

УДК 678.7:544.022.533

## Исследование закономерностей формирования пористых полиимидов деструкцией термически лабильного компонента в системах типа полиимид/полиуретан

*О.В. Слисенко, Л.М. Сергеева, А.А. Бровко*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Получены полиимид-полиуретановые полимерные системы (ПИ/ПУ) путем имидизации полиамидокислоты (ПАК) в присутствии линейного ПУ. Методом ИК-спектроскопии установлено, что наличие ПУ приводит к формированию сетки межкомпонентных водородных связей между функциональными группами ПУ и ПАК, препятствует завершению процесса имидизации ПАК. Результаты ДМА ПИ/ПУ систем свидетельствуют, что в исследованных образцах имеет место частичная совместимость ПИ и ПУ-компонентов на сегментальном уровне. Методом ТГА показано, что в температурном диапазоне 240–400 °С происходит разрушение термически лабильного ПУ-компонента, а при температуре выше 460 °С зафиксирована деструкция имидного компонента и карбонизация образца. Термической деструкцией ПУ сформирована пористая структура с порами эллипсоидной и сферической формы размером 0,4–3,3 мкм. Формирование пористой структуры в полученных образцах обеспечивает снижение значений диэлектрической проницаемости пористых ПИ по сравнению с исходным ПИ.*

**Ключевые слова:** полиимид, полиуретан, пористая структура, термодеструкция, термически лабильный компонент.

### Введение.

Интенсивное развитие науки и техники обуславливает разработку новых термостойких пористых полимерных материалов (ТППМ), преимущественно на основе полиимидов (ПИ), и их широкое применение в качестве мембран, адсорбентов, фильтров, подложек в мембранных технологиях, процессах разделения и очистки, в системах газо- и ионпереноса, в микроэлектронных технологиях и др. [1, 2]. При этом внимание ученых сосредоточено на создании ТППМ, обладающих одновременно заданными геометрией и размерами пор, и требуемым комплексом физико-химических свойств. Среди многообразия методов получения ТППМ, подробно рассмотренных в литературе [1, 3–5], выделяют ряд методов, основанных на формировании пустот в ПИ-содержащих материалах за счет термической деструкции фазово-разделенных блок-сополимеров [6], или деструкции боковых термически лабильных макроцепей в привитых сополимерах ПИ [7]. Одними из наиболее подходящих для этой цели термически лабильных полимеров являются полиуретаны (ПУ). Полиимид/полиуретановые (ПИ/ПУ) системы, в дальнейшем используемые для формирования ТППМ, получают взаимодействием реакционноспособных компонентов с образованием

блок- или привитых ПИ/ПУ сополимеров [6, 7], а также смешением ПИ и ПУ в присутствии растворителя [8–10].

Широкому применению ПИ и материалов на его основе препятствуют, главным образом, высокие значения диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ). Формирование пористой структуры позволяет снизить  $\epsilon$  ПИ за счет заполнения пустот воздухом,  $\epsilon$  которого равна 1 [5].

Таким образом, цель работы заключалась в получении пористых ПИ систем с низкой  $\epsilon$  путем имидизации реакционноспособного преполимера ПИ (полиамидокислоты (ПАК)) в присутствии линейного ПУ, а также в исследовании особенностей перераспределения химических и физических внутри- и межкомпонентных связей в процессе имидизации ПАК в присутствии ПУ.

### Экспериментальная часть.

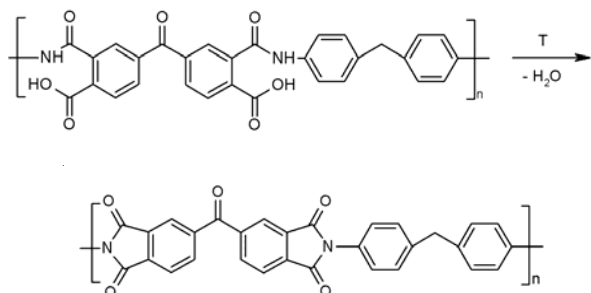
В качестве ПИ-составляющей использовали 18 %-ный раствор ПАК на основе диангирида 4,4'-карбонил-бис(1,2-бензолдикарбоновой кислоты) и 4,4'-дифенилметандиамина в *N*-метилпирролидоне (НМП), а в качестве второго компонента использовали 20 %-ный раствор в НМП линейного ПУ марки

Витур Т-261 ( $M_w \approx 4 \cdot 10^4$ ) на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и олигобутиленгликольдиацината (ОБГА) ( $M_w \approx 1000$ ). Пленки ПАК/ПУ получали методом полива из смеси растворов ПАК и ПУ (содержание ПУ варьировали в диапазоне от 10 до 40 % мас.). *In situ* имидзацию ПАК проводили согласно предварительно подобранному режиму термической обработки: 80 °С (2 ч) → 100 °С (2 ч) → 150 °С (2 ч) → 200 °С (2 ч). Для формирования ТППМ полученные на предыдущей стадии ПИ/ПУ системы выдерживали при температуре 300 °С в течение 2 ч.

