены без дополнительных адгезионных слоев.

Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов):

Провести анализ литературы по указанной теме. Синтезировать комбинации полиуретанимидов, исследовать их структуру, термические, вязкоупругие и деформационно-прочностные свойства. Проанализировать данные, определить зависимости свойств от структуры полученных полимеров. Подготовить образцы полимеров и металлические пластины для получения композитов. Определить условия получения металлополимерных композиционных материалов. Изготовить ряд образцов композитов типа металл/полимер/металл с синтезированными полиуретанимидами. Исследовать демпфирующие характеристики полученных композитов. Описать и проанализировать результаты проведенной работы.

5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей): в ВКР представить структурные формулы полимеров, ИК- и ЯМР-спектры образцов, подтверждающие структуры синтеризованных полиуретанимидов; обязательно привести графические зависимости данных термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа полимеров.

6. Консультанты по работе: А.Л. Диденко, В.В. Кудрявцев, И.А.Кобыхно.

Дата выдачи задания: 01.11.2018.

Руководитель ВКР	<u>О.В. Толочко</u>
Задание принял к исполнению	(подпись) инициалы, фамилия 01.11.2018
Студент	(дата) <u>Е.А. Богданова</u>
(	подпись) инициалы, фамилия

## РЕФЕРАТ

На 118 стр., 41 рисунков, 16 таблиц, 92 источников.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ДЕМПФИРОВАНИЕ, КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ, ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ, ПОЛИУРЕТАНИМИДЫ, ТАНГЕНС МЕХАНИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ, ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ДИАПАЗОН.

Тема выпускной квалификационной работы: «Разработка композиционных материалов с высокими демпфирующими характеристиками на основе термоэластопластов».

В синтезированы работы были рамках исследованы И термоэластопласты (полиуретанимиды) с высокими демпфирующими характеристиками, а также на их основе созданы слоистые композиционные материалы. Структуры синтезированных полиуретанимидов исследовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Оценку свойств полимеров проводили методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа и в испытаниях на Демпфирующую способность растяжение. металлополимерных композиционных материалов исследовали методом динамического механического анализа с помощью приставки кантилеверного изгиба.

Получен результат, свидетельствующий о широкой области стеклования ряда полученных полимерных систем, о влиянии поперечного сшивания макромолекулярных цепей на вязкоупругие и термические свойства полиуретанимидов, а также об эффективности сшитых полиуретанимидов в качестве вязкоупругого слоя для композиционных материалов типа металл/полимер/металл для демпфирования.

Полученные полиуретанимиды и их сшитые системы, а также полученные на их основе композиционные материалы типа металл/полимер/металл перспективны для применения их как высоко демпфирующих в различных областях, в том числе, в автомобильной промышленности.

## ABSTRACT

118 pages, 41 figures, 16 tables, 92 sources.

KEYWORDS: DAMPING, COMPOSITE MATERIAL, METAL-POLYMER COMPOSITE, THERMOELASTOPLAST, POLYURETHANIMIDES, MECHANICAL LOSS TANGE, TEMPERATURE RANGE.

The subject of the graduate qualification work is «Composite materials formation with high damping characteristics based on thermoplastic elastomers». In the work, thermoplastic elastomers (polyurethanimides) with high damping characteristics were synthesized and investigated, and layered composite materials were created on their basis. The structures of the synthesized polyurethanimides were studied by FTIR and NMR spectroscopy. The properties of the polymers were evaluated by the methods of thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, and tensile tests. The damping of metalpolymer composite materials was investigated by dynamic mechanical analysis using a cantilever bend attachment.

The result obtained indicates a wide glass transition region of a number of obtained polymer systems, the effect of crosslinking of macromolecular chains on the viscoelastic and thermal properties of polyurethanimides, and the effectiveness of crosslinked polyurethanimides as a viscoelastic layer for metal/polymer/metal composite materials for damping.

The synthesized polyurethanimides and their crosslinked systems, as well as metal/polymer/metal composite materials obtained on their basis, are promising for their use as highly damping in various fields, including in the automotive industry.

# СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Композиционные материалы металл/полимер/металл	11
<ol> <li>Классификация композитов металл/полимер/металл по типу демпфирования</li> </ol>	12
1.3. Классификация композитов металл/полимер/металл по типу вязкоупругого демпфирующего материала	13
1.4. Вязкоупругие и демпфирующие свойства полимеров	15
1.5. Зависимость степени релаксации полимеров от строения их макромолекулярных цепей	18
1.6. Полимерные материалы с повышенными демпфирующими характеристиками	22
1.7. Способы изготовления и адгезия композитов металл/полимер/мет	галл 26
1.8. Комбинация модуля упругости и тангенса механических потерь композиционных материалов для демпфирования	27
1.9. Область применения демпфирующих композиционных металлополимерных материалов	28
<ol> <li>1.10. Обзор патентов в области металлополимерных композитов для демпфирования</li> </ol>	30
1.11. Коммерческие продукты демпфирующих композитов металл/полимер/металл	32
1.12. Термопластичные эластомеры	34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	36
2.1. Материалы	36
2.2. Методики получения полимеров	37
2.3. Методика получения композиционных материалов	50
2.4. Методы исследования структуры полимеров	51
2.5. Методы исследования термических и вязкоупругих свойств поли и демпфирующих свойств композитов	меров 51
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	56
3.1. Исследование структуры полимеров методом ИК-спектроскопии	58

3.2. Исследование структуры полимеров методом <sup>13</sup> С ЯМР- спектроскопии
3.3. Исследование термических свойств и фазовых переходов полиуретанимидов, полученных на основе полипропиленгликоля, методами термогравиметрического анализа и дифференциальной
сканирующей калориметрии66
3.4 Исследование вязкоупругих свойств синтезированных полиуретанимидов, полученных на основе полипропиленгликоля, методом динамо-механического анализа
3.5. Исследование деформационно-прочностных свойств полиуретанимидов, полученных на основе полипропиленгликоля
3.6. Исследование термических свойств и фазовых переходов полиуретанимидов, полученных на основе различных полиэфиров, методами термогравиметрического анализа и дифференциальной
сканирующей калориметрий
5.7. Исследование вязкоупругих своиств синтезированных полиуретанимидов, полученных на основе различных полиэфиров, методом динамо-механического анализа
3.8. Исследование деформационно-прочностных свойств полиуретанимидов, полученных на основе различных полиэфиров
3.9. Исследование свойств полиуретанимидов на основе полиди(этиленгликоль)адипината
3.10. Исследование демпфирующих свойств композиционных материалов, полученных на основе синтезированных полиуретанимидов
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
Список используемых источников

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ДМА динамический механический анализ
- ДСК дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДЭО 1,2,5,6-диэпоксициклооктан
- ТГА термогравиметрический анализ
- ИК-спектроскопия инфракрасная спектроскопия
- ЯМР-спектроскопия спектроскопия ядерного магнитного резонанса
- Р диангидрид 1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензола
- СОДп диамин 1,4-бис(4'-аминофенокси)дифенилсульфон
- ОДФО диангидрид 1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензола
- МДИ 4,4'-дифенилметандиизоцианат
- ТДИ толуилен-2,4-диизоцианат
- ДАБК 3,5-диаминобензойная кислота
- Альт поли(1,6-гександио/неопентил гликоль-альт-адипиновая кислота) с
- концевыми гидроксильными группами с молекулярной массой 900 г/моль
- 2300 поли(пропиленгликоль) с молекулярной массой 2300 г/моль
- 2500 полиди(этиленгликоль)адипат с молекулярной массой 2500 г/моль
- Е' модуль накопления
- Е" модуль потерь
- tan  $\delta$  тангенс угла механических потерь
- т<sub>5</sub> индекс термостойкости, соответствующий 5% потере массы полимера
- Т<sub>g</sub> температура стеклования
- Т<sub>т</sub>-температура плавления
- ΔH энтальпия плавления

### **ВВЕДЕНИЕ**

Стабильные динамические свойства конструкций в машиностроении имеют большое значение для непрерывной и продолжительной эксплуатации, так как вибрации механизмов приводят к быстрому износу деталей. Кроме того, возникновение вибраций в различных узлах механизмов является нежелательным, так как является причиной к возникновению шума. Основной характеристикой системы является демпфирование, то есть способность рассеивать энергию. В условиях колебаний, возникших под влиянием внешних воздействий, поведение системы определяется ее демпфирующей способностью. Демпфирующие материалы и изделия на их основе предназначены для гашения колебаний и устранения передачи вибраций от Наиболее механизмов на конструкции. широко, В качестве вибропоглощающих материалов, используются полимерные, так как свойств обусловливают сочетание ИХ вязких И упругих высокую демпфирующую способность. Тем не менее, полимерные материалы не обладают достаточными жесткостью и прочностью, как металлические, для получения из них деталей конструкций и т.д. Частным случаем сочетания прочностных свойств металлов и специальных физических свойств полимеров является композит металл/полимер/металл.

В настоящее время большинство деталей в бытовой, автомобильной и аэрокосмической областях изготавливают из металлических листовых материалов, но вместе с требованиями снижения резонансных амплитуд и продления усталостного ресурса конструкций, подвергающихся околорезонансным колебаниям, полимерные композиты постепенно внедряют в производства. Поиск материалов с высоким демпфированием приводит к необходимости изучения вибропоглощающих свойств композиционных материалов в зависимости от вязкоупругих характеристик полимеров. Кроме того, условия эксплуатации материалов, в том числе, температура, имеют

широкие диапазоны, а значит требуется разрабатывать материалы, способные демпфировать в соответствующих широких диапазонах условий.

Таким образом, **целью** данной работы является синтез и исследование термоэластопластов с высокими демпфирующими характеристиками, и создание на их основе слоистых композиционных материалов.

### Задачи:

1) синтезировать полиуретанимиды с простыми и сложными полиэфирами, различными диаминами и сшивающими агентами;

2) исследовать вязкоупругие и термические свойства полученных полиуретанимидов;

3) синтезировать сополиконденсированные сшитые полиуретанимиды на основе разных полиэфиров для получение широкой области стеклования;

4) получить на основе синтезированных полиуретанимидов слоистые композиты;

5) исследовать демпфирующие свойства полученных композиционных материалов.

#### Научная новизна:

1. Получены новые полиуретанимидные полимерные системы с широкой областью стеклования для демпфирования.

2. Установлено влияние поперечного сшивания ТДИ, МДИ и ДЭО, а также сшивания с помощью водородных связей на вязкоупругие и термические свойства полиуретанимидов. Сшивание «жестких» сегментов макромолекулярных цепей приводит к увеличению демпфирующей способности полиуретанимидов.

3. Изучены зависимости демпфирующих свойств полученных металлополимерных композитов от вязкоупругих свойств, используемых в качестве функционального слоя синтезированных сшитых сополиконденсированных полиуретанимидов.

4. Исследована эффективность сшитых полиуретанимидов в качестве вязкоупругого слоя для композиционных материалов типа металл/полимер/металл для демпфирования.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Композиционные материалы металл/полимер/металл

Слоистые композиционные материалы становятся все более популярными в автомобильной и аэрокосмической промышленности благодаря сочетанию конструкционных и специальных физических свойств. В целом, композиционные системы металл/полимер/металл (часто встречается «sandwich» или «laminate») – гибкая основа для разработки оптимальных для условий эксплуатации материалов для различных применений.

Композиты типа металл/полимер/металл представляют собой трехслойные материалы, образованные двумя металлическими пластинами, между которыми находится слой полимера (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1. Схематическая иллюстрация композита металл/полимер/металл (a), изображения сканирующего электронного микроскопа образцов – полимерного слоя и сэндвич-композита (б) [1]

Благодаря металлическим слоям, материал приобретает жесткость на изгибе и высокие механические свойства, в то время как наличие полимера обусловливает демпфирующие свойства, а также малый удельный вес [2]. Для

изготовления слоистых композиционных материалов в качестве металла используют, чаще всего, сталь и/или алюминий [3], [4].

# 1.2. Классификация композитов металл/полимер/металл по типу демпфирования

Как правило, слоистые композиты типа металл/полимер/металл делят на две основные категории в зависимости от предполагаемого применения: ламинаты низкой плотности и вибро- и шумопоглощающие ламинаты, соответствующие схемы указаны на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2. Схемы композитов типа металл/полимер/металл: а – ламинаты низкой плотности, б – вибро- и шумопоглощающие ламинаты [5]

В первых используют полимерный слой с толщиной 40-60 % от общего объема. Такие ламинаты применяют для снижения веса, главным образом. Вибро- и звукопоглощающие ламинаты имеют специально разработанный для демпфирования тонкий вязкоупругий слой, составляющий примерно 20 % или менее от общей толщины [5]. Второй тип композитов чаще используют для автомобильного сектора, а также строительства и аэрокосмической отрасли, но в целом, может использоваться везде, где желательно снижение вибраций и шума при невысоких требованиях механической прочности.

Данную классификацию также связывают с типами демпфирования: со свободными слоями – рисунок 1.2а и со связанным слоем – рисунок 1.26. В первом случае деформация материала представляется растяжением, а степень демпфирования зависит от толщины полимерного функционального слоя. Во

втором случае, деформация представляется сдвигом – вязкоупругий слой находится между двумя жесткими пластинами, смещающимися вдоль плоскостей во время вибрации, соответственно, степень демпфирования композита растет с увеличением демпфирования полимера [6].

Большинство исследований посвящено формованию и механическим свойствам ламинатов низкой плотности. Хотя, фактически, ключевым является вязкоупругий слой, обусловливающий демпфирующие свойства, а также получение слоистых композитов при сохранении свойств отдельных компонент материалов. Приведенная работа относится к слоистым композитам второго типа – с тонким полимерным слоем (20 % или меньше от общей толщины) и применении, как демпфирующих.

# 1.3. Классификация композитов металл/полимер/металл по типу вязкоупругого демпфирующего материала

В основополагающих исследованиях было отмечено, что коэффициент демпфирования композитного материала напрямую зависит от коэффициента потерь вязкоупругого слоя [7], [8].

Как правило, различают несколько типов вязкоупругого демпфирующего материала. Выделяют вязкоупругие демпфирующие материалы на основе битума, на водной основе, на основе бутилкаучука, вязкоупругий демпфирующий пьезоэлектрический материал и частицы вязкоупругого демпфирующего материала. Каждый тип эксплуатируется в конкретных условиях, и применяется в определенной области.

Вязкоупругий демпфирующий материал на основе битума часто изготавливают с добавлением минеральных наполнителей. Ряд битумных материалов снижает уровень акустического шума гибкого металлического листа и улучшает виброизоляцию, обычно используется для свободного демпфирования и демпфирования со связанным слоем, в условиях постоянных температур -20–90 °C. Битумные демпфирующие материалы применяют, в

основном, в гражданских и военных транспортных системах, таких как автомобильные транспортные средства, самолеты [9] и корабельные суда [10], благодаря его низкой стоимости, простоте внедрения и высокому коэффициенту демпфирования. Рассеивающий вибрации материал на основе битума был первым типом вязкоупругих демпфирующих материалов, изученным исследователями и учеными, и применяется в качестве исходного материала для борьбы с вибрацией гибких тонкостенных конструкций, таких как автомобильные рамы, фюзеляжи самолетов и палубы судов [11].

Один из типов демпфирующих материалов получают с использованием в качестве дисперсионной среды воду или другие жидкости. Как правило, этот тип более дорогой и, следовательно, используется для применений, требующих локального демпфирования, например, спортивных товаров (например, тенниса, бадминтона или аналогичных ракеток) и подводных снарядов. Вязкоупругий демпфирующий материал характеризуется высокими механическими свойствами и адгезией к поверхности стали и алюминия, обеспечивает высокие показатели демпфирования и снижения шума в широком диапазоне температур и частот [12].

Вязкоупругий демпфирующий материал на основе изобутилена и изопрена (1-5%)широко используется для высокого поглощения механической энергии. Вулканизированная высокий резина имеет коэффициент демпфирования, стойкость к температурным деформациям и коррозионную стойкость. Благодаря высокому коэффициенту демпфирования и низкой плотности тип материала широко применяется в инженерных сооружениях [13]. Степень рассеяния материала зависит от рабочей температуры, как правило наиболее эффективно в диапазоне от 20 до 60 °С [14].

### 1.4. Вязкоупругие и демпфирующие свойства полимеров

Вязкоупругость следует понимать, как отклик материала, который проявляет свойства как вязкой жидкости, так и упругого тела. Упругое тело после растяжения возвращается в исходное положение, в то время как вязкая жидкость – сохраняет форму. Вязкоупругий материал сочетает в себе эти два свойства – возвращается к первоначальной форме после нагрузки, но это происходит достаточно медленно, чтобы противостоять следующему циклу вибрации.

Вязкоупругие свойства полимеров способствуют реализации высокой диссипации внешней энергии, что выделяет их среди прочих материалов. За счет синергии свойств упругого тела и вязкой жидкости при сообщении полимерному материалу внешней механической энергии возникает сдвиг напряжения по фазе относительно деформации на определенный фазовый угол. Данный угол обозначают как δ, а тангенс этого угла tan δ принимают равным коэффициенту механических потерь η и часто используют для оценки степени рассеивания энергии [15]:

$$\tan \delta = \eta$$
.

Тангенс механических потерь определяют в результате динамических испытаний, как отношение компонентов комплексного модуля упругости: модуля механических потерь к модулю накопления [16]:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'},$$

где Е' – модуль накопления, Е" – модуль потерь.

Таким образом, значение tan δ существенно выше для тех материалов, где больше потерь энергии тратится на внутреннее движение и трение. Максимальное значения трения между цепями макромолекул в полимерах приходится на область температур от стеклообразного до высокоэластичного состояния. Полимеры могут поглощать механическую энергию и частично преобразовывать ее в тепло посредством вязкой деформации [17]. Другие механизмы поглощения энергии включают преобразование механической

энергии в потенциальную посредством структурных перестроек в молекулах, таких как, например, сегментальная подвижность ближнего порядка или изменение конфигурации молекулы, например, от «кресла» до «ванны» с более высокой энергией и др. [18].

Многие полимерные материалы (пластмассы, каучуки, силиконы, винилы, уретаны и эпоксиды и т. д.), имеющие длинноцепочечные молекулы, проявляют вязкоупругие свойства, которые существенно зависят от условий окружающей среды, таких как температура, частота вибрации, предварительная нагрузка, динамическая нагрузка, влажность и т. д.

Температура является наиболее важным фактором окружающей среды, влияющим на динамические свойства демпфирующих материалов. На рисунке 1.4 показаны общие зависимости модуля накопления и тангенса механических потерь для типичного полимерного материала, имеющего четыре различные области.



Рисунок 1.4. Зависимости модуля накопления и коэффициента потерь вязкоупругого материала от температуры [19]

Первая область – стеклообразное состояние, в котором материал характеризуется высоким модулем накопления (динамической жесткостью), но низким демпфированием. Модуль накопления в этой области медленно изменяется с температурой, в то время как коэффициент потерь – значительно. В области, где материал переходит из стеклообразного состояния в эластичное, модуль материала быстро уменьшается с ростом температуры изза размягчения, что увеличивает коэффициент потерь. Демпфирование обычно достигает максимума при или около температуры стеклования материала.

Некоторые полимеры могут иметь более чем одну переходную область путем изменения полимерной структуры и состава, чтобы реализовать максимальное демпфирование в широком диапазоне температур. В эластичном состоянии модуль и коэффициент потерь принимают несколько низкие значения и мало изменяются с температурой. Область течения типична для ряда полимерных материалов, где материал продолжает размягчаться при повышении температуры.

