

Научная статья

УДК 678.012:543.544.15:620.187.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-67-84

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА ПРИ ТЕРМООКСИДТЕЛЬНОЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В СРЕДЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДАМИ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МИКРОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

С.А. Пономаренко¹, С.Л. Лонский¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. *Оценена устойчивость образца термопластичного полиуретана при высокотемпературной обработке. Дегградация материала при термоокислительной обработке на воздухе при температуре 200 °С хорошо объясняется возможным присутствием остаточных количеств 1,4-бутандиола и его участием в происходящих процессах. Для количественной обработки данных предложена модель, подходящая для описания кинетики разложения полимера при его термохимической обработке при температуре 150 °С ($R^2 = 0,9982$), оценка возможности ее применения при более высокой температуре обработки 180 °С требует получения дополнительных данных.*

Ключевые слова: *термопластичный полиуретан, молекулярно-массовое распределение, среднечисловая молекулярная масса, микроструктурные исследования, микрофазовая структура, термоокислительная обработка, термохимическая обработка, длительное воздействие, разрушающие факторы, кинетическая модель разложения полимера*

Для цитирования: Пономаренко С.А., Лонский С.Л. Исследование стойкости термопластичного полиуретана при термоокислительной и термохимической обработке в среде диэтиленгликоля методами гель-проникающей хроматографии и микроструктурного анализа // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 67–84. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-67-84.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE RESISTANCE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE DURING THERMOOXIDATIVE AND THERMOCHEMICAL TREATMENT WITH DIETHYLENE GLYCOLE BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY AND MICROSTRUCTURAL ANALYSIS

S.A. Ponomarenko¹, S.L. Lonskii¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. *The stability of thermoplastic polyurethane samples during high temperature processing has been evaluated. Material degradation during thermooxidative processing in air at 200 °C is well explained by the possible presence of residual amounts of 1,4-butanediol and its participation in the processes taking place. For quantitative data processing, a model was proposed that is suitable to describe the kinetics of polymer degradation during its thermochemical processing at 150 °C ($R^2 = 0,9982$); to assess its suitability at a higher processing temperature of 180 °C, more data is required.*

Keywords: *thermoplastic polyurethane, molecular mass distribution, number-average molecular mass, microstructural studies, microphase structure, long-time processing, thermooxidative treatment, thermochemical treatment, degradation factors, polymer degradation kinetic model*

For citation: Ponomarenko S.A., Lonskii S.L. Investigation of the resistance of thermoplastic polyurethane during thermooxidative and thermochemical treatment with diethylene glycole by gel permeation chromatography and microstructural analysis. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 67–84. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-67-84.

Введение

Полиуретаны являются одними из наиболее крупнотоннажных синтетических полимеров, по объемам производства значительно уступая только полиэтилену, полипропилену и поливинилхлориду [1, 2]. Такое широкое применение во многом обусловлено набором их ценных технических и эксплуатационных характеристик, а также возможностями широкого регулирования и совмещения с полимерной основой многих других типов коммерчески доступных материалов. Помимо прямого использования, на основе полиуретанов можно получить практически все технически ценные полимерные материалы, широко используемые во многих отраслях промышленности, в том числе в авиационной, – каучуки и резины, синтетические волокна, клеи и лакокрасочные покрытия, герметики, заливочные компаунды и др. [3–5].

При этом разработка многих новых материалов, в особенности предназначенных для применения в специальных условиях, часто требует проведения большого количества фундаментальных и прикладных исследований [6–8]. Помимо общеприкладного назначения, полиуретаны и материалы на их основе часто используют в специальных условиях – например, при воздействии высоких физико-механических нагрузок и/или потенциально агрессивных сред.

Одним из типичных недостатков полиуретанов является их относительно низкая термостойкость – рабочий диапазон большинства материалов находится в температурном интервале от –60 до +80 °C [9–11]. Поэтому исследование влияния разрушающих факторов (в частности, химической среды и нагревания) является важным и может позволить лучше понять механизмы их разрушения и помочь при создании материалов с более высокими характеристиками [12, 13].

К одному из интересных и перспективных типов полиуретанов, хорошо сочетающему свойства полиуретанов и эластомеров, можно отнести термопластичный полиуретан (ТПУ). Использование простых или сложных эфиров в качестве исходных компонентов позволяет придать структуре полимера дополнительную гибкость и получить материалы, обладающие свойствами резин и эластомеров. Следует отметить, что для обеспечения сшитой структуры в исходные рецептуры при производстве ТПУ часто добавляют небольшие количества компонентов с функциональностью не менее 3 (обычно спиртов).