ИК-спектральный анализ исходных полимеров и их смесей проводили с помощью ИК-спектрометра *Bruker Tensor 27 DTGS* с Фурье преобразованием. Исследование вязкоупругих свойств проводили с использованием динамического механического анализатора *TA Instruments DMA Q800* в диапазоне температур –70–350 °С, при скорости линейного нагрева 3 °С/мин. и частоте 10 Гц. Температуру стеклования ( $T_{cm}$ ) определяли по положению максимума на температурных зависимостях модуля потерь ( $E''(T)$ ). Термическую стабильность систем изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на оборудовании *TA Instruments TGA Q-50* при скорости линейного нагрева 20 °С/мин. в диапазоне температур 25–800 °С в атмосфере  $N_2$ . Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на комплексе *JEOL JSM 6060 LA* с ускоряющим напряжением 30 кВ. Измерение диэлектрической проницаемости образцов пористых ПИ проводили при температуре 25 °С и частоте 1 кГц с использованием диэлектрического спектрометра, реализованного на базе моста переменного тока P5083.

#### Результаты исследования и их обсуждение.

Как известно, процесс превращения ПАК в ПИ заключается во взаимодействии –COOH и –CONH– групп бензофенонового фрагмента, при котором происходит одновременное отщепление  $H_2O$  и циклизация с образованием фенилмалеимидных структурных единиц:



Данная реакция может протекать как при повышенной температуре, так и под действием химических агентов [1].

Контроль над процессом имидзации ПАК в

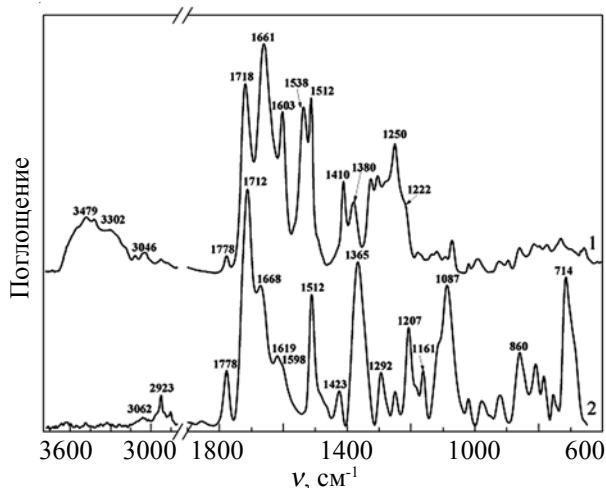


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ПАК (1) и ПИ (2)

присутствии ПУ осуществляли, используя метод ИК-спектроскопии. Основные полосы поглощения, идентифицированные на спектрах индивидуальных полимеров и их смесей, представлены на рис. 1, 2 и в таблице. Для исходной ПАК в области 3100–2900  $cm^{-1}$  наблюдается полоса  $\nu(OH)$  ассоциированных OH-групп с максимумом при 3042  $cm^{-1}$ . В области 3500–3200  $cm^{-1}$  отмечается наличие широкой комплексной полосы поглощения валентных колебаний NH, ассоциированных водородной (H-) связью  $\nu(NH)$  при 3302  $cm^{-1}$  и «свободных» NH  $\nu(NH)$  при 3479  $cm^{-1}$ . Процесс образования имидных связей фиксировали по изменению интенсивностей полос поглощения асимметричных (1778  $cm^{-1}$ ) и симметричных (1712  $cm^{-1}$ ) валентных колебаний  $\nu(C=O)$ , а также деформационных колебаний имидного цикла при 1365 и 714  $cm^{-1}$ . При термической обработке ПАК отмеченные полосы имидного цикла отчетливо проявляют-