Важным при выборе функционального фактором полимерного материала для композита является ожидаемый диапазон рабочих температур. Известно, что жесткость и демпфирование вязкоупругого материала значительно варьируются в зависимости от температуры. Как правило, производители материалов представляют максимальное (пиковое) значение коэффициента механических потерь, как степень демпфирования материала. Однако полимерный материал (и композиционный на его основе) не должен быть рассчитан на работу при температуре стеклования. Причиной является существенная зависимость жесткости материала от температуры. Любое изменение температуры в демпфирующем материале, вызванное внутренним нагревом из-за рассеивания энергии, является достаточным для изменения динамической жесткости. Следовательно, демпфирующие материалы должны использоваться в области, где небольшие изменения температуры не оказывают существенного влияния на жесткость [20].

Зависимость физико-механических свойств полимеров от температурночастотного диапазона эксплуатации влияет на выбор полимера, который будет использоваться, как демпфирующий.

# 1.5. Зависимость степени релаксации полимеров от строения их макромолекулярных цепей

Природа поглощения колебаний полимерами едина и связана с релаксационными процессами. Возникающие при постоянной деформации напряжения снижаются за счет стремления системы к переходу в равновесное состояние после снятия нагрузки [21], [22]. Способность к релаксации, а следовательно, и к демпфированию, у всех полимеров разная и зависит от их молекулярного строения мономерного звена, надмолекулярного строения и от внутри- и межмолекулярных взаимодействий [23]. Высокая степень релаксации достигается путем реализации определенного соотношения гибкости цепи и межмолекулярных взаимодействий.

Линейные цепи макромолекулярных соединений со связями С-С, С-О и т.д. являются гибкими, что позволяет занимать различные положения в пространстве, свободно сегментально вращаться. Объемные заместители в цепи снижают кинетическую подвижность из-за стерического фактора, увеличении содержания фенильных например, при заместителей конформационная подвижность снижается, a, следовательно, И демпфирующая способность [24]. Наличие полярных групп в звеньях снижает кинетическую подвижность макромолекулярных цепей за счет образования внутри- и межмолекулярных связей [25], соответственно, такие полимеры (полиамиды, фенольформальдегидные смолы и т.д.) будут характеризоваться повышенными прочностными свойствами, но низкими значениями коэффициента механических потерь, по такому же принципу влияние оказывает наличие конденсированных ядер в цепи. Сшитые системы являются менее подвижными из-за отсутствия возможности внутреннего вращения, и релаксация, в этом случае, реализуется только за счет гибкости межузлового фрагмента [26].

В работе [27] все полимеры разделены на три группы в зависимости от значений коэффициента механических потерь.

Группа с наибольшими значениями коэффициента механических потерь (tan δ≥1,4) включает простые и сложные эфиры поливинилового спирта. Значительная диссипация энергии колебаний реализуется за счет высокой кинетической гибкости молекулярных цепей.

Вторая группа со значениями 0,8≤tan δ<1,4 включает синтетические каучуки, поливинилхлорид и его пластифицированные композиции – полимеры с сильнополярными группами и объемными заместителями. Сегментальная подвижность макромолекулярных цепей уменьшается, как упоминалось выше, за счет возникновения внутри- и межмолекулярных взаимодействий, и стерических препятствий при конформационном вращении.

В группу с наименьшими значениями тангенса механических потерь  $(0,1 \le \tan \delta \le 0,8)$  входят полимеры с кристалличностью, например, полиэтилен, политетрафторэтилен, эпоксидные смолы и др. За счет упорядоченной структуры полимеры характеризуются низкой кинетической гибкость, и демпфирующая способность реализуется только за счет вращения в межузловом фрагменте (например, в отвержденных эпоксидных смолах).

Для определенных применений используют полимеры разных групп в зависимости от температур, в диапазоне которых материалы будут эксплуатироваться. Так, в области от 10 до 30 °С используют полимеры первой группы, от -10 до 40 °С – второй группы, тогда как от -40 до 60 °С – ряд представителей третьей группы.

Но важно отметить: деление на группы условно, так как тангенс механических потерь зависит, в том числе, от толщины демпфирующего материала. Так, например, в работе [28] в третьей главе показано, как толщина вязкоупругого слоя влияет на коэффициент механических потерь, в частности, автор представил график, где для эффективного вибропоглощения толщина полимера должна составлять не более 5 мм. Причем в диапазоне толщин от 1 до 3 мм степень демпфирования растет практически линейно.

Поэтому далее в случае сравнения степеней демпфирования материалов необходимо делать поправку на толщину полимерной пленки, в том числе при рассмотрении композитов.

В [29] пики коэффициента потерь композитов металл/полимер/металл, связанные с механической релаксацией полимера, используемого в качестве демпфирующего слоя, растут при увеличении толщины. Чем тоньше полимер, тем больше температура максимума пика потерь смещается в сторону высокой температуры. Этот эффект нелегко выявить экспериментально.

Во всем диапазоне температур кажущийся модуль увеличивается при уменьшении толщины полимера. За пределами 200 мкм это изменение замедляется (испытания проводили при частоте 1 Гц) (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5. Данные ДМА: температурная зависимость коэффициента потерь композитов с полимерным слоем разных толщин [29]

Несмотря на приведенную выше классификацию, большинство исследуемых полимерных систем резко выделяются из рамок указанных групп, характеризуясь меньшим коэффициентом механических потерь, но более широким диапазоном эффективного демпфирования, смещенным в области низких или высоких температур. Как правило, для гашения вибраций, выбирают термопластичные полимеры: политетрафторэтилен, полиуретан, полиэтилен, полипропилен, а также каучуки [30], [31], [32].

Пригодность полиуретанов для применения в качестве вязкоупругого демпфирующего слоя была предложена Льюисом и Элдером, Ло и Иньль обрисовали в общих чертах некоторые рекомендации по выбору химического состава. Были опубликованы многочисленные исследования морфологии, механических свойств и переходного поведения полиуретанов, взаимопроникающих сеток, а также привитых и блок-сополимеров, которые содержат полиуретановые части [33], [34].

В частности, было отмечено, что введение объемных кольцевых структур в цепи полиуретанов способствуют смещению температуры стеклования в сторону высоких температур. Как правило, чем гибче цепь, тем ниже температура перехода. В [35] результаты динамических механических испытаний свидетельствуют об увеличении значений тангенса механических потерь, а также уширению пика в направлении высокой температуры в следствие введения фениленовых или трициклодеканильных колец в структуры полиуретанов. Причем эффективнее оказалось использование трициклодеканильных колец, что может быть связано с жесткостью цепей. При этом значения модуля накопления полиуретанов с объемными кольцами значительно ниже, вероятно, из-за эффекта пластификации.

Также отмечено, что значения тангенса для полиуретанов, полученных на основе полипропиленгликоля выше, чем на основе полиэтиленгликоля, вероятно, из-за дополнительного момента вращения боковых метильных радикалов.

# 1.6. Полимерные материалы с повышенными демпфирующими характеристиками

Лучшими вибропоглощающими свойствами характеризуются полимерные смеси, взаимопроникающие сетки и сополимеры [36], [37], [38].

Авторы [39] с целью создания высокопрочных демпфирующих эластомеров получали нитрильный каучук с включенными предварительно сшитыми цепями скользящего привитого сополимера. Микроструктурные характеристики показали, что фаза сополимера равномерно диспергирована в матрице каучука. По мере увеличения содержания сшитого привитого сополимера коэффициент потерь смесей увеличивается. постепенно Улучшенные демпфирующие свойства смесей объясняются высокими характеристиками демпфирования фазы сополимера и образующимися межфазными водородными связями. Кроме того, механические свойства смесей улучшились: прочность на растяжение смеси сополимер/каучук (20/100) увеличилась на 170 % по сравнению с прочностью отдельного нитрильного каучука. Значительно увеличенный предел прочности при растяжении объясняется ориентацией цепей каучука из-за «эффекта шкива» (рисунок 1.6.1) сшитого скользящего привитого сополимера И последовательного разрыва межфазных водородных связей.



Рисунок 1.6.1. «Эффект шкива» [39]

В работе [40] получали полимеры на основе полиуретана с включением более фенольной смолы с активными функциональными группами (гидроксильной, частности) большей молекулярной массой. В И Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением содержания фенольной смолы (до 40%) увеличивается коэффициент механических потерь, а также расширяется диапазон эффективных температур демпфирования, положение пика смещается к значениям комнатной температуры. Авторами статьи было показано влияние водородных связей, возникающих между цепями полиуретана и фенольной смолы, на физикомеханические свойства.

Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) являются новым типом полимерного сплава, содержащего два или более сшитых полимера, удерживаемых вместе посредством физического переплетения, и является перспективным материалом с широкими диапазонами стеклования и высокими характеристиками демпфирования. Однако во многих случаях ВПС не имеют единой широкой области стеклования. В образцах наблюдаются два разных перехода, обусловленных обширным разделением фаз, причем компоненты образуют почти чистые гомополимерные домены [41].

В исследовании [37] были получены ВПС из полиуретана и поли(метилметакрилата) с различными соотношениями (85/15, 75/25 и 65/35) методом полимеризации. В качестве индикаторов эффективной демпфирующей способности были определены вязкоупругие параметры, включая коэффициент механических потерь (tan  $\delta$ ), температуру стеклования (T<sub>g</sub>) и эффективный интервал демпфирования (tan  $\delta > 0,1$ ). В результатах показано: T<sub>g</sub> сместилась область более высоких температур, а диапазон температур демпфирования увеличился при формировании ВПС (рисунок 1.6.2).



Рисунок 1.6.2. Зависимость тангенса механических потерь от температуры для полиуретана, поли(метилметакрилата) и ВПС на их основе [37]

Ожидалось, что ВПС полиуретана и эпоксидной смолы объединят преимущественные демпфирующие свойства полиуретана и механические свойства эпоксидной смолы [42]. Однако добавление полиуретана в матрицу эпоксидной смолы привело к снижению механических и термических свойств из-за низких модуля и термической стабильности полиуретана.

Много работ посвящено исследованию полимерных и композиционных материалов на основе полиуретанов, в качестве, демпфирующих [43], [44]. Полиуретаны вместе с повышенной способность рассеивания энергии характеризуются низкими значениями прочности и теплостойкости, что в значительной степени ограничивает их техническую применимость.

Например, в работе [45] исследовали взаимопроникающие сети полиуретана и эпоксидной смолы, сшитые глицерином (толщины образцов составляли 1,5 мм), и получили результат, свидетельствующий о высоких температурах стеклования систем с разной степенью сшивания: от 70 до 130 °C, а также о широком диапазоне демпфирования ~100 °C (tan  $\delta > 0,1$ ), при том, что максимум тангенса механических потерь варьируется от 0,46 до 0,82 ус.ед. То есть показано, что сшивание полимера помимо увеличения тангенса механических потерь, расширяет температурный диапазон демпфирования.

Одним из известных способов улучшения термической стабильности и механических свойств полиуретанов является химическая модификация их структур гетероциклическими группами [46], [47]. В ряду термически стабильных блоков особенно выделяют имидные, так как их тенденция к агрегации приводит к ценным механическим свойствам и высокой термостабильности [48]. Это объясняется тем, что имидные кольца, коньюгированные с ароматическими бензольными кольцами, образуют компланарные жесткие структуры, так что внутримолекулярные вращение групп сильно затруднены.

Проявление демпфирующих свойств полимеров коррелирует с подвижностью цепей и звеньев, однако вместе с этим снижаются механические свойства и термостойкость [49].

В [50] получали реакционноспособные поли(уретан-имиды), которые в дальнейшем сшивали. По мере увеличения сшивки увеличивались термическая стабильность и прочность, но значение tan δ уменьшалось (рисунок 1.6.3).



Рисунок 1.6.3. Значения тангенса механических потерь: 1 – полиуретанимид без сшивок, от образца 2 к образцу 5 доля сшитых систем увеличивается. Адаптировано из [50]

Полимер с минимальным количеством сшивателя (25 % по молям) показал самое высокое демпфирование, а с максимальным – самое низкое. Это связано с ингибированием вязкого течения молекулярных цепей за счет

сшивания. По мере увеличения доли сшитого полимера увеличивается «запутывание» цепей, что препятствует демпфированию.

# 1.7. Способы изготовления и адгезия композитов металл/полимер/металл

Простая структура композитов типа металл/полимер/металл позволяет производителям сравнительно просто и недорого получать их. Существует несколько основных способов изготовления ламинатов: горячее прессование, литье под давлением и прокатка. Последний считается более эффективным, поскольку он позволяет организовать непрерывное производство [51]. Вне зависимости от способа получения композитов процесс состоит из ряда стадий: предварительная обработка алюминиевых (или стальных) поверхностей для удаления загрязненных слоев с поверхности; активация поверхности для высокой адгезии полимера к металлу и/или склеивание трех компонентов сэндвича с помощью дополнительного адгезионного слоя; прокатка или прессование, или литье под давлением в специально подобранных условиях (температура, давление, время и др.).

При изготовлении слоистых композитов возможна непрямая адгезия (с помощью дополнительного клейкого слоя) или прямая адгезия (в случае, если полимер является адгезивом) [52], [53]. Чаще используется непрямая адгезия получения композитов. Основной особенностью демпфирующего ДЛЯ ламината является то, что клейкий слой обладает относительно низкой способностью передавать напряжения сдвига. Из-за полимерной природы адгезива деформация ламината при сдвиге сильно зависит от времени и температуры. Необходимо отметить, правило, что, как материалы характеризуются более высоким демпфированием за счет вклада клейкого слоя, а также граничной области адгезив/полимер, но температурный диапазон эффективного демпфирования обычно составляет не более 30 °C [54]. Отказ от клея напрямую влияет на механические характеристики ламината, так как

он вызывает расслоение материала. В случае использования вязкоупругого функционального слоя и в качестве адгезионного, есть риск расслоения по причинам высокой способности передавать напряжения сдвига или неправильно подготовленной поверхности, или наличия воздуха, задержанного на границе раздела [55], [5].

# 1.8. Комбинация модуля упругости и тангенса механических потерь композиционных материалов для демпфирования

В ряде приложений необходимо использовать материалы, сочетающие жесткость и демпфирующую способность. Однако большинство жестких материалов имеют низкую способность вибропоглощения. Тангенс механических потерь повсеместно используется как мера вязкоупругого демпфирования, тогда как показателем жесткости является модуль упругости (равный сумме его компонент: модуля накопления и модуля потерь в динамических механических испытаниях) [16]. Поэтому для характеристики материалов применяют значение комбинации комплексного модуля упругости и тангенса механических потерь (E·tan  $\delta$ ). На рисунке 1.8 представлены различные материалы в зависимости tan  $\delta$  от E.

Черта, указанная на графике соответствует значению комбинации жесткости и демпфирования (E·tan δ) 0,6 ГПа – условное отделение материалов с высокими значениями модуля упругости и способности к вибро-(или другому) поглощению. При этом выбор характеристик должен быть оптимальным для применений: комбинация E·tan δ может быть равна 2 ГПа (что выше граничных 0,6 ГПа) при значения E и tan δ, равных 100 ГПа и 0,02, соответственно, или 20 ГПа и 0,1.

При этом необходимо отметить, что фаза с высоким тангенсом механических потерь (полимерная для металлополимерного композита) с высоким модулем упругости приводит к композиту и с высокой жесткостью, и с высокими потерями.



Рисунок 1.8. Карта распространенных материалов в зависимости тангенса механических потерь от модуля упругости [56]

Авторами [56] отмечается необходимость выбора компонент с близкими по значениям комплексного модуля для композиционного материала.

# 1.9. Область применения демпфирующих композиционных металлополимерных материалов

Вязкоупругие демпфирующие композиционные материалы широко используются в механических конструкциях, транспортных средствах и аэрокосмической промышленности [57], [58]. Материалы отличаются не только малым весом, но и значительной способностью контроля шума и вибрации, особенно при применении к легким и гибким конструкциям [14].

Материалы, используемые для изготовления изоляторов тормозных колодок, подвергаются воздействию температур в диапазоне 250-300 °C. Для специальных применений требуется разработка таких композитных демпфированием эффективным соответствующих ламинатов с при температурах. Найденная разработка представлена в статье [59]. Материалы получены с пиковыми значениями свойств демпфирования при повышенных температурах в дополнение к высоким тепловым свойствам. Это достигается

за счет использования двух разных демпфирующих слоев: фторполимерного и фенольного из нитрильного каучука. Характерной особенностью этих ламинатов является то, что поверхности раздела металл/полимер содержат очень тонкие слои воздушных зазоров, специально введенных для обеспечения демпфирования.

Возможные применения для многослойных композитов различны, так как, потенциально, ими можно заменить каждую панель в транспортном средстве. Например, двери, отсек моторного щита, крышки капота и багажника. передняя И задняя панели пола (рисунок 1.9): вместо металлических листов могут быть внедрены слоистые композиты, так как к перечисленным деталям предъявляют высокие требования по демпфированию и низкие механические [60]. В автомобильной промышленности широко используют алюминиевые сплавы, например, серий 5ххх и 6ххх, особенно для панелей кузова, таких как двери, напольные и потолочные панели [3]. Сплавы обладают высокими формуемостью и механическими свойствами, а также коррозионной стойкостью [61].



Рисунок 1.9. Примеры применения композитов металл/полимер/металл в автомобиле [20]

Технологии пассивного демпфирования, особенно со связанным слоем, используются или предлагаются во многих других отраслях промышленности и применениях. Примеры включают в себя: приборостроение – посудомоечные машины, стиральные машины, сушилки, холодильники, осушители, кондиционеры и печи; газонное и силовое оборудование – использование в двигателях, корпусах воздуходувов и крышках шпинделя косилок, панелях небольших двигателей, тракторов, компрессоров и генераторов; промышленность компьютерного оборудования — системы подвески головок, верхних крышках, печатных платах и материалах подложек для дисковых и высокоскоростных дисководов, принтеров и копировальных машин; индустрия отдыха и спорта — несколько применений на яхтах, лыжах, теннисных ракетках, клюшках для гольфа, бейсбольных битах и подковах [20], [62].

# 1.10. Обзор патентов в области металлополимерных композитов для демпфирования

Известно изобретение «Полимерная вибропоглощающая композиция и слоистый вибропоглощающий материал на ее основе» (патент РФ 2285023), где в качестве вибропоглощающего полимера используют полиуретан на 1,4-бутандиола основе ароматического диизоцианата, И Указанный полиалкиленэфиргликоля. полимер содержит углеродный наполнитель, что увеличивает площадь поверхности границ при сдвиговых деформациях. Коэффициент механических потерь полимерной композиции не менее 0,10 ус.ед. в интервале температур от -60 до 60 °С (данные для частоты испытаний 10 Гц). Для получения слоистых материалов на основе указанного полимера используют адгезивный слой поливинилацетата [63].

Изобретение «Демпфирующий материал со связанным слоем» (патент РФ 2584530) относится от вибропоглощающим материалам в применении для автомобилей, представляет собой слоистый материал, состоящий из битума с добавлением карбоната кальция, адгезива и двух металлических пластин. Данные коэффициента потерь в диапазоне температур приведены для демпфирующего слоя (без металлических пластин): не менее 0,1 ус.ед в интервале от 23 до 60 °C [64].

«Композиционный вибропоглощающий материал» (РФ 2572541) для применения в конструкциях самолетов представляет собой слоистый материал типа металл/полимер/металл, где полимерный демпфирующий слой получен на основе термопластичного полиуретана. Коэффициент механических потерь материала (толщина листа алюминиевого сплава 1,0 мм) при температуре 20 °C и частоте 100 Гц составил 0,08 ус.ед. [65].

Известно изобретение «Демпфирующая вязкоупругая смола, демпфирующий клей и композит на их основе со стальными пластинами» (ЕП 0405300А2). В качестве функционального демпфирующего слоя был предложен полиуретан, полученный взаимодействием диола с диизоцианатом в качестве основного полимера, цепь расширена с помощью диамина, отмечен интервал предпочтительных молекулярных масс – от 500 до 50000 г/моль. Тангенс механических потерь для предлагаемых полимерных вибропоглощающих слоев выше 0,1 ус.ед. от 0 до 140 °С, для композитов со стальными пластинами – выше 0,01 ус.ед. от 80 до 120 °С [66].