Вместе с тем в настоящее время в открытой печати работы по исследованию влияния разрушающих факторов на химический состав, структуру и эксплуатационные характеристики полиуретанов представлены незначительно, поэтому исследование процессов их разрушения (в особенности материалов гибридного состава – например, ТПУ) представляется актуальной задачей, позволяющей лучше оценить и в перспективе расширить возможности их применения.

При отсутствии значительных нагрузок разрушение материалов при их эксплуатации обычно происходит постепенно, поэтому исследование влияния разрушающих факторов целесообразно проводить в «мягких» условиях. Это позволяет замедлить процессы разрушения полимерной основы образцов и образование нерастворимых фракций, что может помочь для получения более точной интерпретации результатов

исследований [14–18]. При этом «мягкие» условия деградации материалов могут также сопровождаться более простыми механизмами их разрушения, близкими к эксплуатационным (с точки зрения химии происходящих процессов), и помочь при оценке их эксплуатационной устойчивости. Вместе с тем выбранные условия должны также обеспечивать приемлемую скорость разрушения материала для обеспечения сходимости данных и разумных сроков выполнения исследований.

Присутствие мягких сегментов с высокой гибкостью позволяет предполагать, что при «мягких» условиях деградации изменения структуры поверхности ТПУ будут сглаживаться и становиться менее заметными (в особенности на начальном этапе), а изменения химического состава, в частности его молекулярно-массовых характеристик, при этом представляются более значительными. Поэтому для проведения исследования образцов использовали метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ), а метод микроструктурного анализа (сканирующей электронной микроскопии – СЭМ) – для исследования образцов после максимальной продолжительности экспозиции (по сравнению с исходным образцом) [19–21].

Таким образом, цель данной работы – изучение стойкости ТПУ (на примере образца на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, сложного эфира и 1,4-бутандиола) при его термоокислительной (на воздухе) и термохимической обработке (в среде диэтиленгликоля) путем исследования изменений его молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры поверхности методами ГПХ и СЭМ.

Микроструктурные исследования влияния разрушающих факторов основаны на предложенной ранее гипотезе строения полимеров [19, 22–25], согласно которой полимеры образованы изотропной легко деформируемой дисперсионной средой, «наполненной» частицами микродисперсной фазы, что для ТПУ, характеризующихся блочной структурой, приобретает дополнительную актуальность.

Следует отметить, что обычно микроструктура полимеров, формирующаяся на стадиях синтеза и переработки, в результате молекулярно-массового расслоения образует непрерывную молекулярно-дисперсную среду, в которой распределены коллоидные частицы дисперсной фазы. Дисперсные частицы и их агрегаты микрофазовой структуры сравнительно легко деформируются под действием механических напряжений, а также повышенной температуры [7, 19, 22–25].

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [8, 12–14].

Материалы и методы

Материалы и условия эксперимента

Для проведения исследований использовали коммерчески доступный образец ТПУ на основе сложного эфира. По информации от производителя, для его производства использовали типичные компоненты: 4,4'-дифенилметандиизоцианат и 1,4-бутандиол, сложный эфир был получен на основе 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты; материал также характеризуется сшитым характером полимерной матрицы [26–30].

С точки зрения функционально-группового состава, для образцов на основе сложных эфиров важной является их меньшая стойкость к гидролизу (по сравнению с ТПУ на основе простых полиэфиров), поэтому для проведения исследований целесообразно выбрать более «мягкие» условия деградации материала. Некоторым преимуществом может стать возможное участие в процессах разложения только одного типа функциональных групп.

Термохимическую обработку (ТХО) образцов ТПУ проводили при температурах 150 (в течение 1–3 ч) и 180 °С (в течение 1–2 ч) с использованием диэтиленгликоля

в качестве активного реагента. Выбор этих условий обусловлен частым применением гликолей для проведения гликолиза полиуретанов, высокой температурой кипения диэтиленгликоля и его коммерческой доступностью [13].

Термохимическую обработку образцов проводили в открытых виалах на воздухе при значительном избытке реагента (>10:1) для нивелирования его потерь при улетучивании и поддержания высокой скорости процесса гликолиза, а также с целью упрощения математической обработки полученных данных. После завершения термообработки проводили экспресс-отмывку образцов от избытка реагента абсолютным этанолом, после чего для удаления этанола их оставляли на воздухе в течение 5 мин. Эти операции проводили для предотвращения возможной перегрузки хроматографической системы избытком реагента при проведении исследований.