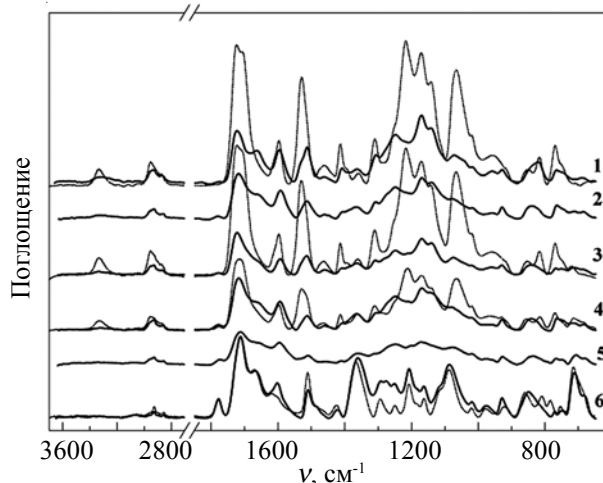


Рис. 2. ИК-спектры индивидуальных ПУ (1), ПИ (6), и ПИ/ПУ смесей с содержанием компонентов: 90/10 (5); 80/20 (4); 70/30 (3) и 60/40 % мас. (2), подвергнутых термообработке при  $T=300$  °С в течение 2 ч. Пунктирными линиями на рисунке представлены исходные образцы соответствующих составов

Таблица. ИК спектральный анализ ПАК, ПИ, ПУ и ПИ/ПУ систем

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>				Отнесение полос поглощения
ПАК	ПИ	ПУ	ПИ/ПУ	
3480	-	3334	3336–3333	$\nu$ (NH)
3100–2900	3062	-	-	$\nu$ (OH)
1778	1778	-	1778–1777	$\nu$ (C=O) имид
1718	1712	1726	1720–1713	$\nu$ (C=O)
1661	1668	1708	1708–1678	$\nu$ (C=O) амид-I
1538	-	1528	1529	$\delta$ (NH) амид-II
1512	1512	1462	1512–1462	$\nu$ (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
1410	1423	1412	1416–1412	$\nu$ (CH <sub>2</sub> ) в фрагменте диамина
1380	1365	1365	1360–1365	$\nu$ (C–N–C) имид, $\nu$ (C–N)
-	1308	1308	1310–1308	$\nu$ (C–N)
1292	1292	-	1293 (ПИ/ПУ=90/10)	$\nu$ (C–N)
1222	1207	1219	1219–1208	$\nu$ (C=O) сложных эфиров
1250	1252	1252	1252	$\nu$ (C=O) сложных эфиров
1172	1161	1169	1175–1171	$\nu$ (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) или $\nu$ (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )
1020	1016	-	1021	$\nu$ (CH) в бензольных кольцах в фрагменте диамина
-	-	* перекрыта полосой высокой интенсивности 1064	1072–1076	$\nu$ (CH) в бензольных кольцах в фрагменте 4,4'-дифенилметандиизоцианата
-	-	1065	1063–1064	$\nu$ (C–O)
870	870	820	858–854	$\delta$ (C–H)
782	782	768	777–768	$\delta$ (C–C)
-	714	-	714–713	$\nu$ (C–N–C) структуры пятичленного имидного цикла

ся на ИК-спектре, а интенсивность полос, характеризующих –COOH и –CONH-группы ПАК, уменьшается до практически полного исчезновения, что свидетельствует о завершении процесса имидизации ПАК и образовании ПИ. Также следует отметить появление на спектре ПИ полосы поглощения при 714 см<sup>-1</sup>, характерной для структурных колебаний пятичленного имидного цикла, и отсутствующей на спектре ПАК.

Таким образом, выбранные условия обеспечивают завершение процесса имидизации ПАК и расходование реакционноспособных функциональных групп, способных инициировать протекание побочных реакций и влиять на стабильность структуры и свойств конечных систем.

Анализ спектра ПУ свидетельствует о том, что в полимере C=O уретановых групп связаны Н-связями ( $\nu$ (C=O)  $\approx$  1708 и 1726 см<sup>-1</sup>), причем уретановые группы образуют небольшие по размеру самоассоциаты, количество ассоциированных групп было оценено по индексу Н-связей [11]. Также видно, что практически все N–H-группы принимают участие в формировании Н-связей ( $\nu$ (NH)  $\approx$  3334 см<sup>-1</sup>). Необходимо отметить, что отсутствие на спектрах смесей полос поглощения свободных  $\nu$ (NH)-групп может быть обусловлено дефицитом NH-групп (или дефицитом протона) по сравнению с количеством протоноакцепторных C=O-групп. В результате *in situ* имидизации ПИ происходит разрушение существующей сетки Н-связей ПУ и

образование новой межкомпонентной сетки водородных связей, о чем свидетельствует характерный сдвиг полос поглощения  $\nu_{\text{асс}}(\text{NH})$ ,  $\nu_{\text{асс}}(\text{C=O})$  и  $\nu_{\text{своб}}(\text{C=O})$  по сравнению с исходным ПУ. Сохранение в системах ПИ/ПУ указанных полос связано с неполной имидизацией ПИ в присутствии ПУ, возможно из-за возникших кинетических затруднений.