В ряде патентов, например, (США 8450225, КНР 103342034А, США 5225498А, США 0152854, США 0277057А1), авторы указывают в качестве полимерного слоя коммерческие или разработанные композиции блоксополимеров с высокими значениями тангенса, где сегменты имеют разные образовывают разделенные температуры стеклования, И микрофазно структуры; или укладывают поочередно разные полимерные слои с Такой областями отличающимися стеклования. подход обеспечил эффективное демпфирование в широком температурном и частотном интервалах. Вибропоглощение реализуется от -50 до 60 °C или от 0 до 100 °C. Композиционные материалы типа металл/полимер/металл при комнатной температуре, частоте до 100 Гц и толщине материала до 2 мм характеризуются тангенсом механических потерь от 0,05 до 0,18 ус.ед. [67], [68].

# 1.11. Коммерческие продукты демпфирующих композитов металл/полимер/металл

На основе сплавов алюминия и стали разрабатывают слоистые композиционные материалы с полимерами для демпфирования. Например, известной компанией на рынке материалов со специальными физическими свойствами является Material Sciences Corporation (США). Соответствующие продукты QUIET ALUMINUM® и QUIET STEEL® позиционируются как инновационные демпфирующие и легкие (снижение веса до 35 % при сохранении толщины листов) ламинаты для конструкций кузова и компонент автомобилей, альтернатива алюминиевых сплавов и низкоуглеродистой стали. Эти продукты использовались для изготовления автомобильных деталей, таких как крышка двигателя, крышки ремня ГРМ, приборные панели, дверные панели, панели пола, тормозные изоляторы и рулевые кронштейны [69].

Noiseless Steel® компании Paragon Manufacturing (США), специально разработанный продукт для снижения шума и вибраций, состоит из двух листов металла с вязкоупругим внутренним слоем, в результате чего ИЗ металла/пластика/металла. Акустически получается панель спроектированные панели снижают шум и вибрацию за счет рассеивания структурного шума, изоляции от воздушных шумов и демпфирования вибраций. Производители предлагают симметричные (оба листа металла одинаковой толщины) и асимметричные (листы металла имеют разные толщины) продукты. Симметричные системы металл/полимер/металл обеспечивают демпфирование вибраций выше, чем асимметричные системы с тем же весом, причем существенно пока соотношение асимметрии не превышает 1:4. Производитель сообщает о готовности поставлять материал с заменой стали на алюминий, а также комбинации стали и алюминия. Коэффициент потерь полимера, на основе которого получают композиты, при частоте 200 Гц в диапазоне температур от 5 до 60 °C составляет не менее 0,1 ус.ед. [70].

Алюминиевые композитные панели REYNOBOND® французского концерна Alcoa, как правило, используются для строительства и реставрации: для сооружения стен, облицовки фасадов, балконов и переходов, сборных Материалы перегородок, дверей И монтажа кровель. **REYNOBOND®** трёхслойными: являются два алюминиевых листа, зафиксированные сторон на термопластичном с двух полиэтилене. Производитель гарантирует защиту от расслоения. Отмечена способность композитных панелей гасить вибрации [71].

Soundcoat Company является частью бельгийской компании Recticel Group, и уже 40 лет производит экстенсивные и ограниченные демпфирующие материалы. В частности, продукт SOUNDAMP® представляет собой слоистый композит: два внешних металлических слоя с тонким вязкоупругим внутренним слоем, реализует ограниченное демпфирование. В качестве металлических слоев используется оцинкованный, холоднокатаный или нержавеющий алюминий. Стандартная толщина ламината составляет 1/16 дюйма, т.е. ~1,56 мм. Линейка материала предполагает различные полимерные материалы вязкоупругого слоя для различных температурных диапазонов эффективного демпфирования. Например, для полимера с условным обозначением «Р» температурный диапазон от 4 до 49 °C, для вязкоупругого слоя с полимером «LT» – от -4 до 27 °C, для полимера «D» – от 65 до 135 °C. Производителем отмечены типичные области применения: автомобили, грузовики и автобусы, внедорожники, электронное оборудование, морские суда, станки [72].

Кроме того, известны продукты композиционных материалов типа металл/полимер/металл HYLITE® [73], VHB®, antiphon®MPM [74], Smacsonic® Classic ST и Dynalam® компании Roush Enterprise [75], предназначенные для демпфирования, на основе полипропилена, полиэфиров, сополимера стирола и бутадиена и термопластов, соответственно. В основном, указан диапазон применения от 21 до 40 °C. Для некоторых продуктов указаны значения тангенса механических потерь, который в указанном диапазоне

температур составляет 0,08–1,20 ус.ед., при других температурах – менее 0,05 ус.ед.

Многие другие имеющиеся в продаже полимерные материалы также используются для демпфирования вибрации в бытовых приборах, компьютерном оборудовании и станках.

## 1.12. Термопластичные эластомеры

По техническим свойствам полимеры делят на три основных вида: термопласты, реактопласты и эластомеры. Термопласты – это линейные или разветвленные полимеры, которые при нормальных температурах находятся в твердом состоянии, при повышенных – в вязкотекучем. Термопласты являются предпочтительными в производстве, так как цикл изготовления из них деталей является наиболее коротким – методами литья, выдавливания или прессования. Эластомеры – это полимеры и материалы на их основе, которые находятся в высокоэластическом состоянии в широком диапазоне температур при высоких значениях модуля упругости [76].

Материалы, обладающие одновременно и свойствами термопласта, и эластомера являются преимущественными при массовом производстве. В конечном итоге, термопластичным эластомером называют высокомолекулярное соединение, эластичное подобно каучукам И термопластичное как резина. Для термоэластопластов характерна способность вулканизироваться, как каучуки, но в отличие от последних они способны растворяться и плавиться. Кроме этого, при повышенных температурах они переходят в вязкотекучее состояние, а при пониженных – характеризуются высокой прочностью, высокими значениями удлинения на разрыв и модуля упругости, низкой остаточной деформацией. Кроме того, необходимо отметить химическую инертность термоэластопластов по отношению к щелочам, сильным кислотам, воде, органическим неполярным растворителям [75].

Синтезированные полимеры относят к термоэластопластам при наличии характерных свойств, а также протяженных участков практической независимости модуля от температуры (или плато каучкоподобной эластичности) на кривых динамического механического анализа [77].

На основании проведенного обзора литературы: в качестве полимеров будут синтезированы полиуретанимиды, сочетающие гибкие и жесткие сегменты, для реализации высоких демпфирующих и прочностных свойств, а также термостойкости. Кроме того, будут получены сшитые образцы полиуретанимидов, так как в ряде статей показано, что сшивание (до 25 % по молям) может усиливать способность поглощения вибраций. В качестве сшивающих агентов будут выбраны ароматические и алифатические, также будет реализовано сшивание с помощью водородных связей с целью исследования влияния разной природы сшивания свойства на полиуретанимидов, в том числе, термические и демпфирующие.

Для получения полимеров с широким температурным диапазоном эффективного вибропоглощения будут получены сополиконденсированные полиуретанимиды на основе полиэфиров с разными температурами стеклования.

С использованием в качестве вязкоупругого слоя синтезированных полимеров будут изготовлены композиционные материалы со связанным слоем. Ожидается получение композитов типа металл/полимер/металл с повышенными демпфирующими характеристиками.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1. Материалы

Для синтеза полиуретанимидов использовали полиэфиры: полиди(этиленгликоль)адипинат с молекулярной массой 2500 г/моль (Aldrich) (далее 2500), поли(пропиленгликоль), терминированный толуилен-2,4диизоцианатом с молекулярной массой 2300 г/моль (Aldrich) (далее 2300), поли(1,6-гександио/неопентил гликоль-альт-адипиновая кислота) с концевыми гидроксильными группами с молекулярной массой 900 г/моль (Aldrich) (далее Альт); толуилен-2,4-диизоцианат (Aldrich) (ТДИ); диангидрид 1,3-бис(3',4дикарбоксифенокси)бензола с температурой плавления 163-165 °С (ООО P); «TexХимПром») (далее диамины: диамин 4,4'-бис-(4"аминофенокси)дифенила) с температурой плавления 132-135 °C (VWR ОДФО), 1.4-бис(4'-International) (далее диамин аминофенокси)дифенилсульфона с температурой плавления 194-196 °С (VWR International) (далее СОДп); сшивающие агенты: толуилен-2,4-диизоцианат (Aldrich) (ТДИ), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (Aldrich) (далее МДИ); 1,2,5,6-диэпоксициклооктан (Aldrich) (далее ДЭО); для получения сайта сшивания использовали 3,5-диаминобензойную кислоту (далее ДАБК), в качестве растворителя – N-метилпирролидон, который осушали над гидридом кальция и перегоняли.

Для получения композиционных материалов использовали листы алюминиевого сплава марки АМг6 БМ толщиной 500 мкм (отожжённый, плакированный). Для травления алюминиевых листов применяли смесь сульфата железа (III)  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  (ГОСТ 9485-74) с серной кислотой с концентрацией 98 %  $H_2SO_4$  (ГОСТ 2184-2013).
#### 2.2. Методики получения полимеров

Синтезы несшитых полиуретанимидов проводили по известной методике [78].

В трёхгорлую колбу, снабженную верхнеприводной мешалкой и трубкой аргона, загружали 4,3 (1,7)для подачи И вывода Г ммоль) полиди(этиленгликоль)адипината И 0,6 г (3, 4)ммоль) толуилен-2,4диизоционата. Смесь на масляной бане нагревали до 80 °C и выдерживали в течение одного часа. Затем добавляли 1,38 г (3,4 ммоль) резорцинового диангидрида в виде тонко измельченного порошка. Смесь нагревали до 180 °C и перемешивали в течение двух часов до гомогенизации полученного расплава и прекращения выделения пузырьков образующегося в ходе реакции углекислого газа. Реакционную массу охлаждали до 160 °С и в нее приливали 16 мл метилпирролидона для растворения образовавшегося продукта так, чтобы концентрация полимерного раствора составляла 30 %: в 5 мл растворяли 0,74 г СОДп (1,7 ммоль), 8 мл растворителя приливали в реакционную смесь и 3 мл использовали для промыва.

В случае мгновенного роста молекулярной массы и увеличения вязкости, в нее добавляли некоторый объем метилпирролидона при перемешивании и нагревании до 180 °C, в результате чего концентрация форполимера в образовавшемся растворе составляла 20—25 %. Раствор форполимера выдерживали для завершения реакции полиацилирования при комнатной температуре.

По завершении реакции полиацилирования колбу, содержащую полученный раствор форполимера, снабжали насадкой Дина-Старка и проводили термическую имидизацию образовавшегося форполимера в расвторе метилпирролидона с азеотропной отгонкой с толуолом, при имидизации выделялась вода. Содержимое колбы нагревали до 160 °C, выдерживали 30 минут. В колбу при перемешивании добавили 19,5 мл толуола, смесь перемешивали в течение 30 минут, затем температуру подняли до 180 °C.

Далее проводили азеотропную отгонку для отверждения форполимера не менее четырех часов.

Раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через фильтр Шотта и обезгаживали в вакууме.

Полученные растворы полиуретанимидов отливали на гидрофобизированные стеклянные подложки. Пленки высушивали в следующем температурном режиме: 1 час при 80 °C, 1 час при 100 °C, 1 час при 120 °C, 1 час при 140 °C, 1 час при 160 °C, 1 час при 180 °C. После этого пленки снимали с подложек в горячей воде, их толщина составила 100 мкм.

Количества веществ в синтезах брали стехиометрические. В случаях получения полиуретанимидов на основе полипропиленгликоля, терминированного толуилен-2,4-диизоцианатом, синтез начинали с расплавления в полиэфире диангидрида.

Реакции, по которым проводили синтезы, показаны на примере полиуретанимида (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-п). В случае получения полиуретанимидов на основе полипропиленгликоля синтез начинался со второй реакции, так как был использован полиэфир, терминированный двумя молекулами диизоцианата.

1 реакционная стадия – терминирование полиэфира двумя молекулами диизоцианата (ТДИ-2500-ТДИ).

 $H_{O} \xrightarrow{O}_{O} \xrightarrow{O}_{O} \xrightarrow{H_{3}C} \xrightarrow{H_{3}C}_{OCN} \xrightarrow{O}_{O} \xrightarrow{N}_{H} \xrightarrow{O}_{O} \xrightarrow{O}_{N} \xrightarrow{O}_{N} \xrightarrow{O}_{O} \xrightarrow{O}_{N} \xrightarrow{O}_{N} \xrightarrow{N}_{O} \xrightarrow{N}_{O} \xrightarrow{H}_{N} \xrightarrow{N}_{O} \xrightarrow{H}_{N} \xrightarrow{N}_{O} \xrightarrow{N}_{O} \xrightarrow{H}_{N} \xrightarrow{N}_{O} \xrightarrow{N}_{O} \xrightarrow{H}_{N} \xrightarrow{H}_$ 

2 реакционная стадия – образование макромономера с концевыми ангидридными группами (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р).



3 реакционная стадия – реакция полиацилирования диамина

(расширения цепи макромономера) с образованием преполимера (сополиамидокислоты (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОДп)).



4 реакционная стадия – реакция имидизации форполимера (сополиамидокислоты) с образованием сополиуретанимида (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОДп).



Сшитые системы полиуретанимидов получали с введением для сшивания 3,5-диаминобензойной кислоты, которую добавляли вместе с диамином в количестве 20 % (по молям). Затем проводили термическую имидизацию с насадкой Дина-Старка.

Полученный раствор полимера делили на четыре части, в три из которых добавляли 20 % (по молям) сшивающего агента. Так, в первую часть добавляли 1,2,5,6-диэпоксициклооктан, вторая оставалась без сшивающего агента, в третью – толуилен-2,4-диизоцианат, в четвертую – метилендифенилдиизоцианат. Растворы полимеров отливали на гидрофобизированные пленки и сушили в термостате в стандартном режиме.

Сшивание разными сшивающими агентами показано на примере полиуретанимида (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО).

1 реакционная стадия – для сшивания введение 3,5-диаминобензойной кислоты.



2 реакционная стадия – химическая имидизация с насадкой Дина-Старка.



1 часть – сшивание 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном.



2 часть оставалась для сравнения несшитой реакционно.

3 часть – сшивание толуилен-2,4-диизоцианатом.





4 часть – сшивание 4,4'-метилендифенилдиизоцианатом.





Сополиконденсированные сшитые полиуретанимиды получали по следующей методике.

В трехгорлую колбу (колба 1), снабженную верхнеприводной мешалкой и трубкой для подачи и вывода аргона, загружали 1,4126 г (1,5696 ммоль) поли(1,6-гександио/неопентил гликоль-альт-адипиновой кислоты) с концевыми гидроксильными группами и 0,5462 г (3,1391 ммоль) толуилен-2,4диизоцианата, смесь при интенсивном перемешивании и температуре 80 °C выдерживали в течение одного час. Затем в колбу добавляли 1,2619 г (3,1391 моль) диангидрид Р в виде тонко измельченного порошка и выдерживали при интенсивном перемешивании и температуре 180 °C до полной гомогенизации полученного расплава и прекращения выделения пузырьков образующегося в ходе реакции углекислого газа (около 2 часов).

Одновременно в двугорлую колбу (колба 2), снабженную верхнеприводной мешалкой и трубкой для подачи и вывода аргона, загружали 3,61 г (1,5696 ммоль) поли(пропиленгликоля), терминированного толуилен-2,4-диизоцианатом и 1,2619 г (3,1391 моль) резорцинового ангидрида в виде

тонко размельченного порошка. В токе аргона реакционную смесь медленно нагревали до температуры 120 °C и выдерживали при этой температуре 30 минут, затем температуру поднимали до 180 °C и поддерживали при интенсивном перемешивании до полной гомогенизации содержимого колбы и прекращения выделения пузырьков образующегося в ходе реакции углекислого газа (1,5 часа). Для растворения образовавшегося продукта (макромономера с концевыми ангидридными группами) в колбу при перемешивании до 120 °C добавляли 5 мл метилпирролидона.

Затем раствор полимера из колбы 2 (Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р) добавили в колбу 1 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р), для промыва использовали 3 мл метилпирролидона. Далее смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли раствор смеси ОДФО и ДАБК (0,9253 г и 0,0955 г, соответственно) в 9 мл растворителя через капельную воронку при интенсивном перемешивании, для промыва воронки использовали 3 мл метилпирролидона. Концентрация полимера составила 30 %.

Раствор форполимера имидизовали с помощью насадки Дина-Старка в течение 3,5 часов: смесь нагревали до 160 °C и выдерживали час, затем добавили 7 мл толуола, подняли температуру до 180 °C и проводили азеотропную отгонку еще не менее 3 часов. Затем раствор полимера оставили остывать до комнатной температуры.

Была рассчитана теоретическая масса полимера в растворе:

Общая молярная масса смеси:  $2300+ 2 \times 402+ 0.8 \times 368+ 0.2 \times 152+ 900+ 2 \times 174+ 2 \times 402+ 0.8 \times 368+ 0.2 \times 152 = 5805.6$  г/моль. Молярная масса полимера после выделения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O: 5805.6- 4 × 44- 4 × 18 = 5557.6 г/моль. Масса полимера до выделения углекислого газа и воды составляла 9,1134 г. Масса полимера после выделения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O: (9,1134 × 5557.6)/ 5805.6 = 8,7241 г. Практическая масса раствора полимера составила 31.84 г, его концентрация равна (8,7241 × 100 %)/ 31.84 = 27.39 %.

Раствор полимера разделили на 4 части:

Часть 1. В колбу добавили 8,9 г раствора полимера. В качестве

сшивающего агента использовали 1,2,5,6-диэпоксициклооктан. Раствор полимера с сшивателем (0,0318 г) перемешивали в течение нескольких минут при комнатной температуре. Далее отливали пленки на гидрофобизированных стеклах и высушивали при стандартном режиме.

Часть 2. Раствор полимера массой 10 г отливали на гидрофобизированные стекла и высушивали при стандартном режиме. Образцы без сшивателей.

Часть 3. В колбу добавили 9,3 г раствора полимера. В качестве сшивающего агента использовали толуилен-2,4-диизоцианат, масса необходима следующая: 0,00382 г. Раствор полимера со сшивателем перемешивали в течение нескольких минут при комнатной температуре. Далее отливали пленки на гидрофобизированных стеклах и высушивали при стандартном режиме.

Часть 4. В колбу добавили 9,62 г раствора полимера. В качестве сшивающего агента использовали дифенилметандиизоцианат, масса необходима следующая: 0,0568 г. Раствор полимера со сшивателем перемешивали в течение нескольких минут при комнатной температуре. Далее отливали пленки на гидрофобизированных стеклах и высушивали при стандартном режиме.

Реакции, по которым проводили синтезы, показаны на примере полиуретанимида (ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р).

Колба 1.

1 реакционная стадия – терминирование полиэфира двумя молекулами диизоцианата (ТДИ-Альт-ТДИ).



2 реакционная стадия – образование макромономера с концевыми ангидридными группами (Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р).



Колба 2.

1 реакционная стадия – образование макромономера с концевыми ангидридными группами (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р).



Колба 1.

3 реакционная стадия – реакция полиацилирования диамина (расширения цепи макромономера) с образованием преполимера (сополиамидокислоты (ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)).





4 реакционная стадия – реакция имидизации форполимера (сополиамидокислоты) с образованием сополиуретанимида (ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р) (аналогично ранее упомянутым реакциям).