Образцы исходного ТПУ визуально представляли собой куски материала прямоугольной формы с размерами $\sim(2 \times 2 \times 1)$ мм. После обработки диэтиленгликолем при температуре 150 °С в течение 1–3 ч форма образцов становилась более округлой, с увеличением их массы (например, увеличение массы для образца после ТХО (в среде диэтиленгликоля) в течение 3 ч составило $\sim(+92\%)$), что, по-видимому, свидетельствует об их частичном набухании и возможном растворении. При этом следует отметить, что после проведения ТХО образцов в течение 1–2 ч при 180 °С их растворение в диоксане было неполным, что предположительно свидетельствует о сшивке полимерной матрицы образцов.

Термохимическая обработка образцов диэтиленгликолем при температуре 180 °С протекала значительно более интенсивно – уже после 20 мин большая часть реакционной смеси представляла собой густую суспензию с небольшими количествами не растворившихся образцов, при этом ~ 1 ч обработки для их полного «растворения» оказалось вполне достаточно. Для предотвращения больших потерь целевого продукта отмывку образцов от избытка реагента для этой серии образцов не проводили.

Термическое разложение образцов ТПУ проводили при температуре 200 °С на воздухе. Выбор температуры обусловлен относительно низкой термостабильностью образцов ТПУ из-за присутствующих в их структуре блоков алифатической природы, а также шитым характером полимерной матрицы и предпочтительностью применения «мягких» условий деградации [12].

Выбор более высоких температур при проведении обоих видов термообработки образца, по сравнению с максимально допустимой рабочей температурой при его длительной эксплуатации ($T_{\max} = 80$ °С), обусловлен необходимостью обеспечения его заметной деградации с приемлемой скоростью для последующей оценки влияния исследуемых разрушающих факторов на состояние полимерной матрицы образца.

Методом СЭМ проводили оценку изменений микроструктуры образцов (по сравнению с микроструктурой исходного образца) под влиянием исследуемых факторов на примере образцов ТПУ после термоокислительной деструкции на воздухе при температуре 200 °С в течение ~ 3 ч 45 мин и после ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С в течение ~ 3 ч. Микроструктуру поверхности образца ТПУ после ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 180 °С в течение ~ 2 ч не исследовали из-за его «растворения» в избытке реагента.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Методы исследований

Выбор метода ГПХ в качестве основного для исследования влияния разрушающих факторов обусловлен визуальной растворимостью образца ТПУ в некоторых органических растворителях (например, в тетрагидрофуране и диоксане), его высокой молекулярной массой и ее предполагаемым заметным изменением при выбранных условиях разложения [14–18]. Не менее важными также являются отсутствие или незначительное

содержание в составе большинства ТПУ различных добавок, что позволяет практически пренебречь отличиями в химической природе отдельных компонентов (т. е. пренебречь, например, отличиями в чувствительности их детектирования и во влиянии их содержания на общие характеристики матрицы образца), и фундаментальный характер рассчитываемых при этом молекулярно-массовых характеристик.

Для проведения исследований использовали систему последовательно соединенных хроматографических колонок для ГПХ с общим диапазоном определяемых молекулярных масс 100 Да–600 кДа. Анализ образцов проводили после их растворения (экстрагирования) в подвижной фазе (диоксане) при температуре 60 °С в течение 1 ч при периодическом взбалтывании, после чего их фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм.

Для регистрации хроматограмм применяли рефрактометрическое детектирование, в качестве эталонных образцов использовали полистирольные стандарты молекулярной массы. Для коррекции времени выхода полимерных фракций исследуемых образцов в качестве внутреннего стандарта применяли антрацен, для регистрации положения его хроматографического пика использовали ультрафиолетовое детектирование при длине волны $\lambda = 360$ нм.

Разметку пиков высокомолекулярной фракции на хроматограммах образцов осуществляли путем опускания перпендикуляра на базовую линию в положениях, одинаково удаленных от положений их (пиков) максимумов в более низкомолекулярную область: при термоокислительной обработке и ТХО при температуре 150 °С – на 4,3 мин, при ТХО при температуре 180 °С – на 3,0 мин. Выбор этих значений обусловлен значительным перекрыванием пиков целевой полимерной фракции и низкомолекулярных компонентов при вышеуказанных положениях их разметки.

Для проведения микроструктурных исследований образцы ТПУ ополаскивали в дистиллированной воде и продували сжатым воздухом. Далее образцы приклеивали с помощью токопроводящего скотча на основе углерода к держателям образцов. Для выявления тонкой структуры материала, поверхности образцов полиуретана подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке. Для снятия электрических зарядов и исключения возможных термических повреждений от воздействия пучка электронов при исследовании микроструктуры в сканирующем электронном микроскопе, поверхность образцов металлизировали в вакуумной установке магнетронного напыления.