Согласно данным [12, 13], термодеструкция ПУ происходит в интервале температур 200–400 °С, поэтому для получения пористых систем термоокислительную деструкцию ПУ-компонента проводили при температуре 300 °С в течение 2 ч. Выбранные условия обеспечивают высокую степень деструкции ПУ, которая связана с разрушением термолабильных олигомерных фрагментов ПУ-компонента. Так, наблюдается снижение интенсивностей полос  $\nu$ (NH) при 3335 см<sup>-1</sup>,  $\nu$ (C=O) при 1726 см<sup>-1</sup> и  $\delta$ (NH) при 1529 см<sup>-1</sup>, а также исчезновение полосы  $\nu$ (C–O) сегментов ОБГА при 1067 см<sup>-1</sup> в результате деструкции уретановых фрагментов. При термической обработке ПИ также происходят характерные изменения. В частности, наблюдается повышение интенсивности полос поглощения с максимумами при 714, 1292 и 1365 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о протекании процесса постимидизации. Необходимо отметить, что наряду с указанным выше процессом циклодегидратации (имидизации) в условиях эксперимента происходит разрыв СО–NH связей ПИ, приводящий к структурным изменениям в

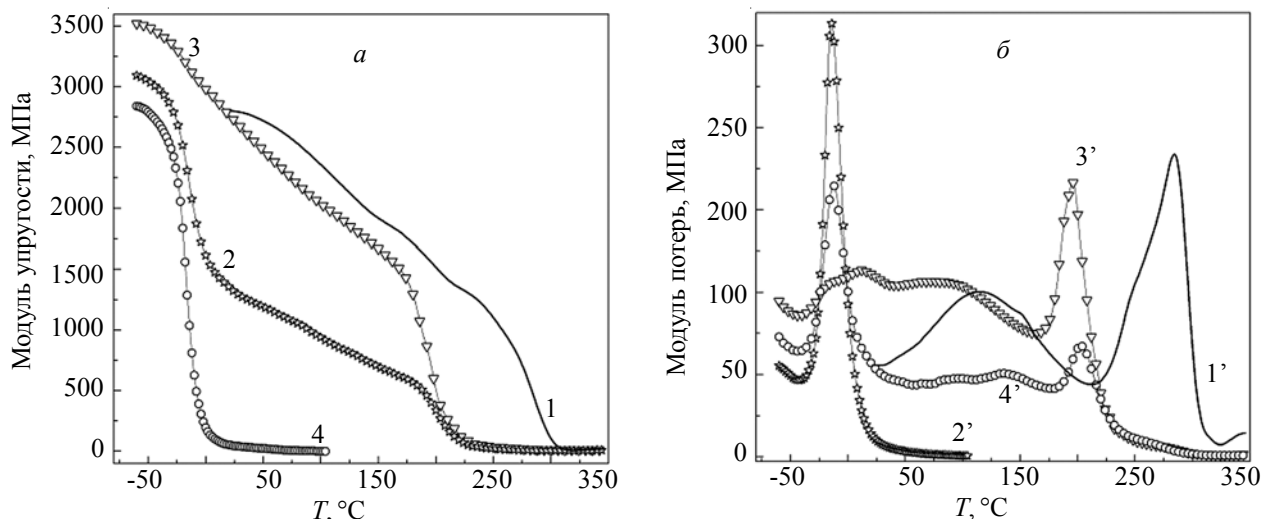
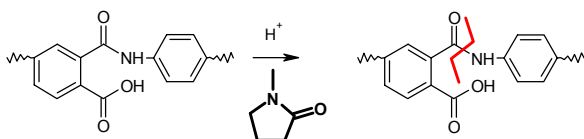


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости (а) и модуля потерь (б) для индивидуальных ПИ (1, 1'), ПУ (2, 2') и ПИ/ПУ систем с содержанием ПУ: 10 (3, 3') и 40 % мас. (4, 4')

макроцепях ПИ:



Прямым доказательством данной побочной реакции является падение интенсивности полосы при 1778 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентным колебаниям С=О-связей в пятичленных циклах после нагрева при температуре 300 °С и обнаружение в термообработанных ПИ стабильных N радикалов в больших концентрациях. Описанные выше явления наблюдаются как в индивидуальном ПИ, так и в ПИ/ПУ смесях. Таким образом, проведенные ИК-спектральные исследования свидетельствуют о неполной имидизации ПАК в присутствии ПУ, тогда как имидизация индивидуальной ПАК проходит практически полностью.