Сшитые сополиконденсированные полиуретанимиды получали также, как и упомянутые ранее полиуретанимиды. Формулы сшитых полимерных систем представлены далее.

Часть 1: полимер, сшитый ДЭО.





10%

10%

Часть 2: полимер без сшивающих агентов.





Часть 3: полимер, сшитый ТДИ.



Часть 4: полимер, сшитый МДИ.





Массу раствора полимера, наносимого на подложку рассчитывали следующим образом:

$$\mathbf{m} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{\rho} \cdot \mathbf{c},$$

где m – масса раствора, г; S – площадь разлива, см<sup>2</sup>; h – предполагаемая толщина пленки, см; ρ – плотность раствора в г/см<sup>3</sup>, с – массовая доля полиуретанимида в растворе.

## 2.3. Методика получения композиционных материалов

Все полученные полимерные пленки высушивались в вакууме 0,08 МПа в течение 4 часов при специально подобранных температурах (от 120 до 180 °C) для каждой серии образцов в шкафу сушильном вакуумном UT-4630V.

Листы алюминия толщиной 500 мкм обезжиривали изопропиловым спиртом, обрабатывали химически смесью 92,5 г/л сульфата железа (III) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O и 63,5 г/л серной кислотой 98 %-ой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 4 минут при 65 °C для улучшения качества адгезии на границе полимер–алюминий, затем промывали в дистиллированной воде.

Раскрой листов алюминия провели путем механической нарезки. Композиционные материалы получали методом горячего прессования при давлении 3 МПа на гидравлическом испытательном прессе ИП-500М. Температуру прессования подбирали для каждой серии синтезированных полиуретанимидов (от 80 до 180 °C). Дополнительные адгезионные слои использованы не были.

### 2.4. Методы исследования структуры полимеров

ИК-спектры пленок регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Vertex-70 с разрешением 4 см, количество сканов – 300 с использованием микроприставки Pike однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО); в качестве элементов НПВО использовались кристаллы Zn-Se (угол отражения 45°).

<sup>13</sup>С ЯМР-спектры пленок регистрировали на двухканальном спектрометре AVANCE Bruker (Германия). Использовали оснастку для изучения твердых тел. Сверхпроводящий магнит 11,7 Тл с широким отверстием 89 мм. Рабочая частота 400 МГц.

# 2.5. Методы исследования термических и вязкоупругих свойств полимеров и демпфирующих свойств композитов

Термостойкости полимеров определяются процессами химической деструкции их цепей. С помощью метода термогравиметрического анализа определяли индексы термостойкости  $\tau_5$ , т.е. значение температуры, при котором происходит 5%-ая потеря массы полимера в условиях испытаний.

Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) снимали на термомикровесах TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) (рисунок 2.5.1) в диапазоне температур от 30 °C до 800 °C при скорости нагрева 10 °C/мин в инертной среде (аргон). Вес образцов составлял 2–3 мг.

Температурные переходы стеклования и плавления плёночных образцов сополимеров определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия) (рисунок 2.5.1) при скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне от -60°С до 300°С в инертной среде (аргон). Вес образцов 4–5 мг. Применительно к блок-сополимерам метод ДСК характеризует процессы плавления

микрокристаллической фазы, образованной блоками алифатических полиэфиров.



Рисунок 2.5.1. Термомикровесы TG 209 F1 (NETZSCH) (справа) и прибор DSC 204 F1 (NETZSCH) (слева)

Температурные зависимости динамических величин: модуля упругости Е', модуля потерь Е" и тангенса угла механических потерь tan δ плёночных образцов были получены методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 С (NETZSCH, Германия) (рисунок 2.5.2). Измерения проводились на частоте 1 Гц, скорость подъема температуры 5 °С/мин. Температуру стеклования пленочных образцов определяли по температуре максимума tan δ.

К пленочным образцам прикладывалось периодично меняющееся синусоидальное напряжение, и под действием которого образец претерпевал синусоидально меняющуюся деформацию с той же частотой, но сдвинутую по фазе с напряжением. В результате динамических испытаний определяли комплексный модуль Юнга Е, равняющийся сумме действительной части комплексного модуля Е' и мнимой части Е". Причем действительной частью характеризуется мера накопления упругой деформации, совпадающей по фазе с напряжением, а мнимой – модуль механических потерь, пропорциональный

количеству тепла, рассеянному за один цикл.

Механические потери определяются через угол разности фаз между напряжением и деформацией. Тангенс этого угла, называемый тангенсом угла потерь, равен:

$$\tan \delta = E''/E'$$
.

Таким образом, tan δ характеризует соотношение между вязкой и эластичной компонентами. Для эластичных материалов tan δ мал, поэтому модуль упругости выражается как соотношение напряжения к деформации. А для вязких материалов tan δ будет существенно больше, вследствие значительных потерь энергии на внутреннее движение и на трение.



Рисунок 2.5.2. Установка DMA 242 C (NETZSCH)

Демпфирующие свойства слоистых композиционных материалов исследовали на установке реометра DHR (Discovery Hybrid Rheometers) с приставкой для проведения ДМА Cantilever (рисунок 2.5.3). Измерения проводились в диапазоне частот от 0,1 до 10 Гц при комнатной температуре. В результате испытаний были получены значения модуля потерь, накопления, а также их отношения – тангенса угла механических потерь.



Рисунок 2.5.3. Реометр DHR с приставкой для проведения ДМА Cantilever

Механические характеристики плёнок определялись при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полос шириной 2 мм с длиной рабочей части 25 мм. Образцы вырезали с помощью шаблона, позволяющего получить полосы с взаимно параллельными краями. Для резки использовался медицинский скальпель. Толщину образцов определяли с помощью микрометра ELEKTRONICZNY.

Испытания проводились на универсальной разрывной машине Instron 5940 (фирма Instron, Швейцария) (рисунок 2.5.4). Растяжение образцов плёнок проводилось со скоростью 10 мм/мин.



Рисунок 2.5.4. Универсальная разрывная машина Instron 5940

В процессе испытаний регистрировалась диаграмма растяжения образца (в режиме реального времени), по результатам испытаний были получены значения модуля упругости, предела прочности при растяжении и деформации до разрыва.

## ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе синтезировали полиуретанимиды по описанным выше методикам. В таблице 3.1 представлены условные обозначения полученных полимерных систем. Условное обозначение структуры следует понимать так: например, полимер под номером Е7-3 синтезировали на основе терминированного двумя молекулам толуилен-2,4-диизоцианата полипропиленгликоля с молекулярной массой 2300 г/моль, диангидрида 1,3бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензола, диамина 1,4-бис-(4'аминофенокси)дифенилсульфона, в качестве сайта сшивания использовали 3,5-диаминобензойную кислоту в количестве 20 % (по молям) и в таком же количестве добавлен сшивающий агент толуилен-2,4-диизоцианат.

Номер	Условное обозначение структуры
1	2
E2	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-n)
E3	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(ОДФО)
E4-3	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(ТДИ) 95/5
E4-4	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(МДИ) 95/5
E7-0	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-n)
E7-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(ДЭО) 80/20
E7-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК) 80/20
E7-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(ТДИ) 80/20
E7-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(МДИ) 80/20
E8-0	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО)
E8-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(ДЭО) 80/20
E8-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК) 80/20
E8-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(ТДИ) 80/20
E8-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(МДИ) 80/20

Продолжение таблицы 3.1

1	2
E9-1	(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-
	Р)(ДЭО) 80/20
E9-2	(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р) 80/20
	(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-
E9-3	Р)(ТДИ) 80/20
	(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-
E9-4	Р)(МДИ) 80/20
E10-1	(СОДп:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(ДЭО)
	80/20
E10-2	(СОДп:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р) 80/20
	(СОДп:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(ТДИ)
E10-3	80/20
	(СОДп:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(МДИ)
E10-4	80/20

В рамках работы были получены известные полиуретанимиды на основе полипропиленгликоля (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО) и (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-n) с различающимися по структуре диаминами. На их основе получали новые сшитые системы с разной природой сшивки: физической – за счет образования водородных связей и химической – реакционное сшивание с разными сшивающими агентами – 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном, толуилен-2,4-диизоцианатом, 4,4'-дифенилметилендиизоцианатом. Кроме того, получали редко сшитые (c теми же сшивающими агентами) сополиконденсированные полиуретанимиды на основе разных эфиров: поли(1,6-гександиол/неопентил-альт-адипиновая полипропиленгликоля И кислота) – образцы серий Е9 и Е10. Был получен ряд образцов полиуретанимидов на основе полиди(этиленгликоль)адипината.

## 3.1. Исследование структуры полимеров методом ИК-спектроскопии

Структуры синтезированных полимеров исследовали методом ИКспектроскопии (НПВО). На рисунке 3.1.1 представлены спектры полученных сшитых полиуретанимидов серии E8.



Рисунок 3.1.1. ИК-спектры синтезированных полимеров серии Е8

В приведенных спектрах отметим характеристические частоты полиуретанимидов полученной серии. Полоса с максимумом отражения 1100 см<sup>-1</sup> соответствует симметричных валентным колебаниям группы С–О–С, относящейся к простым эфирам (полипропиленгликоль), ассиметричные колебания этой группы – в области 1000 – 920 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания С=О в имидных циклах и уретановых группах подтверждаются наличие пика 1722 см<sup>-1</sup>, симметричные и внеплоскостные колебания С=О имидных циклов

соответствуют полосам 1375 см<sup>-1</sup> и 738 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания C=O в амидных группах соответствуют частоте 1777 см<sup>-1</sup>. Две полосы (в областях 1625 – 1575 см<sup>-1</sup> и 1525 – 1475 см<sup>-1</sup>) подтверждают наличие ароматических колец. Отсутствие максимумов при 2270 см<sup>-1</sup> (N=C=O группа) доказывает, что свободных изоцианатных групп нет, а значит реакция полиацилирования прошла до конца. Валентные колебания алифатического сегмента приходится на область 2860 – 3000 см<sup>-1</sup>. В области 3300-3500 см<sup>-1</sup> пики соответствуют валентным колебаниям первичных и вторичных аминов, широкие полосы указывают на образование водородных связей; деформационные колебания указанных групп характеризуются наличием слабых полос в областях 1650 – 1550 см<sup>-1</sup> и 850 – 730 см<sup>-1</sup>. Небольшие колебания 2390 – 2240 см<sup>-1</sup> соответствуют молекулам CO<sub>2</sub> [79], [80].

Кроме того, необходимо указать различия между спектрами образцов в части сшивания полиуретанимидов физически (за счет образования водородных связей) и реакционно (посредством добавления сшивающих агентов). Спектр образца полимера Е8-1 отличается областью валентных колебаний алифатического фрагмента, который распространяется от 2860 до 3030 см<sup>-1</sup>, вероятно, отражение 2990 - 3030 см<sup>-1</sup> характеризует наличие кольца циклооктана. Широкие полосы в области 3550 – 3450 см<sup>-1</sup> указывают на образованные водородные связи, тогда как 3650 – 3590 см<sup>-1</sup> – на свободные гидроксильные группы, которые характерно появляются с раскрытием эпоксидных колец при реакции с функциональными группами, в частности, (3,5-диаминобензойная карбоновых кислот кислота вводится В макромолекулярные цепи для сшивания). Указанные широкие области характерны и для образца Е8-2, сшитого исключительно за счет образования водородных связей [81], [82].

Более интенсивными пиками валентных колебаний в областях ароматического 1625 – 1575 см<sup>-1</sup> и 1525 – 1475 см<sup>-1</sup> и алифатического сегмента 2860 – 3000 см<sup>-1</sup> характеризуются образцы Е8-3 и Е8-4, что связано с соответствующими сшивающими агентами [83], [84].

Спектры серии Е7 отличаются от выше приведенных только наличием расщепленных пиков сульфо-группы в области 1225 – 980 см<sup>-1</sup>. Описанные структуры образцов не противоречат значениям колебаний исследованных ИК-спектров.

На примере серии образцов E10 рассмотрим ИК-спектры сополиконденсированных редко сшитых полиуретанимидов. На рисунке 3.2.2 представлены спектры образцов E10-1, E10-2, E10-3, E10-4.



Рисунок 3.2.2. ИК-спектры образцов сополиконденсированных редко сшитых полиуретанимидов серии E10

В отличие от рассмотренных простых полиуретанимидов спектры сополиконденсированных с разными полиэфирами сложнее и отличаются в

серии. Вероятно, это связано с влиянием сшитого жесткого уретанимидного сегмента на гибкие эфирные сегменты.



Фрагменты спектров представлены на рисунке 3.2.3.

Рисунок 3.2.3. Фрагменты ИК-спектров образцов серии E10: а – 3400–2800 см<sup>-1</sup>; б – 1800–1300 см<sup>-1</sup>; в – 1300–700 см<sup>-1</sup>

Вид полос с расщеплением значительно отличается для образцов, сшитых ДЭО и МДИ (1180 – 1060 см<sup>-1</sup>), что соответствует симметричным валентным колебаниям группы С–О–С, относящейся к простым эфирам (полипропиленгликоль). Возможно, расщепление связано с наложением пиков, характерных, валентным колебаниям сульфо-группы диамина СОД-п. Ассиметричные колебания группы С–О–С – в области 1000 – 920 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания функциональной сложноэфирной группы Альт приходятся на область 1760 – 1690 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания С=О в имидных циклах и уретановых группах подтверждаются наличием пика 1720 см<sup>-1</sup>, симметричные и внеплоскостные колебания С=О имидных циклов соответствуют полосам 1375 см<sup>-1</sup> и 742 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания С=О в амидных группах соответствуют частоте 1780 см<sup>-1</sup>. Две полосы (в областях 1625 – 1575 см<sup>-1</sup> и 1525 – 1475 см<sup>-1</sup>) подтверждают наличие ароматических колец. Валентные колебания алифатического сегмента приходится на область 2860 – 2990 см<sup>-1</sup>, значительно интенсивнее полосы образца, сшитого МДИ. В области 3240-3420 см<sup>-1</sup> пики соответствуют валентным колебаниям первичных и вторичных аминов, их деформационные колебания в качестве слабых полос расположены в областях 1650 – 1550 см<sup>-1</sup> и 850 – 730 см<sup>-1</sup>. Небольшие колебания 2390 – 2240 см<sup>-1</sup> соответствуют молекулам CO<sub>2</sub> [77], [78], [79].

Более интенсивными областями валентных колебаний в областях ароматического 1625 – 1575 см<sup>-1</sup> и 1525 – 1475 см<sup>-1</sup> характеризуются образцы Е10-3 и Е10-4, что связано с соответствующими сшивающими агентами. Описанные структуры образцов не противоречат значениям колебаний исследованных ИК-спектров.

рисунке 3.2.4 приведен ИК-спектр образца E3. Наличие Ha функциональной сложноэфирной группы полиди(этиленгликоль)адипината подтверждаются максимумом отражения 1733 см<sup>-1</sup>. Интенсивное расщепление полос в области 1280 – 1075 см<sup>-1</sup> указывает на С-О валентные колебания также сложноэфирной группы: пик 1235 см<sup>-1</sup> соответствует антисимметричным колебаниям, пик 1127 см<sup>-1</sup> – симметричным. Вероятно, максимум отражения, соответствующего валентным колебаниям С=О в имидных циклах и группах, совпадает с пиком сложноэфирной уретановых группы. Симметричные и внеплоскостные колебания С=О имидных циклов соответствуют полосам 1370 см<sup>-1</sup> и 742 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания С=О в амидных группах соответствуют частоте 1776 см<sup>-1</sup> [78], [79], [80].



Рисунок 3.2.4. ИК-спектр образца (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(ОДФО)

Две полосы (в областях 1625 – 1575 см<sup>-1</sup> и 1525 – 1475 см<sup>-1</sup>) подтверждают наличие ароматических колец. Валентные колебания алифатического сегмента приходятся на область 2960 – 2860 см<sup>-1</sup>. Слабый сигнал в области 3330 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям вторичных аминов, их деформационные колебания в виде слабых полос расположены в областях 1650 – 1550 см<sup>-1</sup> и 870 – 750 см<sup>-1</sup>. Небольшие колебания 2400 – 2310 см<sup>-1</sup> соответствуют молекулам СО<sub>2</sub> [75].

Структуры образцов полиуретанимидов, полученных на основе полиди(этиленгликоль)адипината не противоречат значениям характеристических частот исследованных ИК-спектров.

# 3.2. Исследование структуры полимеров методом <sup>13</sup>С ЯМРспектроскопии

Для идентификации структуры сополимера использовался один из методов ЯМР-спектроскопии, в котором использовались ядра изотопа <sup>13</sup>С. Ниже представлены для примера спектры двух полиуретанимидов, отличающихся полиэфирами, а основе которых полимеры синтезированы. На рисунке 3.2.1 и рисунке 3.2.2 показаны спектры двух сополимеров (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-п) и (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п), соответственно.



Рисунок 3.2.1. <sup>13</sup>С ЯМР-спектр образца (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-п)

На рисунке 3.2.1 представлен твердофазный <sup>13</sup>С ЯМР-спектр образца (Р-ТДИ-2500ТДИ-Р)(СОД-п). Сложная система сигналов полностью описывает структуру гибкого фрагмента: сигнал 6 при 173 м.д. соответствует карбоксильному углероду (R--COO-R), сигнал 8 атома С-2 от карбоксильной группы сместится в характерную область пика при 23 м.д.. Наличие дополнительных сигналов 7,11 (69, 29 и 22 м.д.) связано с сигналами поперечной связи алифатической группы. В спектре также имеются сигналы, которые обусловлены группами жесткого ароматического сегмента. Сигнал 9 соединения CH<sub>3</sub>- с ароматическим кольцом составляет 17 м.д. Характерный сигнал 3 цикла карбонилимида составляет 166 м.д. Сигнал 5 от 160 до 154 м.д. характерен для системы оксиароматических атомов углерода (Ar-O-Ar), смещение группы пиков 1 также описывает взаимное влияние нескольких циклов, связанных кислородными мостиками. Сигнал при 136 м.д. соответствует ароматическому углероду, связанному с сульфо-группой (Ar-S(O)2-Ar) [85], [86].



Рисунок 3.2.2. <sup>13</sup>С ЯМР-спектр образца (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п)

На рисунке 3.2.2 представлен твердофазный <sup>13</sup>С ЯМР-спектр образца (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п), в котором алифатический гибкий фрагмент имеет узкие интенсивные линии, характеризующие группы, которые обладают сравнительно высокой подвижностью. Сигнал при 18 м.д. соответствует CH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>- имеет 73,8 м.д., третичный углерод характеризуется пиком 8 при 75,8 м.д. Сигнал 5 от 160 до 154 м.д. характерен для системы оксиароматических атомов углерода (Ar–O–Ar), смещение группы пиков 1 также описывает взаимное влияние нескольких циклов, связанных кислородными мостиками. Сигнал при 130 м.д. соответствует ароматическому углероду, связанному с сульфо-группой (Ar–S(O)<sub>2</sub>–Ar).

Структуры синтезированных полимеров не противоречат данным проанализированных ЯМР-спектров.

# 3.3. Исследование термических свойств и фазовых переходов полиуретанимидов, полученных на основе полипропиленгликоля, методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии

Термогравиметрический анализ (ТГА) используется для оценки термостабильности полимерных материалов. Термостойкость высокомолекулярных соединений определяется процессами химической деструкции ИХ цепей. Обычно термическая стабильность полимера определяется прочностью его самой слабой связи. На рисунке 3.3.1 и рисунке 3.3.2 приведены кривые ТГА полиуретанимидов серий Е7 и Е8.



Рисунок 3.3.1. Кривые ТГА для образцов серии Е7: а – общий вид кривых, б – масштабированная часть кривых в области 5 %-ной потери массы

Из представленных данных определены индексы термостойкости т<sub>5</sub> для разных образцов, соответствующие 5%-ой потере массы в условиях испытаний термогравиметрического анализа. Значения индексов т<sub>5</sub> находятся в пределах от 318 до 342 °C – исследуемые полимеры относятся к числу термостойких.