Для изучения изменений в микроструктуре материала ТПУ в исходном состоянии и после ТХО (в среде диэтиленгликоля) использовали сканирующий электронный микроскоп в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от $\times 2000$ до $\times 20000$.

В процессе исследования выявлено, что агрегаты микродисперсных частиц ТПУ имеют неправильную форму, поэтому для более корректного определения их размеров использовали средний диаметр Фере.

Результаты и обсуждение

Оценка стойкости образца термопластичного полиуретана к термоокислительной деструкции

Визуальный осмотр поверхности исходной полиуретановой пленки не выявил в материале дефектов в виде включений и изменения цвета.

На рис. 1 приведены молекулярно-массовое распределение (ММР) и удельные общие площади пиков полимерной фракции (нормированные на одинаковые количества анализируемых образцов) для образцов исходного ТПУ и образцов после проведения термоокислительной обработки на воздухе при температуре 200 °С. Сопоставление

данных по удельным площадям пиков полимерной фракции образцов ТПУ, нормированным на одинаковые количества анализируемых образцов, позволяет в первом приближении оценить потерю массы образцов при проведении их термоокислительной обработки (при условии незначительных изменений химической природы полимерной фракции образцов и ее полной растворимости, с целью обеспечения близких значений показателя чувствительности рефрактометрического детектирования). Так, значения показателей удельных площадей пиков полимерной фракции для исходного образца и образцов после 1, 2 и 3 ч термоокислительной обработки составили 100,0; 92,5; 93,1 и 83,2 % соответственно. Необходимо отметить, что из-за высокой адгезии образцы после проведения термообработки в течение 2 и 3 ч не удалось полностью отделить от дна виал, поэтому соответствующие значения показателей удельных площадей пиков их полимерных фракций могут быть заниженными.

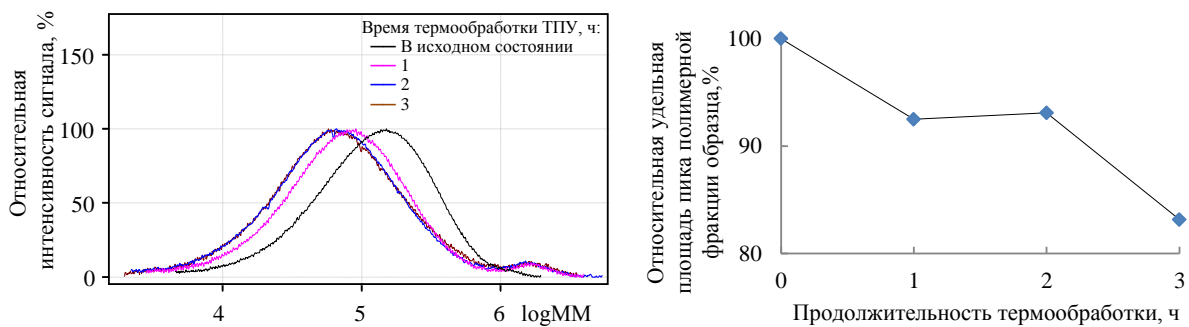


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, и удельные площади пиков полимерной фракции образцов термопластичного полиуретана (ТПУ), нормированные на одинаковое количество анализируемого образца, для исходного образца и для образцов после проведения термоокислительной обработки на воздухе в течение 1–3 ч при температуре 200 °С (рефрактометрическое детектирование)

Видно, что наиболее интенсивное изменение молекулярно-массовых характеристик наблюдается в первые 2 ч термообработки. С учетом невысокой потери массы $\sim(-5) \div (-10)$ % и ускорения процесса после 2 ч термообработки, помимо разрушения полимерной матрицы образца и уменьшения ее молекулярно-массовых характеристик, наблюдаемый процесс предположительно обусловлен перегруппировками функциональных групп полимерной матрицы материала с протеканием процессов сшивки и разложения. Эти результаты хорошо объясняются возможным содержанием в составе полимера одного из сырьевых компонентов для его получения (1,4-бутандиола) и непрореагировавших изоцианатных групп в его структуре [31]. При этом по мере термообработки образца интенсивность выделения летучих соединений (например, 1,4-бутандиола) постепенно уменьшается, с преобладанием процессов сшивки и уменьшением доли растворимой (экстрагируемой) полимерной фракции.