Для изучения влияния *in situ* имидизации ПИ на процесс формирования смешанных ПИ/ПУ микрофаз в зависимости от соотношения компонентов был использован метод ДМА (рис. 3а, б). Интенсивный пик релаксации на кривой  $E''(T)$  исходного ПУ и перегиб на кривой  $E'(T)$  при -14,3 °С соответствуют  $\alpha$ -релаксации и связаны с «размораживанием» кооперативной подвижности кинетических сегментов макромолекул полимера. При введении от 10 до 40 % мас. ПУ в ПИ наблюдается рост значений  $T_{cm}$  ПУ-компонента в исследуемых системах, что объясняется затруднением подвижности кинетических сегментов макромолекул ПУ. Наблюдаемое существенное и неаддитивное снижение интенсивности  $\alpha$ -перехода ПУ-компонента в ПИ/ПУ, по сравнению с индивидуальным ПУ, обусловлено, очевидно, переходом определенной доли ПУ в смешанную ПИ/ПУ микрофазу.

На кривой  $E''(T)$  исходного ПИ наблюдается пик

$\alpha$ -релаксации при  $T \sim 283$  °С, температура которого соответствует  $T_{cm}$  ПИ. Температурный пик  $\beta$ -релаксации расположен в области 115 °С. Введение ПУ в ПИ приводит к сужению и сдвигу в низкотемпературную область пика  $\beta$ -релаксации, отвечающего за локальное движение «шарнирных групп» в остатке диамина [14]. Из представленных данных следует, что введение 10 и 40 % мас. ПУ приводит к снижению  $T_{cm}$  ПИ-компонента до 195 и 203 °С соответственно. Значительный сдвиг  $T_{cm}$  ПИ-компонента в ПИ/ПУ, по сравнению с индивидуальным ПИ, объясняется двумя факторами: частичным смешением сегментов ПУ и ПИ (за счет образования смешанных ПИ/ПУ микрофаз с различным соотношением компонентов), а также наличием в ПИ-компоненте фрагментов ПАК, не подвергшейся имидизации, что ранее было подтверждено данными ИК-спектроскопии. Из приведенных ДМА данных следует, что ПИ/ПУ системы обладают значительным уровнем гетерогенности. Отмеченное выше понижение  $T_{cm}$  компонентов и изменения в характере зависимостей  $E' = f(T)$  и  $E'' = f(T)$ , свидетельствуют о затруднении подвижности кинетических сегментов ПИ-компонента за счет влияния ПУ на процессы его релаксации. Поскольку взаимное влияние компонентов систем на релаксационные процессы друг друга возможно только при условии формирования смешанных микрофаз, где реализуется взаимодействие сегментов макроцепей полимеров за счет водородных связей, то результаты анализа вязкоупругих свойств ПИ/ПУ смесей позволяют предположить, что в исследованных системах имеет место частичная совместимость ПИ и ПУ-компонентов на сегментальном уровне.

Поскольку процесс образования пор в образцах ПИ/ПУ систем непосредственно связан с термической деструкцией ПУ полимера систем, ключевым методом, позволяющим получить данные о закономер-