Кривые ТГА содержат два скачка потерь массы: первый в области 320 – 410 °С, вероятно, связанный с алифатическими сегментами; второй – в области 420 – 500 °С, обусловлен деструкцией жестких сегментов.



Рисунок 3.3.2. Кривые ТГА для образцов серии Е8: а – общий вид кривых, б – масштабированная часть кривых в области 5 %-ной потери массы

Разница термостойкости образцов с разными сшивающими агентами незначительна, но несмотря на это, для обеих серий характерна большая потеря веса образцов, сшитых физически, тогда как по приведенным данным в таблице 3.3 несшитый образец менее термически стабилен. Повышенная термостойкость обусловлена наличием поперечных сшивок, а также их влиянием на алифатическую часть – менее стабильные цепи; в результате потеря веса происходит при более высоких температурах. Это указывает на то, что сшивание влияет на термостабильность полимеров. Данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для образцов полиуретаимидов серий Е7 и Е8 приведены в таблице 3.3.

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были исследованы образцы полиуретанимидов, а также сшитых систем на их основе, в результате были определены значения температурных переходов стеклования и плавления сополимеров. Применительно к исследуемым образцам, метод ДСК характеризует процессы плавления микрокристаллической фазы полиэфиров, а также влияние сшитой ароматической части на свойства алифатической.

Образец	Формула	τ5, °C	T <sub>m</sub> ,⁰C	ΔΗ,	T <sub>g</sub> ,°C
			(1 ск)	Дж/г	(2 ск)
E7-0	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп)	322	40,2	11,12	-56,4
E7-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп-ДАБК)(ДЭО)	331	53,7	5,70	-53,2
E7-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп-ДАБК)	328	46,1	9,70	-54,1
E7-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп-ДАБК)(ТДИ)	339	50,5	6,50	-49,2
E7-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп- ДАБК)(МДИ)	342	48,4	12,10	-54,3
E8-0	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО)	316	50,6	7,20	-51,1
E8-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО- ДАБК)(ДЭО)	329	53,4; 192,2	8,40; 1,70	-49,8
E8-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО-ДАБК)	318	52,1; 194,2	10,50; 1,30	-49,1
E8-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО- ДАБК)(ТДИ)	338	53,3	12,20	-49,2
E8-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО- ДАБК)(МДИ)	328	51,9	10,90	-48,2

Таблица 3.3 – Данные ТГА и ДСК для образцов серий Е7 и Е8

На рисунке 3.3.4 (а, б, в, г) приведены кривые ДСК образцов Е7 – с диамином СОД-п. На кривых ДСК проявляются переходы плавления (первое сканирование) и переходы стеклования (второе сканирование). Температуры стеклования преимущественно выше для химически сшитых систем, что связано с необходимостью сообщать системе большую теплоту для «размораживания» сегментов. Так, для образца Е7-3 (рисунок 3.3.4 в), сшитого ТДИ, определена температура стеклования (T<sub>g</sub>) -49,2 °C, тогда как для физически сшитого – Е7-2 (рисунок 2.3.4 б) T<sub>g</sub> составила -54,1 °C, для несшитого – -56,4 °C.



Рисунок 3.3.4. Кривые ДСК серии образцов Е7: а – сшитого ДЭО (Е7-1), б – физически сшитый (Е7-2), в – сшитого ТДИ (Е7-3), г – сшитого МДИ (Е7-4)

Температуры плавления растут от несшитого с сшитым системам: 40,2 °C для E7-0, 46,1 °C для E7-2 (рисунок 3.3.4 б), в то время как для сшитого ДЭО E7-1 (рисунок 3.3.4 а) Т<sub>m</sub> составляет 53,7 °C, для E7-3 (рисунок 3.3.4 в) и

Е7-4 (рисунок 3.3.4 г) – 50,5 °С и 48,4 °С, соответственно. Таким образом, показательно влияние сшитой ароматической части на алифатическую: причем, несмотря на неароматическую природу, сшивающий агент ДЭО, вносит больший вклад в изменение свойств «гибкой» полиэфирной части.



Рисунок 3.3.5. Кривые ДСК серии образцов Е8: а – сшитого ДЭО (Е8-1), б – физически сшитого (Е8-2), в – сшитого ТДИ (Е8-3), г – сшитого МДИ (Е8-4)

По данным дифференциальный сканирующей калориметрии (рисунок 3.3.5 (а, б, в, г)) в серии образцов E8 – с диамином ОДФО – различий в температурах фазовых переходов практически нет: температура стеклования составляет примерно -49 °C, температура плавления – 52–53 °C, но несколько большее влияние на алифатическую часть в образце E8-1 также вносит сшивающий агент ДЭО: для несшитого образца E8-0 T<sub>m</sub> = 50,6 °C и теплота

плавления  $\Delta H=7,20$  Дж/г, а для E8-1 (рисунок 3.3.5 а) – T<sub>m</sub> = 53,4 °C и теплота плавления  $\Delta H=8,4$  Дж/г.

# 3.4. Исследование вязкоупругих свойств синтезированных полиуретанимидов, полученных на основе полипропиленгликоля, методом динамо-механического анализа

На рисунке 3.4.1 показаны динамические механические термограммы. На кривых температурной зависимости модулей Е' и Е" имеются выраженные плато каучукоподобной эластичности. Температуры стеклования образцов определяли по температурным максимумам tan d – данные согласуются с полученными результатами ДСК.

Модуль накопления (Е') характеризует способность материала накапливать механическую энергию [87] и определяется, прежде всего, значением межмолекулярных взаимодействий и способом упаковки макромолекулярных цепей [88].

На рисунке 3.4.1 показана одна область практической независимости значения Е' от температуры для образцов Е7-1,2,3,4 при температуре около 20 °C, соответствующая стеклообразному состоянию.



Рисунок 3.4.1. Кривые ДМА: модуль накопления в зависимости от температуры серии образцов Е7

Плато каучукоподобой эластичности распространяется до 190 – 285 °С. По сравнению с чистым (несшитым) полимером, который имел значение Е' 3250 МПа, модуль накопления реакционно сшитой системы Е7-4 (с МДИ) уменьшился до 2884 МПа. Предполагается, что сшивание цепей макромолекул в этом случае снизило жесткость полиуретанимида при низких температурах, что может быть связано с изменением надмолекулярной структуры – молекулярной упаковки. Тогда как для Е7-3, Е7-2 и Е7-1 значение Е' возросло, возможно, из-за высокой прочности сцепления между цепями полимеров. Значительно модуль накопления увеличился для реакционно сшитого с ДЭО образца – до 5037 МПа. При температурах от -20 до 20 °С модуль накопления образцов составляет порядка 80 МПа.

Различия в температурах стеклования небольшие, но известно, что пик демпфирования смещается в сторону более высоких температур при увеличении частоты испытаний; типичные результаты – сдвиг примерно на 7 °C для каждого увеличения частоты в 10 раз [89], поэтому большей чувствительностью системы по отношению к внешним напряжениям будут обладать по мере увеличения частоты. Наименьшая температура стеклования -45,08 °C соответствует несшитому образцу Е7-0, сшитый физически образец имеет более высокую температуру - -33,33 °C Е7-2 (рисунок 3.4.2 б). Полиуретанимиды, ароматическими сшивающими сшитые агентами, характеризуются следующими значениями: Tg = -30,44 °C для E7-3, сшитого ТДИ (рисунок 3.4.2 в), и T<sub>g</sub> = -30,03 °С для Е7-4, сшитого МДИ (рисунок 3.4.2 г). Как и в случае ДСК, большее влияние на стеклование алифатической фазы сшиваюший ДЭО, оказывает агент температура стеклования соответствующего образца составила -29,15 °C (рисунок 3.4.2 а). Как упоминалось ранее, сшитым системам необходимо сообщать больше энергии для реализации подвижности макромолекулярных цепей.


Рисунок 3.4.2. Кривые ДМА серии образцов Е7: а – сшитого ДЭО (Е7-1), б – физически сшитого (Е7-2), в – сшитого ТДИ (Е7-3), г – сшитого МДИ (Е7-4)

Для пленок с введением сшивающего агента ДЭО значение тангенса возросло на ~24 %. Полимер с алифатическим сшивателем показал высокое демпфирование, тогда как физическое сшивание увеличило тангенс механических потерь на ~14 %. Образец с сшивающим агентом МДИ характеризовался значением tan d ниже, чем у исходного несшитого образца. Возможно, это связано со сложной структурой поперечного сшивателя, в следствие чего происходило «запутывание» цепей, а также взаимное «закрепление», что препятствовало демпфированию.

Полученный результат косвенно свидетельствует: от структуры сшивающего агента зависят конформационная подвижность и подвижность сегментов макромолекулярных цепей. Вероятно, из-за наличия конформационного гибкого циклооктанового кольца в сшивающем агенте ДЭО, его способность рассеивать энергию выше, чем несшитого, физически сшитого образцов, и сшитых агентами с ароматическими кольцами – ТДИ и МДИ.

Область температур с tan d > 0,1 определяет диапазон эффективного демпфирования материалов [90]. Следует отметить, что эффективный диапазон демпфирования увеличился для сшитых химически образцов по сравнению с физически сшитым на 8-9 °C (при tan d = 0,1 ус.ед.). Неизвестно, является ли это расширение по своей природе следствием реакционного сшивания или неоднородности сшитой структуры, так как для несшитого образца область демпфирования оказалась выше, чем для сшитых полимеров. Возможно, в цепях реализуется распределение длин цепей между поперечными связями, поэтому область остается достаточно узкой, по сравнению с несшитым образцом.



Рисунок 3.4.3. Кривые ДМА: тангенс механических потерь в зависимости от температуры серии образцов Е7

Отмечается, что для редко сшитых полимеров механическое демпфирование при температурах выше температуры стеклования может быть достаточно чувствительным показателем сшивки [91]. Но с существующим уровнем техники демпфирование является относительным, а не абсолютным методом измерения поперечной сшивки, что тоже необходимо учитывать при анализе данных.

На рисунке 3.4.5 приведены данные ДМА для серии образцов E8, где показана одна область практической независимости значения E' от температуры для образцов E8-1,2,3,4 при температуре около 20 °C, соответствующая стеклообразному состоянию. Плато каучукоподобной эластичности распространяется до 230 – 300 °C. Сшитый физически полимер E8-2 имел наибольшее значение E' 4942 МПа, тогда как модули накопления сшитых систем характеризовались меньшими значениями: 4641 МПа (E8-1), 4342 МПа (E8-3) и 4219 МПа (E8-4). Как и в предыдущем случае, это может быть связано со снижением жесткости полиуретанимидов после процесса сшивания из-за изменения молекулярной упаковки или определенного взаимодействия фаз.



Рисунок 3.4.5. Кривые ДМА: модуль накопления в зависимости от температуры серии образцов Е8

Наименьшая температура стеклования -24,03 °C известна для несшитого образца полиуретанимида E8-0, тогда как для физически сшитого E8-2 – -22,21 °C (рисунок 3.4.6 б). Полиуретанимиды, реакционно сшитые ароматическими

агентами имеют несколько большие значения:  $T_g = -18,19$  °C для E8-4, сшитого МДИ (рисунок 3.4.6 г), и  $T_g = -17,81$  °C для E8-3, сшитого ТДИ (рисунок 3.4.6 в). Как и в данных ДСК большее влияние на стеклование алифатической фазы оказывает сшивающий агент ДЭО, температура стеклования соответствующего образца E8-1 составила -13,48 °C (рисунок 3.4.6 а).



Рисунок 3.4.6. Кривые ДМА серии образцов Е8: а – сшитого ДЭО (Е8-1), б – физически сшитого (Е8-2), в – сшитого ТДИ (Е8-3), г – сшитого МДИ (Е8-4)

На рисунке 3.4.7 приведены кривые зависимостей tan d от температуры для систем полиуретанимидов E8, сшитых различным образом. Данные ДМА для образцов серий E7 и E8 внесены в таблице 3.4.

Образец	Формула	E',		T top		Температурный
		МПа	T <sub>g</sub> E"		tan <b>ð</b>	диапазон при
				0		tan δ > 0,1 (°C)
E7-0	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	3250	66 74	45.08	0.20	-72 ~ 33
	Р)(СОДп)	3230	-00,74	-45,08	0,29	
E7-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	5037	52 70	20.15	0.36	-63 ~ 26
	Р)(СОДп-ДАБК)(ДЭО)	5057	-52,70	-29,15	0,50	
E7-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	3017	54.08	33 33	0.33	-64 ~ 16
	Р)(СОДп-ДАБК)	3917	-54,08	-33,35	0,33	
E7-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	3664	52 51	30.44	0.30	-63 ~ 26
	Р)(СОДп-ДАБК)(ТДИ)	3004	-52,51	-30,44	0,50	
E7-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	2001	51 00	20.02	0.28	-61 ~ 27
	Р)(СОДп-ДАБК)(МДИ)	2004	-51,00	-30,03	0,28	
E8-0	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	2088	51.00	24.03	0.30	-60 ~ 180
	Р)(ОДФО)	3900	-51,00	-24,03	0,50	
E8-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	4041	16 13	12.48	0.30	-57 ~ 300
	Р)(ОДФО-ДАБК)(ДЭО)	4741	-40,43	-13,40	0,39	
E8-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	1912	-49.24	-22.21	0.36	-60 ~ 280
	Р)(ОДФО-ДАБК)	4742	-47,24	-22,21	0,50	
E8-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	1312	47.00	17.81	0.35	-56 ~ 226
	Р)(ОДФО-ДАБК)(ТДИ)	4342	-47,00	-17,01	0,55	
E8-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	1210	-16 18	-18 10	0 32	-56 ~ 263
	Р)(ОДФО-ДАБК)(МДИ)	4217	-+0,+0	-10,19	0,32	

Для tan d = 0,1 ус.ед. температурный диапазон демпфирования для серии E8 значительно отличается от образцов E7, так как демпфирование характерно вплоть до деструкции цепей – до 220 - 300 °C. Область эффективного демпфирования для несшитого образца (E8-0) значительно меньше сшитых полиуретанимидов – на 17–47 % (в зависимости от типа сшивания и сшивающего агента). Так, наиболее широкий диапазон демпфирования характерен для образца, сшитого ДЭО (E8-1). Вероятно, расширение

температурного диапазона рассеяния механической энергии связано с обеспечением увеличения подвижности макромолекулярных цепей сшивающими агентами.

Кроме того, для серии E8 во всех случаях сшивания тангенс механических потерь выше, чем для несшитого исходного образца. Как и для серии E7, образец, сшитый ДЭО характеризуется наибольшим значением tan d – 0,39 ус.ед. Значения тангенса механических потерь для образцов, сшитых физически, ТДИ и МДИ равны, соответственно, 0,36, 0,35 и 0,32 ус.ед. (рисунок 3.4.7).



Рисунок 3.4.7. Кривые ДМА: тангенс механических потерь в зависимости от температуры серии образцов E8

С одной стороны, подвижность полиуретанимидных молекулярных цепей затруднена за счет включенных поперечных сшивок ароматической части, поэтому степень рассеяния энергии должна быть ниже, чем для сшитых физически полимеров. С другой стороны, сшивание строго ароматической части сополимеров могло привести к увеличению степени свободы алифатической части, в результате чего полиэфируретановые сегменты цепей стали более подвижными в области стеклования.

## 3.5. Исследование деформационно-прочностных свойств полиуретанимидов, полученных на основе полипропиленгликоля

Влияние сшивания на деформационно-прочностные свойства полученных сшитых систем полиуретанимидов будет рассмотрено далее.

В рамках работы были проведены испытания в режиме одноосного растяжения пленок полиуретанимидов. Испытания проводились на образцах в форме полос шириной 2 мм и длиной рабочей части 40 мм при скорости растяжения 10 мм в минуту. По результатам (таблица 3.5) определялись характеристики: модуль E, предел прочности  $\sigma_p$  и деформация до разрушения  $\varepsilon_p$ .

Образец	Формула	Е, МПа	σ <sub>p</sub> , МПа	ε <sub>p</sub> , %
E7-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп-	2,91±0,34	4,78±0,43	244,18±33,44
	ДАБК)(ДЭО)			
E7-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп-ДАБК)	3,03±0,23	5,12±0,87	263,98±56,08
E7-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп-	3,76±0,52	4,42±0,54	185,40±34,74
	ДАБК)(ТДИ)			
E7-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОДп-	4,79±1,03	4,50±0,90	198,09±16,57
	ДАБК)(МДИ)			
E8-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО-	3,20±0,39	7,61±2,43	655,13±126,80
	ДАБК)(ДЭО)			
E8-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО-ДАБК)	2,57±0,17	12,33±1,78	782,55±45,83
E8-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО-	3,83±0,12	9,85±0,43	577,37±17,81
	ДАБК)(ТДИ)			
E8-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО-	3,57±0,20	14,68±1,28	679,98±81,33
	ДАБК)(МДИ)			

Таблица 3.5 – Результаты механических испытаний

Из приведенных в таблице 3.5 данных следует, что исследованный полимер образует эластичные пленки. Пленки образцов отличаются пониженной величиной жесткости (низкие модуль упругости Е и предел

прочности  $\sigma_{\pi}$ ), низкой для серии E7 и высокой для серии E8 деформации до разрушения ( $\varepsilon_{p}$ ). Деформационный ресурс обусловлен наличием в элементарных звеньях блок-сополимера длинных алифатических блоков, но такая разница в значениях деформации для образцов, очевидно, связана с разными диаминами в расширенном мономерном звене. Возможно, из-за группы  $-S(O)_2-$  в цепи реализуются определенные межмолекулярные взаимодействия, которые снижают деформационный ресурс. Прочность на растяжение обусловлена вкладом жесткой имидной части полиуретанимидов.

Рял напряжения-деформации кривых демонстрирует наличие деформационного упрочнения. С увеличением деформации напряжение начинает «передаваться» в жесткий домен. Когда напряжение, передаваемое на ароматическую часть растет, происходит проскальзывание цепи, и пластическая деформация жесткого реализуется домена. Bo время образования шейки, происходит сокращение площади поперечного сечения, полимерные цепи «выравниваются» В направлении удлинения И демонстрируют деформационное упрочнение.

Из данных таблицы 3.5 следует, что большим модулем характеризуются менее гибкие системы – сшитые ароматическими агентами полиуретанимиды – Е7-3, Е7-4 и Е8-3, Е8-4, тогда как несшитые реакционно и сшитые ДЭО образцы имеют меньшие значения прочности.

В серии образцов Е7 наибольшую деформацию имеет физически сшитый образец (Е7-2), несколько меньшую – сшитый ДЭО Е7-1. Сшитые агентом ТДИ полимеры Е7-3 и Е8-3 имеют наименьшее относительное удлинение, что связано с жесткой по природе сшивкой, так как толуилендиизоцианат является ароматическим и коротким, т.е. расстояние между сшитыми цепями будет минимально.

Тем не менее нельзя объективно присвоить все изменения свойств сшиванию, так как прочность на растяжение пленок зависит от многих факторов, таких как содержание гибких и жестких сегментов в структуре полиуретанимидов, их энергия когезии, степень упаковки макромолекул,

фазовое разделение, степень и агенты сшивания и т. д. [92].

Несмотря на то, что поведение эластомеров в зависимости от напряжения и деформации демонстрирует явное изменение при реакционном сшивании, можно ожидать, что эти механические свойства также выявят другие факторы, характеризующие структуру сети. Сетевые структуры не идеальны и содержат много неэффективных внутримолекулярных поперечных связей в виде полимерных петель или сцеплений. Эти петли проявляются во время механических испытаний снижением модуля и прочности – они неэффективны при переносе приложенной нагрузки.

### 3.6. Исследование термических свойств и фазовых переходов полиуретанимидов, полученных на основе различных полиэфиров, методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии

Во второй части работы получали и исследовали смеси полиуретанимидов с разными полиэфирами в основе. В частности, в цепях помимо (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п) или (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО) содержались также блоки (Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(СОД-п) или (Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(ОДФО).

Поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-альт-адипиновая кислота) (далее Альт) с молекулярной массой 900 г/моль вводили в качестве полиэфира для получения «жесткой» фазы в сложной полимерной системе с целью достижения демпфирования в широкой области температур. Авторы исследований определили зависимость демпфирующих свойств от соотношения разных фаз – в случае соотношения 50:50 (по молям) два пика стеклования перекрываются, тогда как при реализации соотношения 60:40 и 70:30, пики разделены на температурной зависимости [35].

Свойства (Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(СОД-п) и (Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(ОДФО) уже исследовались ранее: пленки полиуретанимидов характеризовались

повышенными прочностными характеристиками, высокой термостабильностью, высокой температурой стеклования и т.д. Данные исследованных свойств приведены в таблице 3.6.1.

Формула	τ <sub>5</sub> , °C	T <sub>m</sub> ,°C	Tg,⁰C	Е', МПа	Tg E"	Τ <sub>g</sub> tan δ	tan ð	Темп.диап. tan δ > 0,1 (°C)
(Р-ТДИ-Альт-ТДИ- Р)(СОД-п)	323	62,0	95,1	1210	58,0	97,01	0,43	48 ~ 120
(Р-ТДИ-Альт-ТДИ- Р)(ОДФО)	321	67,6 208,0	73,0	3622	24,0	66,96	0,43	19 ~ 129

Таблица 3.6.1 – Свойства полиуретанимидов, полученных на основе Альт

Из приведенных данных о свойствах полиуретанимидов на основе полипропиленгликоля и поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-альтадипиновая кислоты) следует: термостойкости образцов схожи, тогда как температуры стеклования различны. Кроме того, полиуретанимиды на основе разных полиолов характеризуются разными тангенсами механических потерь: 0,29 ус.ед. для 2300 и 0,43 ус.ед. для Альт.

Ожидалось редко получить сополиконденсированные сшитые полиуретанимиды на основе разных полиэфиров, в которых за счет межфазной совместимости будет достигнута и «совмещенная» область стеклования, а, следовательно, и демпфирования. Так, полиуретанимиды на основе поли(1,6гександиол/неопентилгликоль-альт-адипиновой кислоты) стеклуются В 70 °C области ЛО 100 °С, а полиуретанимиды ОТ на основе полипропиленгликоля – от -40 до -10 °C. На графике температурной зависимости тангенса механических потерь при этом ожидалось получить не два пика стеклования, а один широкий пик, распространяющийся от отрицательных до высоких положительных значений температуры.

Кроме того, основываясь на результатах исследования вязкоупругих свойств полиуретанимидов с диамином ОДФО, в сополиконденсированных

образцах с данным диамином также ожидалась практическая независимость тангенса механических потерь от температуры на уровне не ниже 0,1 ус.ед. до деструкции макромолекулярных цепей.

Рассмотрим свойства полученных образцов, где в каждой группе есть физически сшитый образец – с введенной ДАБК, а также по три сшитых образца – используемые сшивки в количестве 20 % (по молям) вынесены в скобках – ДЭО, ТДИ и МДИ.

С помощью термогравиметрического анализа (ТГА) исследовали термостойкость полученных сополиконденсированных полиуретанимидов. На рисунке 3.6.1 и рисунке 3.6.2 приведены кривые ТГА образцов серий Е9 и Е10 – на основе разных полиолов с разными диаминами и сшивающими агентами.

Из представленных данных определены индексы термостойкости  $\tau_5$ . Значения индексов  $\tau_5$  находятся в пределах от 290 до 349 °C – исследуемые полимерные системы являются термостойкими. При этом необходимо отметить, что смесевые композиции на диамине СОДп менее термостабильны, чем на ОДФО, и для кривых характерен другой вид (рисунке 3.6.2).



Рисунок 3.6.1. Кривые ТГА для образцов серии Е9: а – общий вид кривых, б – масштабированная часть кривых в области 5 %-ной потери массы

Первая потеря массы для образцов серии Е9 приходится на область 300 -360 °C, вторая область потери массы лежит в области 410 – 500 °C. Для серии Е10, на диамине СОДп, область деструкции алифатических цепей находится в до 300 °C. Из чего следует сделать диапазоне от 240 вывод: на термостабильность полиуретаимидов В системах влияют не только термостойкости полиэфиров и ароматических сегментов, фаза HO И взаимопроникновения исходных полиуретанимидов.

На рисунке 3.6.1 и рисунке 3.6.2 показаны масштабированные части кривых в области 5 %-ой потери массы для смесевых композиций с разными сшивающими агентами: физически сшитые образцы характеризуются преимущественно большей термостойкостью, что значительно отличается от данных серий Е7 и Е8, где сшитые ДЭО образцы деструктировали при больших температурах. Можно сделать вывод, что в сложных полимерных системах физическое сшивание оказало большее влияние.



Рисунок 3.6.2. Кривые ТГА для образцов серии Е10: а – общий вид кривых, б – масштабированная часть кривых в области 5 %-ной потери массы

Высокая термостойкость образцов E9-2 и E10-2 свидетельствует о большем вкладе физического сшивания макромолекулярных цепей. Данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для образцов серий Е9 и Е10 приведены в таблице 3.6.2.

Таблица 3.6.2 – Данные ТГА и ДСК для сополиконденсированных полиуретанимидов

Образец	Формула	τ5, °C	T <sub>m</sub> ,⁰C	ΔH,	T <sub>g</sub> ,⁰C
			(1 ск)	Дж/г	(2 ск)
E9-1	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	323	49,2	10,70	-47,8
	Р)(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-				
	Р)(ДЭО)				
Е9-2	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	349	55,3	7,90	-49,5
	Р)(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)				
E9-3	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	328	50,1	11,70	-47,1
	Р)(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-				
	Р)(ТДИ)				
E9-4	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-	338	-	-	-48,4
	Р)(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-				
	Р)(МДИ)				
E10-1	(СОД-п-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-	290	54,1	12,59	-
	п -ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(ДЭО)				
E10-2	(СОД-п-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-	300	78,0	9,71	-
	п-ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)				
E10-3	(СОД-п-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-	294	57,1	15,05	-
	п-ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(ТДИ)				
E10-4	(СОД-п-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-	292	68,9	12,70	-
	п-ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(МДИ)				

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были получены значения температурных переходов стеклования и плавления сополиконденсированных полиуретанимидов.

На рисунке 3.6.3 (а, б, в, г) приведены кривые ДСК образцов Е9 – с диамином ОДФО. На кривых ДСК проявляются переходы плавления и

переходы стеклования. Температуры стеклования выше для химически сшитых систем, чем для физически сшитых. Так, поперечные сшивки макромолекулярных цепей ТДИ оказывает наибольшее влияние – в этом случае необходимо больше теплоты для «размораживания» сегментов: T<sub>g</sub> составляет -47,1 °C (рисунок 3.6.3 в), тогда как для физически сшитого образца – -49,5 °C (рисунок 3.6.3 б).

Температура плавления выше для физически сшитых образцов Е9-2 и Е10-2 (T<sub>m</sub>=55,3 °C и T<sub>m</sub>=78,0 °C, соответственно), чем для сшитых ТДИ (T<sub>m</sub>=50,1 °C, T<sub>m</sub>=57,1 °C), ДЭО (T<sub>m</sub>=49,2 °C, T<sub>m</sub>=54,1 °C), МДИ (температура плавления Е10-4 составила 68,9 °C). Для образца Е9-4 температура плавления не была зафиксирована с помощью метода ДСК (рисунок 3.6.3 г).



Рисунок 3.6.3. Кривые ДСК серии образцов 9: а – сшитого ДЭО (Е9-1), б – физически сшитый (Е9-2), в – сшитого ТДИ (Е9-3), г – сшитого МДИ (Е9-4)

Таким образом, показательно влияние сшитой физически ароматической части на алифатическую: причем, несмотря на данные серий Е7 и Е8, в данной части работы реакционное сшивание вносит меньший вклад в свойства «гибкой» полиэфирной части, что, возможно, связано с тенденцией к разделению фаз.



Рисунок 3.6.4. Кривые ДСК серии образцов Е10, сшитые: а – ДЭО (Е10-1), б – физически сшитый (Е10-2), в –ТДИ (Е10-3), г – МДИ (Е10-4)

По данным дифференциальный сканирующей калориметрии (рисунок 3.6.4 (а, б, в, г)) в серии образцов E10 – с диамином СОД-п – не были определены температуры стеклования, поэтому исследования сегментальной подвижности проводили наиболее подробно методом ДМА, что будет описано далее.

#### 3.7. Исследование вязкоупругих свойств синтезированных полиуретанимидов, полученных на основе различных полиэфиров, методом динамо-механического анализа

Для определения температурных зависимостей E', E'' и tan d проводили динамический механический анализ. На кривых температурной зависимости модулей E' и E'' имеются выраженные плато каучукоподобной эластичности. Температуры стеклования образцов определяли по температурным максимумам tan d.

Модуль накопления определяется, прежде всего, значением межмолекулярных взаимодействий и способом упаковки макромолекулярных цепей. На рисунке 3.7.1 показана область, где модуль накопления практически не зависит от температуры для образцов E9-1,2,3,4 при температуре около 100 °C. Плато каучукоподобой эластичности распространяется до 238 – 307 °C. Физически сшитая полимерная система E9-2 характеризуется высоким значением модуля накопления Е' 4982 МПа, тогда как реакционно сшитые композиции имеют несколько меньшие значения: 4726 МПа для E9-4, 4655 МПа для E9-3, 3966 МПа для E9-1.



Рисунок 3.7.1. Кривые ДМА: модуль накопления в зависимости от температуры серии Е9

При температурах от -20 до 20 °С модуль накопления отличается для различным образом сшитых полиуретанимидов: при 10 °С для сшитых образцов Е9-3 и Е9-4 Е' составляет 900–1000 МПа, тогда как для Е9-1 и Е9-2 – порядка 670 МПа. Вероятно, сшивание ароматическими сшивающими агентами полимеров приводит к изменению надмолекулярной структуры при указанных температурах относительно физически сшитой и сшитой алифатическим агентом полимерных систем.

Данные ДМА представлены в таблице 3.7.1 и на рисунке 3.7.2 (а, б, в, г).

Образец	Формула	<b>E'</b> ,				Темп.
		МПа	т Бу	T <sub>g</sub> tan	40.0 \$	диап. при
			Ig L	δ	tan o	tan δ > 0,1
						(°C)
E9-1	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-					
	2300-ТДИ-Р)(ОДФО-	2066	-41,53	-23,14	0.27	-31 ~ 260
	ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-	3900		78,26	0,27	
	Р)(ДЭО)					
E9-2	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-		35.87	11 77	0,27	
	2300-ТДИ-Р)(ОДФО-	4982	-33,87	67.57		-33 ~ 123
	ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)			07,57		
E9-3	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-					
	2300-ТДИ-Р)(ОДФО-	1655	-40,48	-13,00	0.25	-22 ~ 146
	ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-	4033		82,73	0,25	
	Р)(ТДИ)					
E9-4	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-					
	2300-ТДИ-Р)(ОДФО-	1716	-39,58	-13,77	0.26	-19 ~ 307
	ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-	4/10		83,70	0,26	
	Р)(МДИ)					
1			1	1	1	1

Таблица 3.7.1 – Данные ДМА для серии Е9

На динамических механических термограммах видны «совмещенные» области стеклования в отрицательных и положительных температурах,

характерные для разных частей полимерной системы. Поэтому для сополиконденсированных полиуретанимидов рассмотрим не отдельные значения температур стеклования, а области от максимума, характерного для полиуретанимида на 2300, до максимума полимера на Альт.

Наиболее узкой областью между температурами стеклования характеризуется сшитый физически образец E9-2 (~79 °C). Поперечные сшивки ароматической части в полиуретанимидах расширяют диапазон стеклования при достаточном совмещении температур «размораживания» сегментов: с сшиванием цепей полимеров МДИ и ТДИ область расширилась до ~96 °C и ~97 °C, соответственно. Тогда как большее влияние оказал сшивающий агент ДЭО – до ~101 °C. Перегибы кривой Е" соответствуют значениям стеклования кривой tan d.



Рисунок 3.7.2. Кривые ДМА серии образцов Е9: а – сшитого ДЭО (Е9-1), б – физически сшитого (Е9-2), в – сшитого ТДИ (Е9-3), г – сшитого МДИ (Е9-4)

На рисунке 3.7.3 приведены кривые зависимостей tan d от температуры для полиуретанимидов E9, сшитых физически и химически – различными агентами. Физически сшитый и химически сшитый ДЭО образцы показали наибольшие значения тангенса механических потерь в серии – 0,27 ус.ед. (рисунок 3.7.3). Максимум потерь ниже, чем у исходных полиуретанимидов до получения сополиконденсированных систем, но необходимо отметить о широком диапазоне демпфирования. Эффективность демпфирования оценивается по высоте и ширине пика tan d.



Рисунок 3.7.3. Кривые ДМА: тангенс механических потерь в зависимости от температуры серии образцов Е9

Область температур с tan d > 0,1 определяет диапазон демпфирования материалов. В данной серии выше 0,1 ус.ед. поглощение колебаний может протекать в области от -32,6 до 122,6 °C для сшитого физически образца E9-2. Диапазон расширяется и несколько сдвигается вправо при сшивании цепей ТДИ (образец E9-3): от -21,9 до 146,2 °C. Тогда как кривые зависимости тангенса механических потерь от температуры для образцов E9-1 (сшитый ДЭО) и E9-4 (сшитый МДИ) имеют другой характер: в области 120 – 140 °C

нет резкого снижения значений tan d, поэтому поглощать колебания образцы продолжают вплоть до деструкции макромолекулярных цепей.

В данном случае сшивание определенными агентами привело к образованию области практической независимости поглощения колебаний от температуры.

Далее рассмотрим данные, полученные в ходе исследования вязкоупругих свойств сополиконденсированных полиуретанимидов серии E10, внесенные в таблице 3.7.2.



Рисунок 3.7.4. Кривые ДМА: модуль накопления в зависимости от температуры серии Е10

На рисунке 3.7.4 представлены кривые зависимости модуля накопления от температуры для образцов серии E10, где представлен переход на плато каучукоподобной эластичности в области 120 °C для образцов E10-1 и E10-2, и в области 160 °C – для E10-3 и E10-4. Плато распространяется до 220 – 296 °C. Вид кривых модуля накопления отличается для ароматически сшитых образцов. Реакционно сшитая МДИ полимерная система E10-4 характеризуется значением модуля накопления E' 4533 МПа, тогда как сшитая ТДИ композиция имеют –3697 МПа для E10-3. Возможно, из-за короткой

поперечной связки упаковка макромолекул композиции E10-3 затруднена, в отличие от смеси, сшитой МДИ.

Сшитые ароматическими агентами системы, вероятно, межфазно несовместимы – так, что на термограммах присутствуют два пика стеклования. Данные ДМА рисунке 3.7.5 (а, б, в, г).

Образец	Формула	Е', МПа	T <sub>g</sub> E"	$T_g$ tan $\delta$	tan ð	Темп. диап. при tan δ > 0,1 (°C)
E10-1	(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ- 2300-ТДИ-Р)(СОД- п:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт- ТДИ-Р)(ДЭО)	4323	-38,39 63,83	-20,85 92,76	0,27	-25 ~ 286
E10-2	(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ- 2300-ТДИ-Р)(СОД-п ДАБК)(Р-ТДИ-Альт- ТДИ-Р)	3798	-40,92 64,21	-21,32 87,62	0,29	-29 ~ 219
E10-3	(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ- 2300-ТДИ-Р)(СОД- п:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт- ТДИ-Р)(ТДИ)	3697	-60,59 91,90	-50,32 153,80	0,31	86 ~ 290
E10-4	(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ- 2300-ТДИ-Р)(СОД- п:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт- ТДИ-Р)(МДИ)	4533	-59,92 71,00	-49,07 146,84	0,33	69 ~ 260

Таблица 3.7.2 – Данные ДМА для серии Е10

На динамических механических термограммах «совмещенными» областями стеклования характеризуются физически сшитый образец E10-2 (рисунок 3.7.5 б) и реакционно сшитый алифатическим сшивающим агентом ДЭО полиуретанимид E10-1 (рисунок 3.7.5 а), тогда как для сшитых ароматическими агентами композиций характерны два пика, «разнесенные»

по температурному диапазону. Оценим стеклование для «совмещенных» областей промежутком от максимума, характерного для полиуретанимида на 2300, до максимума полимера на Альт: для сшитой физически системы диапазон составляет ~109 °C (рисунок 3.7.5 б), для сшитой алифатическим агентом ДЭО – порядка 114 °C (рисунок 3.7.5 а). Как и в случае смесей Е9 сшивание цепей 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном приводит к широкой области стеклования, обусловленной межфазной совместимость разных полиэфиров.



Рисунок 3.7.5. Кривые ДМА серии образцов Е10: а – сшитого ДЭО (Е10-1), б – физически сшитого (Е10-2), в – сшитого ТДИ (Е10-3), г – сшитого МДИ (Е10-4)

Несмотря на два пика, значение тангенса механических потерь для образцов E10-3 и E10-4 выше, чем для сшитых физически или реакционно алифатическим агентом – E10-1 и E10-2 (рисунок 3.7.6). Оценивая диапазон

демпфирования (tan d > 0,1), необходимо отметить, что шире он для систем с «совмещенными» областями стеклования.



Рисунок 3.7.6. Кривые ДМА: тангенс механических потерь в зависимости от температуры серии образцов Е10

Возможно, образцы, сшитые ТДИ характеризуется большими значениями тангенса механических потерь, так как больший вклад в степень демпфирования вносит Альт – за счет межфазной несовместимости. Таким образом, «совмещение» диапазона стеклования сопровождается и усреднением значений тангенса механических потерь.

# **3.8.** Исследование деформационно-прочностных свойств полиуретанимидов, полученных на основе различных полиэфиров

В рамках работы были проведены испытания в режиме одноосного растяжения пленок смесевых полиуретанимидов. Испытания проводились на образцах в форме полос шириной 2 мм и длиной рабочей части 40 мм при скорости растяжения 10 мм в минуту. По результатам (таблица 3.8)

определялись характеристики: модуль E, предел прочности σ<sub>p</sub> и деформация до разрушения ε<sub>p</sub>.