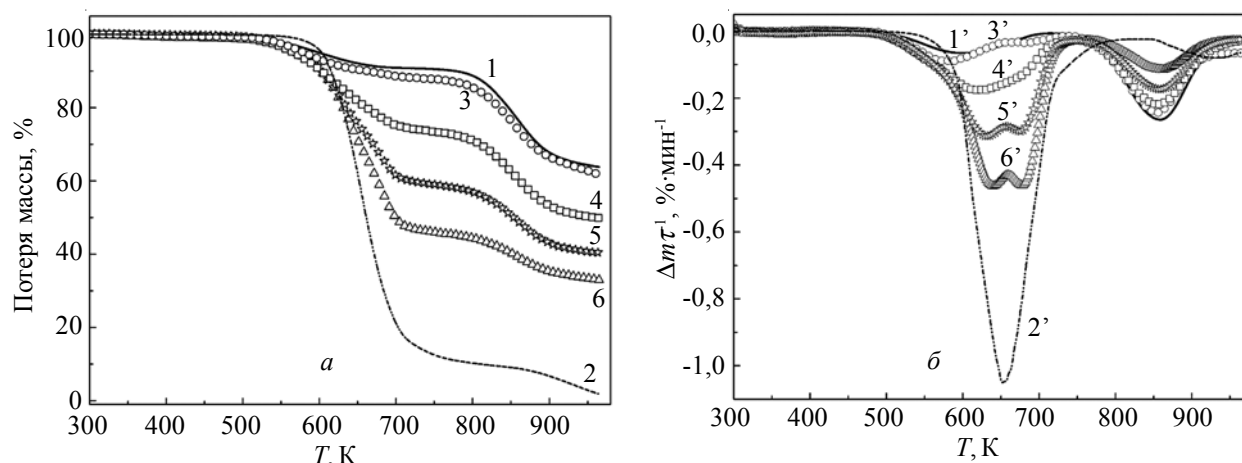


Рис. 4. Кривые термогравиметрии (а) и дифференциальной термогравиметрии (б) индивидуальных ПИ (1, 1'), ПУ (2, 2') и ПИ/ПУ с содержанием ПУ: 10 (3, 3'); 20 (4, 4'); 30 (5, 5') и 40 % мас. (6, 6')

ностях формирования пористой структуры, является метод ТГА. При анализе данных ТГА (рис. 4а, б) было установлено, что потеря массы в температурном диапазоне 240–390 °С связана с деструкцией термически лабильного ПУ-компонента, что приводит к формированию пор, тогда как выше температуры 460 °С происходит деструкция ПИ и карбонизация образца [15, 16]. Необходимо отметить, что закономерности деструкции ПУ и ПИ при повышенной температуре с идентификацией продуктов разложения были детально изучены ранее [16], что позволило сделать определенные выводы относительно механизма деструкции полученных образцов. Разложение ПУ, как видно из ТГ кривых, проходит в 1 стадию с  $T_{\text{макс}} = 384$  °С, которая соответствует разрушению уретановых связей, при этом продукт деструкции изоцианатного фрагмента удаляется из образца, а ОБГА фрагмент подвергается дальнейшему глубокому разложению. Однако, при более детальном рассмотрении, пик на ДТГ кривой является результатом суперпозиции нескольких пиков и имеет несимметричную форму со слабо различимыми максимумами при температуре 340 и 418 °С, отвечающими температурам разрыва цепи по сложноэфирным и уретановым группам соответственно. Масса

коксового остатка при разложении ПУ составляет очень незначительную величину ~2 % мас., что объясняется практически полным разложением ПУ на летучие продукты ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{RCN}$  и др.).

Согласно данным литературы [15, 16], деструкция ПИ является двустадийным процессом: первая стадия наблюдается в интервале температур 400–450 °С, когда происходит распад ациклических фрагментов (в большинстве случаев это гидролитический распад амидных связей), при более высоких температурах (550–600 °С) начинается термический распад гетероциклических структур и, одновременно, деструкция мостиковых групп ( $-\text{CH}_2-$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ), связывающих фенольные циклы ангидридной и аминной составляющих друг с другом. Из представленных данных видно, что 1-я стадия разложения ПИ, при которой происходит деструкция ациклических звеньев, а также ПИ/ПУ систем, для которых в температурном диапазоне 200–380 °С происходит наложение процессов деструкции сложноэфирных/уретановых групп ПУ и разложение ациклических звеньев ПИ, характеризуется достаточно низкими температурами начала и максимальной скорости деструкции ( $T_{\text{д1нач}}$  и  $T_{\text{д1макс}}$ ) ПИ и ПИ/ПУ, что, по-видимому, связано с возможным

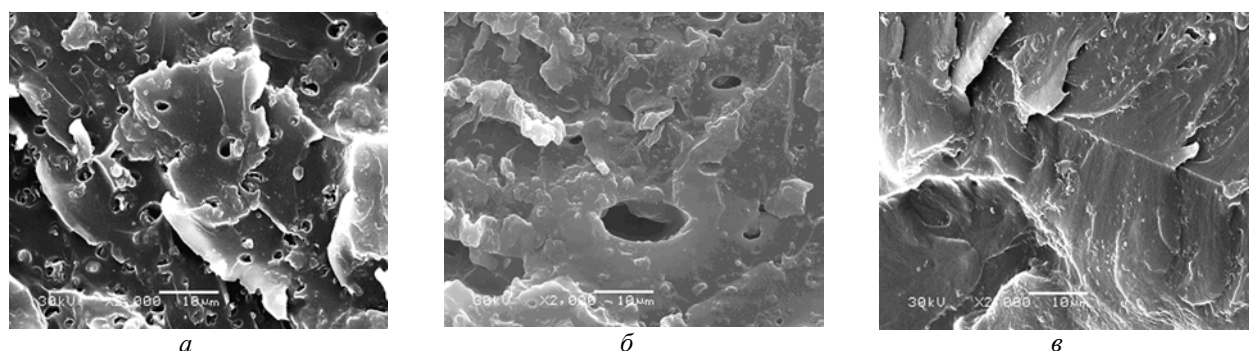


Рис. 5. СЭМ фотографии пористых ПИ/ПУ образцов с содержанием компонентов: 90/10 (а), 70/30 (б) и 60/40 % мас. (в)