Образец	Формула	Е, МПа	σ <sub>p</sub> , МПа	ε <sub>p</sub> , %
E9-1	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-	158,59±9,47	37,49±4,87	445,43±34,58
	ТДИ-Р)(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-			
	Альт-ТДИ-Р)(ДЭО)			
E9-2	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-	177,37±9,62	36,07±2,33	399,23±36,66
	ТДИ-Р)(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-			
	Альт-ТДИ-Р)			
E9-3	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-	211,91±5,77	44,41±4,84	415,75±40,61
	ТДИ-Р)(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-			
	Альт-ТДИ-Р)(ТДИ)			
E9-4	(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-2300-	157,54±9,34	46,75±7,35	405,41±62,00
	ТДИ-Р)(ОДФО-ДАБК)(Р-ТДИ-			
	Альт-ТДИ-Р)(МДИ)			
E10-1	(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-	309,25±21,16	16,61±0,94	167,63±27,36
	ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ-			
	Альт-ТДИ-Р)(ДЭО)			
E10-2	(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-	402,83±25,14	16,40±0,81	108,92±25,52
	ТДИ-Р)(СОД-п ДАБК)(Р-ТДИ-			
	Альт-ТДИ-Р)			
E10-3	(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-	424,52±23,94	15,74±1,50	93,15±32,32
	ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ-			
	Альт-ТДИ-Р)(ТДИ)			
E10-4	(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-	415,37±21,48	17,00±0,92	129,80±15,83
	ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(Р-ТДИ-			
	Альт-ТДИ-Р)(МДИ)			

Таблица 3.8 – Результаты механических испытаний

Из приведенных в таблице 3.8 данных: исследованные полимеры образуют прочные эластичные пленки, характеризующиеся высокими

значениями модуля упругости Е и предела прочности σ<sub>p</sub>. Образцы серии Е9 большие значения деформации до разрушения, имеют тогда как полируетанимиды Е10 – более высокие прочностные характеристики. Данные сходятся с сравнениями серий Е7 и Е8, где деформационный ресурс образцов с диамином ОДФО был значительно выше, чем с диамином СОД-п. Но за счет введения полиуретанимидной части на основе Альт достигается высокое значение модуля упругости: порядка 200 – 400 МПа. Модуль для (Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(СОДп) достигал 1200 МПа, и 200 % составлял деформационный ресурс, тогда очевидно, что в то время как в системе Е10 оба значения снизились, в серии Е9 значительно увеличилась деформация до разрушения: порядка 400 – 450 %.

Ряд кривых напряжения–деформации демонстрирует наличие деформационного упрочнения для серии смесей Е9, тогда как для серии Е10 кривые имеют другой вид: с выраженными участками деформационного разупрочнения и плато.

Из данных таблицы 3.8 следует, что большим модулем характеризуются преимущественно менее гибкие системы – сшитые ароматическими агентами полиуретанимиды – Е9-3 и Е10-3, Е10-4. Необходимо отметить, что в образце Е9-2 физическое сшивание внесло большой вклад, так как образец имеет наименьший в группе деформационный ресурс при высоком модуле.

В серии образцов E10 наибольшую деформацию имеет сшитый ДЭО образец E10-1, вероятно, за счет гибкой алифатической сшивки.

Анализировать результаты испытаний образцов сополиконденсированных полиуретнаимидов значительно труднее, так как помимо сшивания макромолекулярных цепей разной природы большое значение имеет межфазная совместимость, а также вклад вносит каждая из полиэфирных систем полиуретанимидов. Кроме того, значительное влияние оказывает низкомолекулярная фракция, остающаяся в полимерной массе: в смеси доля такой фракции выше, в сравнении с простыми системами полиуретанимидов, которые анализировались ранее – сериями Е7 и Е8.

## 3.9. Исследование свойств полиуретанимидов на основе полиди(этиленгликоль)адипината

Были получены образцы полиуретанимидов на основе полиди(этиленгликоль)адипината с молекулярной массой 2500 г/моль с диаминами СОД-п и ОДФО, Е2 и Е3, соответственно. А также сшитые ТДИ и МДИ образцы на основе Е2 с 5 % (по молям) сшивающих агентов, Е4-3 и Е4-4, соответственно.

На рисунке 3.9.1 представлены кривые ТГА и ДСК для образцов Е2, Е3, Е4-3 и Е4-4, данные исследований внесены в таблице 3.9.1.



Рисунок 3.9.1. Кривые ДСК и ТГА образцов полиуретанимидов: а – Е2, б – Е3, в – Е4-3, г- Е4-4

Из представленных кривых определены индексы термостойкости τ<sub>5</sub> для разных образцов, соответствующие 5%-ой потере массы в условиях

испытаний термогравиметрического анализа. Значения индексов т<sub>5</sub> находятся в пределах от 336 до 350 °C – исследуемые полимеры относятся к числу термостойких.

Кривые ТГА содержат два скачка потерь массы: первый в области 320 – 410 °С, вероятно, связанный с деструкцией алифатических сегментов; второй – в области 430 – 500 °С – ароматических. Сшитые образцы (Е4-3 и Е4-4) являются более термостойкими, чем несшитый полиуретанимид Е2, как и в ранее исследованных сериях, это обусловлено, вероятно, влиянием поперечно сшитых жестких ароматических сегментов на гибкие алифатические.

Образец	Формула	τ5, °C	T <sub>m</sub> ,⁰C	ΔΗ,	T <sub>g</sub> ,°C
			(1 ск)	Дж/г	(2 ск)
E2	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-п)	336	-	-	-31,1
E3	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(ОДФО)	349	51,7;	8,70;	-23,5
			198,5	4,60	
E4-3	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОДп-ДАБК)(ТДИ)	350	61,4	8,90	-26,3;
					111,3
E4-4	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОДп-	340	58,8	6,30	-29,2;
	ДАБК)(МДИ)				108,9

Таблица 3.9.1 – Данные ТГА и ДСК для образцов Е2, Е3, Е4-3 и Е4-4

Результаты ДСК согласуются с теорией: сшитые полиуретанимиды характеризуются меньшими температурами стеклования в сравнении с несшитыми. Так, температура стеклования E4-3 составляет -26,3 °C, E4-4 (рисунок 3.9.2) – -29,2, несшитый образец E2 – -31,1 °C. Температура стеклования образца E3 составляет -23,5 °C, наблюдается также две области плавления – предположительно, алифатических (51,7 °C) и ароматических (198,5 °C) сегментов.

На рисунке 3.9.3 представлены динамические механические термограммы образцов полиуретанимидов. На кривых температурной

зависимости модулей Е' и Е'' имеются выраженные плато каучукоподобной эластичности. Температуры стеклования образцов определяли по температурным максимумам tan d. Данные ДМА внесены в таблицу 2.9.2.



Рисунок 3.9.3. Кривые ДМА образцов: a – E2, б – E3, в – E4-3, г – E4-4

Для образцов различен вид кривых тангенса механических потерь: как и для серий Е7 и Е8 с диамином ОДФО кривая tan d в области 20–30 °C меняет характер, и эффективное демпфирование реализуется до высоких температур – 100–105 °C.

Для образцов различен вид кривых тангенса механических потерь: как и для серий Е7 и Е8 с диамином ОДФО кривая tan d в области 20–30 °C меняет характер, и эффективное демпфирование реализуется до высоких температур – 100–105 °C.

Образец	Формула	T <sub>g</sub> E"	$T_g$ tan $\delta$	tan <b>ð</b>
E2	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОДп)	-24,50	-1,61	0,40
E3	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(ОДФО)	-23,43	-6,86	0,42
E4-3	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОДп-ДАБК)(ТДИ)	-20,90	-1,32	0,37
E4-4	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОДп-ДАБК)(МДИ)	-24,08	-6,26	0,34

Таблица 3.9.2 – Данные ДМА образцов полиуретанимидов на основе полиди(этиленгликоль)адипината

Сшивание макромолекулярных цепей ведет к взаимодействию фаз: на рисунке 3.9.3 (в, г) показано, как при более высоких температурах расстекловываются другие фазы – «ступенька» на термограмме тангенса механических потерь – 48 °C для образца, сшитого ТДИ (Е4-3), 42 и 74 °C для сшитого МДИ образца полиуретанимида Е4-4.

Переход на плато каучукоподобной эластичности происходит в области 0–10 °C. При температуре 10 °C модуль потерь сшитых полимеров выше (95 МПа для Е4-3 и 120 МПа для Е4-4, чем несшитого Е2 (65 МПа).

Значение тангенса механических потерь уменьшается от несшитого образца к сшитым, что может быть связано с низким процентом (5 %) сшитых макромолекулярных цепей.

## **3.10.** Исследование демпфирующих свойств композиционных материалов, полученных на основе синтезированных полиуретанимидов

В рамках работы были получены слоистые композиционные материалы на основе ряда синтезированных полиуретанимидов: полимерная пленка толщиной ~100 мкм между двумя алюминиевыми пластинами толщиной ~500 мкм (каждая). В таблице 3.10.1 приведены условные обозначения полиуретанимидов, на основе которых получали композиты, а также температуры получения (для метода горячего прессования).

Таблица 3.10.1 – Условные обозначения полиуретанимидов и температуры получен	ния
КОМПОЗИТОВ	

Номер полимера	Условное обозначение структуры полимера	Температура получения
E2		<b>КОМПОЗИТОВ</b>
E5	(г-тди-2300-тди-г)(ОдФО)	100 C
E4-3	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(ТДИ) 95/5	80 °C
E4-4	(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(МДИ) 95/5	80 °C
E7-0	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-n)	130 °C
E7-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(ДЭО) 80/20	130 °C
E7-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК) 80/20	90 °C
E7-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(ТДИ) 80/20	130 °C
E7-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(МДИ) 80/20	140 °C
E8-1	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(ДЭО) 80/20	110 °C
E8-2	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК) 80/20	110 °C
E8-3	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(ТДИ) 80/20	120 °C
E8-4	(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(МДИ) 80/20	130 °C
E9-1	(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-	150 °C
	ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(ДЭО) 80/20	
E9-2	(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-	170 °C
	ТДИ-Альт-ТДИ-Р) 80/20	
E9-3	(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-	180 °C
	ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(ТДИ) 80/20	
E9-4	(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-	180 °C
	ТДИ-Альт-ТДИ-Р)(МДИ) 80/20	

Значения показателей в динамическом механическом анализе зависят от условий проведения испытаний – температуры, частоты, силы, а также времени и амплитуды приложенных напряжений. В рамках работы фиксированными оставались все условия, кроме частоты, которую изменяли в пределах от 0,1 до 10 Гц. Для проведения испытаний к образцам прикладывают низкую нагрузку во избежание деструкции цепей макромолекулярных соединений.

В результате динамо-механического анализа получают значения

величин: модуля накопления E', модуля потерь E" и тангенса механических потерь tan d (который равен отношения модуля потерь к модулю накопления). E' обусловливает жесткость и степень восстановления материала, E" и tan  $\delta$  – степень демпфирования – способность рассеивать механическую энергию за счет молекулярных структурных перестроек (для полимеров). Кроме того, важным показателем является значение комбинации комплексного модуля упругости и тангенса механических потерь (E·tan  $\delta$ ) для образцов композитов.

Степень демпфирования композиционных материалов определяли на установке реометра DHR с приставкой Cantilever для исследования демпфирующих свойств. В таблице 3.10.2 приведены данные – модуль накопления, модуль потерь и тангенс механических потерь – для композитов, полученных на основе полиуретанимидов E3, E4-3 и E4-4 в условиях комнатной температуры и частотах 0,1, 1 и 10 Гц.

Частота,	Модуль	Модуль потерь	Тангенс механических	(E·tan δ),				
Гц	накопления Е', ГПа	Е'', ГПа	потерь tan б	ГПа				
Образец		ЕЗ (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(ОДФО)						
0,1	5,4071	0,6457	0,1194	0,7227				
1	5,8954	0,6479	0,1099	0,7191				
10	6,2399	0,6752	0,1082	0,7482				
Образец	E4-3 (P-T	ГДИ-2500-ТДИ-Р)(С	СОД-п:ДАБК)(ТДИ) 95/5					
0,1	10,3813	1,4492	0,1396	1,6515				
1	11,6662	1,6778	0,1438	1,9189				
10	13,0757	1,8921	0,1447	2,1658				
Образец	E4-4 (P-T	<u>ДИ-2500-ТДИ-Р)(С</u>	СОД-п:ДАБК)(МДИ) 95/5					
0,1	6,7861	0,7875	0,1160	0,8785				
1	7,3330	0,8176	0,1115	0,9088				
10	8,1473	0,9174	0,1126	1,0207				

Таблица 3.10.2 – Данные ДМА композитов на основе полиуретанимидов серий Е3, Е4-3 и Е4-4

Для композитов, полученных на основе полиуретанимидов с

полиди(этиленгликоль)адипинатом, характерны высокие значения tan d: более 0,1 ус.ед. Кроме того для образца E4-3 тангенса механических потерь составил ~0,14 ус.ед. при модуле потерь, равном 1,45–1,89 ГПа; комбинация комплексного модуля и тангенса механических потерь составила выше 1,5 ГПа. Необходимо отметить, что для композита на основе E3 степень демпфирования, зависит от частоты. При исследовании вязкоупругих свойств полимера (E3) значение тангенса механических потерь было выше, чем для полиуретанимидов E4-3 и E4-4, что, возможно, означает начало деструкции макромолекулярных цепей – это может быть связано с высокой температурой получения композитов методом горячего прессования.

В таблице 3.10.3 представлены данные ДМА для композитов на основе полиуретанимидов серии Е7.

Частота,	Модуль	Модуль потерь	Тангенс механических	(E·tan δ),
Гц	накопления Е', ГПа	Е'', ГПа	потерь tan d	ГПа
1	2	3	4	5
Образец	Е7-0 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-n)			
0,1	5,2073	0,4177	0,0802	0,4511
1	5,5956	0,4469	0,0799	0,4828
10	5,9192	0,4938	0,0834	0,5348
Образец	Е7-1 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(ДЭО) 80/20			
0,1	6,7409	0,3216	0,0477	0,3369
1	6,9152	0,2296	0,0332	0,2372
10	7,0701	0,1739	0,0246	0,1782
Образец	Е7-2 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК) 80/20			
0,1	8,2005	0,5683	0,0693	0,6077
1	8,7155	0,5759	0,0661	0,6142
10	9,0292	0,6095	0,0675	0,6506

Таблица 3.10.3 – Данные ДМА композитов на основе полиуретанимидов серии Е7

1	2	3	4	5
Образец	Е7-3 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(ТДИ) 80/20			
0,1	6,3687	0,2489	0,0391	0,2587
1	6,4871	0,1940	0,0299	0,1998
10	6,6042	0,1902	0,0288	0,1957
Образец	Е7-4 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД-п:ДАБК)(МДИ) 80/20			
0,1	7,2080	0,4444	0,0617	0,4722
1	7,5002	0,4852	0,0647	0,5167
10	7,7738	0,5166	0,0665	0,5513

Продолжение таблицы 3.10.3

Значения модуля накопления для образцов составляют от 5 до 9 ГПа, тангенсы значительно ниже 0,1 ус.ед., для сшитых образцов и ~0,08 ус.ед. для исходного (Е7-0). При условия значительного снижении показателей демпфирования (Е" и tan d) с ростом частоты, образцы рассматриваться не будут, так как, вероятно, полиуретанимиды деструктируют (Е7-1 и Е7-3). Значения комбинации комплексного модуля и тангенса механических потерь ниже 0,6 ГПа, за исключением образца Е7-2. Низкие значения модуля потерь и потерь связано тангенса механических с температурной областью стеклования, которая для полимеров серии Е7 лежит в области от -33 до -28 °C, тогда как испытания приводят при комнатной температуре.

В таблице 3.10.4 представлены данные ДМА композитов, полученных на основе полиуретанимидов серии Е8. При комнатной температуре тангенс механических потерь образца полимера Е8-3 составил 0,227 ус.ед., в составе композита – 0,054 при той же частоте; для Е8-1 – 0,265 ус.ед. для полимера и 0,077 ус.ед. для композита. Значения комбинации комплексного модуля и тангенса механических потерь показали низкие значения, за исключением образца Е8-1: выше 0,6 ГПа.

Частота,	Модуль	Модуль потерь	Тангенс механических	(E·tan δ),
Гц	накопления Е', ГПа	Е'', ГПа	потерь tan d	ГПа
Образец	Е8-1 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(ДЭО) 80/20			
0,1	7,5209	0,5800	0,0771	0,6246
1	8,0213	0,6021	0,0751	0,6477
10	8,2362	0,6376	0,0774	0,6869
Образец	Е8-2 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК) 80/20			
0,1	6,2025	0,2851	0,0460	0,2984
1	6,3065	0,2133	0,0338	0,2204
10	6,4049	0,1934	0,0302	0,1993
Образец	Е8-3 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(ТДИ) 80/20			
0,1	8,3287	0,4491	0,0539	0,4731
1	8,6542	0,4703	0,0543	0,4955
10	8,8903	0,4870	0,0548	0,5139
Образец	Е8-4 (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(МДИ) 80/20			
0,1	6,9361	0,2703	0,0390	0,2810
1	7,0284	0,2149	0,0306	0,2216
10	7,2412	0,2013	0,0278	0,2069

Таблица 3.10.4 – Данные ДМА композиционных материалов на основе полиуретанимидов серии Е8

В таблице 3.10.5 представлены данные ДМА композитов, полученных на основе редко сшитых сополиконденсированных полиуретанимидов серии Е9. Сравним значения тангенса механических потерь полимеров и композитов: E9-1 – 0,1744 ус.ед. для полимера и 0,0862 ус.ед. для композита, E9-2 – 0,01531 и 0,0732 ус.ед., E9-3 – 0,1329 и 0,0726 (при частоте 1 Гц 0,0731 ус.ед.) ус.ед., E9-4 – 0,1278 и 0,0727 ус.ед., соответственно. Было получено качественное сходство результатов как при исследовании вязкоупругих свойств полимерной пленки, так и при испытании на демпфирование композиционного слоистого материала: полимера, ограниченного металлическими пластинами алюминия. Комбинации комплексного модуля и тангенса механических потерь показали высокие значения: около 1 ГПа и выше для всех образцов. Таким образом, как

и было обозначено в источнике [56] полимерная фаза с высокой жесткостью приводит к композитам с высокими значениями модуля упругости и демпфирующим характериктикам.

Необходимо отметить: данные Е" – порядка 1 ГПа (и более) для композитов на основе полимеров Е9, что важно учитывать, так как модуль потерь является показателем начала сегментальной подвижности макромолекулярных цепей.

Таблица 3.10.5 – Данные ДМА композиционных материалов на основе полиуретанимидов серии Е9

Частота,	Модуль	Модуль потерь	Тангенс механических	(E·tan δ),
Гц	накопления Е', ГПа	Е'', ГПа	потерь tan d	ГПа
Образец	Е9-1 (ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-			
	Р)(ДЭО) 80/20			
0,1	16,0193	1,1726	0,0732	1,2584
1	16,5536	1,2266	0,0741	1,3175
10	17,1547	1,2660	0,0738	1,3594
Образец	Е9-2 (ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-Р)			
	80/20			
0,1	15,6021	1,3452	0,0862	1,4609
1	16,0142	1,3788	0,0861	1,4975
10	16,7022	1,4247	0,0853	1,5462
Образец	Е9-3 (ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-			
	Р)(ТДИ) 80/20			
0,1	15,7874	1,1469	0,0726	1,2294
1	16,3817	1,1975	0,0731	1,2850
10	17,0998	1,2124	0,0709	1,2983
Образец	Е9-4 (ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО:ДАБК)(Р-ТДИ-Альт-ТДИ-			
	P)(МДИ) 80/20			
0,1	12,5174	0,9096	0,0727	0,9761
1	13,1293	0,9177	0,0699	0,9819
10	13,6881	0,9636	0,0704	1,0315

Для где вязкоупругий слоистых материалов, слой ограничен металлическим пластинами, модуль накопления – не показатель жесткости на изгиб ограничивающего слоя. Демпфирование связано с модулем потерь вязкоупругого слоя и тем больше, чем выше модуль накопления. В слоистых композиционных материалах демпфирование тем лучше, чем выше модуль накопления, и связано это с коэффициентом потерь вязкоупругого слоя [7]. Очевидно, что изменения E' и tan d необходимо анализировать комплексно. В данном случае, образцам серии Е9 характерны высокие значения модуля накопления – от 12 до 17 ГПа, вместе с высокими значениями тангенса механических потерь.

большинство Для сравнения, демпфирующих материалов с ограничивающими слоями (металлическими пластинами) имеют значения коэффициента демпфирования от 0,02 до 0,3. В их числе полиуретаны, полученные на основе гибких эфирных блоков, терминированные диизоцианатами, характеризуются коэффициентом демпфирования от 0,02 до 0,10 (значения указаны для комнатной температуры). Из чего, следует сделать высокими вывод: были получены слоистые композиционные с демпфирующими характеристиками. Дальнейшие исследования будут связаны с реализацией широкого температурного диапазона эффективного демпфирования для слоистых композиционных материалов с исследованными новыми сополиконденсированными редко сшитыми полиуретанимидами.
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенной работы были получены и исследованы термоэластопласты с высокими демпфирующими характеристиками, а также на их основе изготовлены слоистые композиционные материалы.

Были синтезированы полиуретанимиды с простыми и сложными полиэфирами, различными диаминами и сшивающими агентами. С помощью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждены предполагаемые структуры.

Методами ТГА, ДСК и ДМА исследованы вязкоупругие и термические свойства полученных полимеров И сшитых систем. Показана ИХ термостойкость образцов:  $\tau_5 \ge 310$  °C, для сшитых систем значения индексов термостойкости увеличились на 6-8 °C для физически сшитых образцов, на 15-20 °С для образцов, сшитых ароматическими агентами (по ТГА). Температуры плавления и стеклования растут от несшитых к сшитым образцам, большее влияние оказывает алифатический сшиватель 1,2,5,6диэпоксициклооктан – значения выше на 10–13 °С (по ДСК и по ДМА данные совпадают). По результатам ДМА коэффициент механических потерь возрастает при поперечном сшивании макромолекулярных цепей: на 3-15 % с ароматическими агентами, на 15–20 % при физическом сшивании, на 25–30 % с алифатическим агентом. Кроме того, для полиуретанимидов с диамином ОДФО tan  $\delta \ge 0.1$  до температур 220–300 °C, тогда как с диамином СОДп – до 16-27 °C. По испытаниям пленок полиуретанимидов на растяжение получен результат: деформационный ресурс полимеров с диамином ОДФО в 2-3 раза больше, чем полимеров с СОДп.

Были синтезированы новые сложные сополиконденсированные полиуретанимиды на основе разных полиэфиров с широкой областью стеклования.

Полимеры являются термостойкими: т<sub>5</sub> составляет 290–350 °С (по ТГА), наибольшее влияние в сшитых сериях оказало физическое сшивание, это

109

также подтверждается данными ДСК по температурам плавления и стеклования. Из результатов ДМА следует, что самой широкой областью стеклования (tan  $\delta \ge 0,1$ ) характеризуются сшитые реакционно образцы с ДЭО – 290–310 °C (от -31 до 260 °C и от -25 до 286 °C), а также широкая область стеклования характерна для сополиконденсированного образца с диамином ОДФО и сшивающим агентом МДИ: 326 °C (от -19 до 307 °C). Результаты испытаний на растяжение показали высокий модуль упругости пленок: 160–200 МПа для серии с диамином ОДФО, 300–400 МПа для серии с диамином СОДп, тогда как деформационный ресурс пленок значительно отличается: 400–450 % и 100–150 %, соответственно.

На основе ряда синтезированных полиуретанимидов были получены слоистые композиционные материалы типа металл/полимер/металл методом горячего прессования. Изучение демпфирующих свойств композитов показали высокие значения коэффициента механических потерь для редко сшитых полиуретанимидов, полученных на основе поли(диэтиленгликоль)адипината, 0,12–0,14 ус.ед. при значениях модуля накопления 7–10 ГПа. А также значительны результаты испытаний сополиконденсированных сшитых полиуретанимидов: tan δ составил 0,07-0,08 ус.ед., модуль накопления – 13-17 ГПа.

Полученные полиуретанимиды и их сшитые системы, а также полученные на их основе композиционные материалы типа металл/полимер/металл перспективны для применения их как высоко демпфирующих в различных областях, в том числе, в автомобильной промышленности.

110

1. Ege K. et al. Assessment of the apparent bending stiffness and damping of multilayer plates; modelling and experiment //Journal of sound and vibration. – 2018. – T. 426. – C. 129-149.

2. Brodt M., Lakes R. S. Composite materials which exhibit high stiffness and high viscoelastic damping //Journal of Composite Materials. – 1995. – T. 29. – №. 14. – C. 1823-1833.

3. Ferrari F. Lightweight Metal/Polymer/Metal Sandwich Composites for Automotive Applications. – 2017.

4. Parsa M. H. et al. Experimental and finite element study on the spring back of double curved aluminum/polypropylene/aluminum sandwich sheet //Materials & Design.  $-2010. - T. 31. - N_{\odot}. 9. - C. 4174-4183.$ 

5. Kim J. K., Yu T. X. Forming and failure behaviour of coated, laminated and sandwiched sheet metals: a review //Journal of Materials Processing Technology.  $-1997. - T. 63. - N_{\odot}. 1-3. - C. 33-42.$ 

6. Azvine B., Tomlinson G. R., Wynne R. J. Use of active constrained-layer damping for controlling resonant vibration //Smart Materials and Structures. – 1995. – T. 4. –  $N_{2}$ . 1. – C. 1.

7. Ross D., Ungar E. E., Kerwin E. M. Structural damping //ASME, Atlantic City, NJ. – 1959. – T. 49.

8. Ungar E. E., Beranek L. L. Noise and vibration control //Damping of Panels, New York. – 1971.

9. Kumar M., Shenoi R. A., Cox S. J. Experimental validation of modal strain energies based damage identification method for a composite sandwich beam //Composites Science and Technology.  $-2009. - T. 69. - N_{\odot}. 10. - C. 1635-1643.$ 

10. Mouritz A. P. et al. Review of advanced composite structures for naval ships and submarines //Composite structures.  $-2001. - T. 53. - N_{\odot}. 1. - C. 21-42.$ 

11. Young Y. L. et al. Adaptive composite marine propulsors and turbines: progress and challenges //Applied Mechanics Reviews. -2016. -T. 68.  $-N_{\odot}$ . 6.

12. Numazawa M., Tsuzuki K., Ohashi Y. Water-based coated-type vibration damping material : пат. 7812107 США. – 2010.

13. Litvinov V. M., De P. P. Spectroscopy of rubbers and rubbery materials.– iSmithers Rapra Publishing, 2002.

14. Zhou X. Q. et al. Research and applications of viscoelastic vibration damping materials: a review //Composite Structures. – 2016. – T. 136. – C. 460-480.

15. Кабанов В. А. (ред.). Практикум по высокомолекулярным соединениям: Учебное пособие. – Химия, 1985.

16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд.4-е, перераб. и доп. - М.: Научный мир, 2007.

17. Deligöz H., Yalcınyuva T., Özgümüs S. A novel type of Si-containing poly (urethane-imide) s: synthesis, characterization and electrical properties //European polymer journal. – 2005. – T. 41. – No. 4. – C. 771-781.

Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Никифорова Г.Г.
 Вибропоглощающие градиентные полимерные материалы //Пластические массы. – 2007. – №4. – С. 30–34.

19. Mead D. J. AD Nashif, DIG Jones, JP Henderson, Vibration Damping, John Wiley, Chichester (1985), ISBN 0 471 86 7721. – 1986.

20. Rao M. D. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes //Journal of Sound and Vibration. -2003. -T. 262.  $-N_{\odot}$ . 3. -C. 457-474.

21. Нашиф, А. Демпфирование колебаний / А. Нашиф, Д. Джоунс, Дж. Хендерсон. – М.: Мир, 1988.

22. Нильсен, Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М. : Химия, 1978.

23. Tian, Y. High damping properties of magnetic particles doped rubber composites at wide frequency / Y. Tian, Y. Liu, M. He, G. Zhao, Y. Sun //Materials Research Bulletin. – 2013. – 48. – P.2002–2005.

24. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров.- М.: Химия, 1989. 25. Пакшвер, А. Б. Физико-химические основы технологии химических волокон: монография / А.Б. Пакшвер. - М. : Химия, 1972. - 432 с.

26. Перов Н. С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. II. Молекулярная подвижность в сложных сшитых системах //Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 4 (49).

27. Смотрова, С. А. Разработка авиационных моделей с использованием полимерных материалов для решения задач аэроупругости: дис. канд. техн. наук : 05.07.03, 05.02.01 / Смотрова Светлана Александровна – Жуковский, 2005.

28. Авдонин В.В. Вибропоглощающие композиционные покрытия : дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / Авдонин Валерий Викторович – Саранск, 2015.

29. Cuillery P. et al. Structural effects on dynamic features of sandwich metal/polymer/metal //Journal of applied polymer science. – 1997. – T. 65. – №. 12. – C. 2493-2505.

30. Lee I, Kim BN, Koo KN. Dynamic characteristics of thermoplastic composite laminates. Composites 1994;25:281–6.

31. Duc F, Bourban PE, Månson JAE. The role of twist and crimp on the vibration behaviour of flax fibre composites. Compos Sci Technol 2014;102:94–9.

32. Duc F, Bourban PE, Plummer CJG, Månson JAE. Damping of thermoset and thermoplastic flax fibre composites. Compos A Appl Sci Manuf 2014;64:115– 23.

33. Lewis A. F., Elder G. B. Selecting adhesives for vibration-damping metal laminate applications //Adhes Age. – 1969. – T. 12. – №. 10. – C. 31-36.

34. Yin T. P. The control of vibration and noise //Scientific American. – 1969.
- T. 220. – №. 1. – C. 98-107.

35. Wong D. T. H., Williams H. L. Dynamic mechanical and vibration damping properties of polyurethane compositions //Journal of Applied Polymer Science.  $-1983. - T. 28. - N_{\odot}. 7. - C. 2187-2207.$ 

36. Liu K., Lv Q., Hua J. Study on damping properties of HVBR/EVM blends prepared by in situ polymerization //Polymer Testing. -2017. - T. 60. - C. 321-325.

37. Moradi G. et al. Acoustical, damping and thermal properties of polyurethane/poly (methyl methacrylate)-based semi-interpenetrating polymer network foams //Plastics, Rubber and Composites.  $-2018. - T. 47. - N_{\odot}. 5. - C. 221-231.$ 

38. Li F., Larock R. C. New soybean oil-Styrene-Divinylbenzene thermosetting copolymers—IV. Good damping properties //Polymers for Advanced Technologies.  $-2002. - T. 13. - N_{\odot}. 6. - C. 436-449.$ 

39. Wang J. et al. Significantly Improving Strength and Damping Performance of Nitrile Rubber via Incorporating Sliding Graft Copolymer //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – T. 57. – No. 49. – C. 16692-16700.

40. Zhou R. et al. The study of damping property and mechanism of thermoplastic polyurethane/phenolic resin through a combined experiment and molecular dynamics simulation //Journal of materials science.  $-2018. - T. 53. - N_{\odot}$ . 12. - C. 9350-9362.

41. Fay J. J. et al. Effect of morphology, crosslink density, and miscibility on interpenetrating polymer network damping effectiveness //Polymer Engineering & Science.  $-1991. - T. 31. - N_{\odot}. 24. - C. 1731-1741.$ 

42. Zhang C. et al. Facile fabrication of polyurethane/epoxy IPNs filled graphene aerogel with improved damping, thermal and mechanical properties //RSC Advances.  $-2018. - T. 8. - N_{\odot}. 48. - C. 27390-27399.$ 

43. Li H. et al. Preparation of High Damping Polyurethane with Wide Temperature Range Based on Network Structure Designing //Polymer Materials Science & Engineering.  $-2017. - N_{\odot}. 6. - C. 26.$ 

44. Zhang X. et al. Synthesis and characterization of damping polyurethane derived from poly (neopentyl glycol propoxylated succinic acid) //Journal of Polymer Research.  $-2015. - T. 22. - N_{\odot}. 6. - C. 108.$ 

45. Wang C., Jia J. Damping and mechanical properties of polyol cross-linked polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks //High Performance Polymers.  $-2014. - T. 26. - N_{\odot}. 2. - C. 240-244.$ 

46. Kupka V. et al. Solvent free synthesis and structural evaluation of polyurethane films based on poly (ethylene glycol) and poly (caprolactone) //Express Polymer Letters. – 2016. – T. 10. – No. 6. – C. 479.

47. Masiulanis B., Zieliński R. Mechanical, thermal, and electric properties of polyurethaneimide elastomers //Journal of applied polymer science.  $-1985. - T. 30. - N_{\odot}$ . 7. - C. 2731-2741.

48. Tesoro G. Aromatic high strength fibers, HH Yang, John Wiley & Sons,
Inc., New York, 1989//Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters. – 1990.
- T. 28. – №. 8. – C. 264-265.

49. Zhou C. Bulk Preparation of Radiation Crosslinking Poly (Urethane-Imide) //New Polymers for Special Applications. – 2012. – C. 225.

50. Iyer N. P., Gnanarajan T. P., Radhakrishnan G. Mechanical and thermal properties of networks prepared from reactive poly (urethane-imide) s and blocked polyurethane prepolymer //Macromolecular Chemistry and Physics. – 2002. – T. 203. –  $N_{\odot}$ . 4. – C. 712-717.

51. Mousa S., Kim G. Y. Experimental study on warm roll bonding of metal/polymer/metal multilayer composites //Journal of Materials Processing Technology. – 2015. – T. 222. – C. 84-90.

52. Mousa S. A direct adhesion of metal-polymer-metal sandwich composites bywarm roll bonding / S. Mousa,G. Kim. // Journal of Materials Processing Technology. -2016.  $- N_{2} 239$ .

53. Mousa S. Direct adhesion of warm roll-bonded al1100/polyurethane/al1100 sandwich composite / S. Mousa,G. Kim. // International Manufacturing Science and Engineering Conference. – 2015. – №9467.061.

54. Haranich Y. Y., Frolov Y. V. Comprehensive analysis of metal–polymer sandwich composite manufacturing //Обработка материалов давлением. – 2017. – №. 2. – С. 136-141.

55. Bikerman J. J. The science of adhesive joints. – Elsevier, 2013.

56. Brodt M., Lakes R. S. Composite materials which exhibit high stiffness and high viscoelastic damping //Journal of Composite Materials.  $-1995. - T. 29. - N_{\odot}$ . 14. -C. 1823-1833.

57. Han Y. et al. Vibration Analysis of Composite Multilayer Floor of High-Speed Train //Shock and Vibration. – 2019. – T. 2019.

58. Zappa E. et al. A Vision-Based Technique for in-Flight Measurement of Helicopter Blade Motion //Experimental Techniques. – 2020. – T. 44. – №. 1. – C. 1-18.

59. Vydra E. J., Shogren J. P. Noise and noise reducing materials. – SAE Technical Paper, 1993. – №. 931267.

60. Campbell F. C. (ed.). Lightweight materials: understanding the basics. – ASM International, 2012.

61. Vaidya U. Composites for automotive, truck and mass transit: materials, design, manufacturing. – DEStech Publications, Inc, 2011.

62. Ghiringhelli G. L., Terraneo M., Vigoni E. Improvement of structures vibroacoustics by widespread embodiment of viscoelastic materials //Aerospace Science and Technology.  $-2013. - T. 28. - N_{\odot}. 1. - C. 227-241.$ 

63. Сытый Ю. и др. Полимерная вибропоглощающая композиция и слоистый вибропоглощающий материал на ее основе : пат. 2285023 РФ. – 2005.

64. Стопен Ж., Тессе С. Демпфирующий материал со связанным слоем : пат. 2584530 РФ. – 2010.

65. Каблов Е. и др. Композиционный вибропоглощающий материал : пат. 2572541 РФ. – 2014.

66. Maru J., Kanai N., Inoue K., Yatabe M. Damping viscoelastic resin, damping adhesive and composite made of them and steel plates : pat. 0405300A2 EP. – 1990.

67. Restuccia C., Lofaro C. Structural composite material with improved acoustic and vibrational damping properties : pat. 845022B2 US. – 2010.

68. Sorathia U., Yeager W., Dapp T. Interpenetrating polymer acoustic damping material : pat. 5225498A US. -1991.

69. Material Sciences Corporation [Электронный ресурс] // URL: <u>https://www.materialsciencescorp.com/</u> (дата обращения: 17.04.2020).

70. Paragon Manufacturing Inc.[Электронный ресурс] // URL: <u>https://www.noisedamp.com/</u> (дата обращения: 20.04.2020).

71. Deloss [Электронный ресурс] // URL: <u>http://deloss.ru/firm/reynobond</u> (дата обращения: 21.04.2020).

72. Soundcoat Company [Электронный ресурс] // URL: https://www.soundcoat.com/index.htm (дата обращения: 21.04.2020).

73.3AComposites[Электронный ресурс]//URL:<a href="https://www.display.3acomposites.com/ru/hylite.html">https://www.display.3acomposites.com/ru/hylite.html</a> (дата обращения:22.04.2020).

74.antiphon[Электронный ресурс]//URL:https://www.antiphon.se/en/products-applications/mpm-vibration-damping-sandwich-material/ (дата обращения: 22.04.2020).

75. RoushEnterprise[Электронный ресурс]//URL:<a href="https://www.roush.com/">https://www.roush.com/</a> (дата обращения: 22.04.2020).

76. Двоеглазов Г. А. Материаловедение: учебник //Ростов на Дону: Феникс. – 2015.

77. Yudin V. E. et al. Dynamic mechanical analysis of multiblock (segmental) polyesterimides //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – T. 86. – №. 6. – C. 920-927.

78. Didenko A. et al. Investigation by TGA, DSC and DMA Urethane-Imide
Copolymers with High Content of Hard Imide Blocks //Key Engineering Materials.
– Trans Tech Publications Ltd, 2019. – T. 822. – C. 224-229.

79. Liu J., Ma D., Li Z. FTIR studies on the compatibility of hard-soft segments for polyurethane-imide copolymers with different soft segments //European polymer journal.  $-2002. - T. 38. - N_{\odot}. 4. - C. 661-665.$ 

80. Pooladian B., Alavi Nikje M. M. Preparation and Characterization of Novel Poly (Urethane-Imide) Nanocomposite Based on Graphene, Graphene Oxide

and Reduced Graphene Oxide //Polymer-Plastics Technology and Engineering. -2018. – C. 1-13.

81. Zimmer B. et al. Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part I: dry conditions //Polymer. - 2017. - T. 115. - C. 77-95.

82. Zimmer B. et al. Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. Part II: moist conditions //Polymer. – 2018. – T. 149. – C. 238-252.

83. Sultan M. et al. Linear and crosslinked Polyurethanes based catalysts for reduction of methylene blue //Journal of hazardous materials. - 2018. - T. 344. - C. 210-219.

84. Thakore S. Cellulose crosslinked pH-responsive Solanki A., polyure thanes for drug delivery:  $\alpha$ -hydroxy acids as drug release modifiers //International journal of biological macromolecules. – 2015. – T. 80. – C. 683-691.

85. Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.

86. Avcı A., Şirin K. Thermal, fluorescence, and electrochemical characteristics of novel poly (urethane-imide) s //Designed Monomers and Polymers. – 2014. – T. 17. – №. 4. – C. 380-389.

87. Prisacariu C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. – Springer Science & Business Media, 2011.

88. Pothan L. A., Oommen Z., Thomas S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites //Composites Science and technology. - 2003. - T. 63. - №. 2. - C. 283-293.

89. Landel R. F., Nielsen L. E. Mechanical properties of polymers and composites. – CRC press, 1993.

90. Qin CL, Cai WM, Cai J, et al. Damping properties and morphology of polyurethane/vinyl ester resin interpenetrating polymer network. Mater Chem Phys -2004. -85- C. 402-409.

91. Nielsen L. E. Cross-linking–effect on physical properties of polymers //Journal of Macromolecular Science, Part C. – 1969. – T. 3. – №. 1. – C. 69-103.

92. Oprea S. Effect of composition and hard-segment content on thermomechanical properties of cross-linked polyurethane copolymers //High Performance Polymers.  $-2009. - T. 21. - N_{\odot}. 3. - C. 353-370.$