протеканием побочных реакций. При этом может происходить сшивка и деструкция ПИ, приводящая к образованию низкомолекулярных фрагментов и разветвленных макромолекул. Для предотвращения побочных реакций, связанных с присутствием остаточных количеств растворителя и непрореагировавших функциональных групп ПАК (по данным ИК-спектроскопии максимальная степень конверсии ПАК в ПИ достигается после ее дополнительной термообработки), требуется длительный прогрев ПИ при температурах  $\geq 300$  °С, что для ПИ/ПУ или аналогичных систем не представляется возможным из-за высокой степени деструкции ПУ компонента.

Исходя из полученных данных видно, что ПИ характеризуется более высокой стойкостью к термической деструкции по сравнению с ПИ/ПУ системами, поскольку для него характерны более высокие значения температур максимума деструкции основной стадии разложения, низкая величина потери массы, минимальное количество коксового остатка, что, видимо, связано с более контролируемым процессом синтеза ПИ (имидизации ПАК) и меньшим вкладом побочных реакций. Изменение массы коксового остатка происходит не аддитивно, так для смеси ПИ/ПУ = 90/10 % мас. наблюдается превышение теоретического значения на 4,3 %, для остальных систем экспериментальные значения меньше аддитивных, причем разница между экспериментальными и теоретическими значениями увеличивается с ростом доли ПУ.

Пористая структура образцов, полученных частичной термической деструкцией ПУ-компонента, была исследована методом СЭМ (рис. 5). Для всех изученных систем ПИ/ПУ характерна пористая структура, зависящая от состава исходной композиции. Большинство пор имеют эллипсоидную и сферическую форму, диаметр пор изменяется в пределах 0,4–3,3 мкм (присутствуют единичные поры с размером более 5,0 мкм). Для образца с исходным содержанием 40 % мас. ПУ наблюдается наличие единичных пор, что может

быть связано с разрушением пор, образующихся в процессе термической деструкции за счет значительной усадки материала ( $\approx 20$  %). Пористая структура полученных пористых ПИ систем обеспечивает снижение значений диэлектрической проницаемости ПИ с 3,4 (непористый ПИ) до 2,7 (пористый ПИ, полученный из ПИ/ПУ=90/10 % мас.).

#### Выводы.

Таким образом, при исследовании ПИ/ПУ систем установлено, что наличие ПУ приводит к формированию сетки межкомпонентных водородных связей между функциональными группами макроцепей ПУ и ПАК, что препятствует завершению процесса имидизации ПАК. Результаты ДМА анализа ПИ/ПУ композитов свидетельствуют, что в исследованных образцах имеет место частичная совместимость ПИ и ПУ-компонентов на сегментальном уровне. Отмеченные сдвиги пиков  $\alpha$ -релаксации ПУ- и ПИ-компонентов, по сравнению с индивидуальными ПУ и ПИ, объясняются образованием смешанных ПИ/ПУ микрофаз с различным соотношением ПИ и ПУ. При термической деструкции ПУ, входящего в состав ПИ/ПУ систем (содержание ПУ варьировалось от 10 до 40 % мас.) получены пористые ПИ-содержащие материалы, причем максимальная пористость наблюдается для образца с содержанием 10 % мас. ПУ. Данный образец характеризуется величиной диэлектрической проницаемости, равной 2,7, что существенно ниже, чем для индивидуального ПИ.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра Коллективного Пользования научными Приборами НАН Украины «Теплофизические исследования и анализ» в Институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины за проведение исследований методами ДМА и ТГА.*

*Соавтор Слисенко О.В. выражает благодарность д.х.н., проф. Файнлейбу А.М. и к.х.н. Григорьевой О.П. за помощь в организации исследований.*

## Литература

1. *Takekoshi T.* Polyimides: Fundamentals and Applications. - 1996. - P. 7-48.
2. *Russel T.P.* Encyclopedia of materials: Science and technology. - 2001. - P. 692-695.
3. *Hoki T., Matsuki Y., Kim D.W., Kang Y., Jin M.Y., Seok S., Won J.C., Lee C., Yi J., Kim J., Kang J., Shin J.S.* // J. App.Polym.Sci. - 2004. - **93**, N4. - P. 1711-1718.
4. *Normatov J., Silverstein M.S.* // Polymer. -2007. - **48**. - P. 6648-6655.
5. *Hedrick J.L., Russell T.P., Labadie J., Lucas M., Swanson S.* // Polymer. - 1995. - **36**, N14. -P. 2685-2697.
6. *Hedrick J.L., Hawker C.J., DiPietro R., Jerome R., Charlier Y.* // Polymer. - 1995. - **36**, N23. -P. 4855-4866.
7. *Fu G.D., Zong B.Y., Kang E.T., Neoh K.G., Lin C.C., Liaw D.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. - 2004. - **43**, N21. - P. 6723-6730.
8. *Inagaki M., Morishita T., Kuno A., Kito T., Hirano M., Suwa T., Kusakawa K.* // Carbon. - 2004. - **42**. - P. 497-502.
9. *Liu J., Jiang L., Zhan J., Wu D., Jin R.* // Frontiers of Chem. in China. - 2007. - **2**, N1. - P. 13-16.
10. *Benson R.S., Lee M.W., Grummitt D.W.* // Nanostructured Materials. - 1995. - **6**, N 1-4. - P. 83-91.
11. *Van Krevelen D.W., Hofsteyzer P.J.* Properties of polymers. Their estimation and correlation with chemical structure. - N.Y.: Elsevier, 1976. - 620 p.
12. *Tsai M.H., Huang S.L., Liu S.J., Chen C.J., Chen P.J., Chen S.H.* // Desalination. - 2008. - **233**. - P. 191-200.
13. *Takeichi T., Arimatsu K.* // J. Photopolymer Sci. & Techn. - 2001. - **14**, N1. - P. 67-72.
14. *Bas, C., Tamagna, C., Pascal, T., Alberola, N.D.* //

Polymer Eng. & Sci. - 2003. - 43, N2. - P. 344-355.

15. Takeichi T., Yamazaki Y., M. Zuo, Ito A, Matsumoto A, Inagaki M. // Carbon. - 2001. - 39. - P.257-265.

16. Krishnan P.S.G., Cheng C.Z., Cheng Y.S., Cheng, J.W.C.

// Macromol. Mater. & Eng.-2003. - 288, N9. - P. 730-736.

Поступила в редакцию 31 октября 2013 г.

## Дослідження закономірностей формування пористих поліімідів деструкцією термічно лабільного компонента в системах типу поліімід/поліуретан

*О.В. Слісенко, Л.М. Сергеева, О.О. Бровко*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Отримано поліімід-поліуретанові полімерні системи (ПІ/ПУ) за рахунок імідизації поліамідокислоти (ПАК) за наявності лінійного ПУ. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що наявність ПУ приводить до формування сітки міжкомпонентних водневих зв'язків між функціональними групами ПУ і ПАК, що перешкоджає завершенню процесу імідизації ПАК. Результати ДМА ПІ/ПУ систем свідчать про те, що в досліджених зразках спостерігається часткова сумісність ПІ і ПУ-компонентів на сегментальному рівні. Методом ТГА показано, що в температурному діапазоні 240–400 °С відбувається руйнування термічно лабільного ПУ-компонента, а за температури вище 460 °С зафіксована деструкція імідного компонента і карбонізація зразка. Термічною деструкцією ПУ сформована пориста структура з порами еліпсоїдної і сферичної форми розміром 0,4–3,3 мкм. Формування пористої структури в отриманих зразках дає змогу знизити значення діелектричної проникності пористих ПІ у порівнянні з вихідним ПІ.*

**Ключові слова:** поліімід, поліуретан, термодеструкція, пористі матеріали.

## Studying a formation of porous polyimides via destruction of thermally labile component in polyimide/polyurethane systems

*О.В. Slisenko, L.M. Sergeeva, O.O. Brovko*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*Polyimide-polyurethane (PI/PU) polymeric systems have been synthesized by imidization of polyamic acid (PAmA) in a presence of linear PU. FTIR studies have shown a formation of the intercomponent hydrogen bonds network between functional groups of PU and PAmA that partially suppress the imidization process in PAmA. Partial compatibility of PI and PU components at a segmental level in the obtained PI/PU compositions was found from the results of DMA measurements. TGA results are allowed to identify a partial destruction of thermally labile PU constituent in the temperature range of 240–400 °C, whereas at the temperatures above 460 °C a thermal destruction of PI and full carbonization of the composite samples were observed. Porous polymeric materials have been prepared via thermal destruction of PU component at appropriate temperature conditions. The obtained pores are spherical and ellipsoidal in shape and 0,4–3,3 mm in size. Porous structure of the composites provides reducing dielectric permeability of the materials in comparison with neat PI.*

**Key words:** polyimide, polyurethane, thermal destruction, porous materials.