При сопоставлении полученных ММР после термообработки образца ТПУ в течение 2 и 3 ч, можно обнаружить образование небольшого количества более высокомолекулярной фракции образца (образование незначительного перегиба профиля в области $\log MM \approx 5,7$), свидетельствующее в пользу предположения о постепенной сшивке полимерной матрицы образца. Предположение об образовании низкомолекулярных продуктов деструкции и их заметном вкладе в процесс потери массы при термообработке образца представляется менее вероятным из-за их более высокой молекулярной массы и меньшей летучести (по сравнению с 1,4-бутандиолом), а также наблюдаемого ускорения процесса после 2 ч термообработки.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно предположить, что термообработка образца сопровождается процессами разложения и сшивки с постепенным удалением низкомолекулярного остаточного 1,4-бутандиола, причем наиболее интенсивная потеря массы наблюдается на первом этапе в течение 1–2 ч и сопровождается сдвигом ММР в более низкомолекулярную область. В дальнейшем процессы сшивания доминируют и образец постепенно становится непригодным для последующей переработки.

Оценка стойкости образца термопластичного полиуретана к термохимической деструкции (в среде диэтиленгликоля)

Молекулярно-массовое распределение полимерной фракции растворов (экстрактов) исходного образца и образцов после ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температурах 150 и 180 °С показано на рис. 2 и 3.

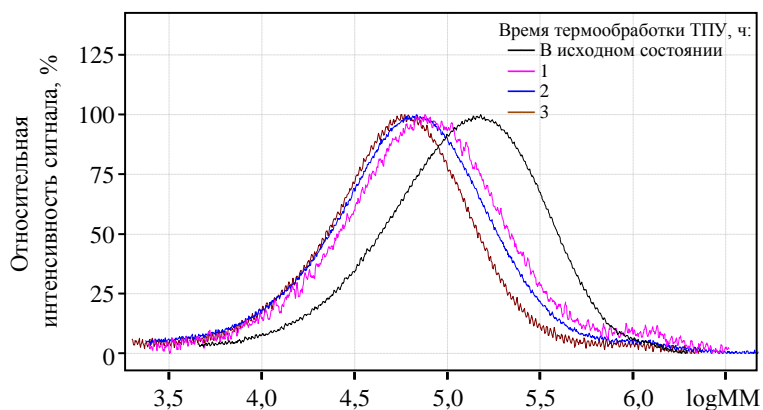


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, для исходного образца и для образцов термопластичного полиуретана (ТПУ) после проведения термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) в течение 1–3 ч при температуре 150 °С (рефрактометрическое детектирование)

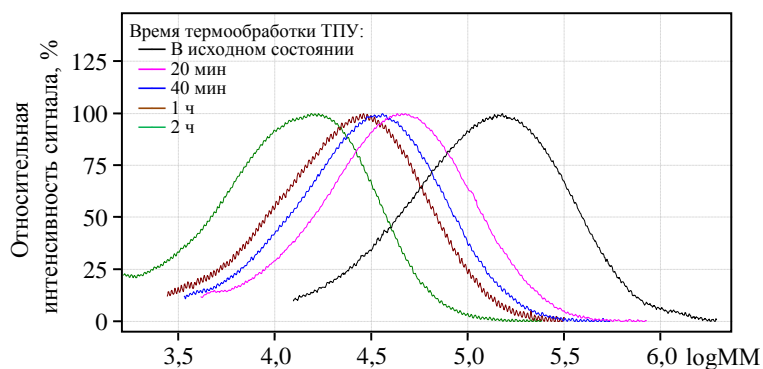


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, для исходного образца и для образцов термопластичного полиуретана (ТПУ) после проведения термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) в течение 1–2 ч при температуре 180 °С (рефрактометрическое детектирование)

Видно, что во всех случаях происходит заметное разложение полимерной матрицы образцов ТПУ, сопровождающееся уменьшением их молекулярно-массовых характеристик, причем в координатах logMM–*t* зависимость уменьшения молекулярной массы от времени носит, очевидно, нелинейный характер.

В научно-технической литературе встречается ряд работ по исследованию кинетики разложения ТПУ в различных условиях (например, при обработке горячей водой или термообработке метанолом в критических условиях), как правило, с использованием метода ГПХ в сочетании с рядом других методов [32, 33]. Для количественного описания кинетики изменения среднечисловой молекулярной массы полимера от продолжительности термообработки существуют примеры использования уравнений n -го порядка по полимеру (обычно $n = 1$), в которых для обработки данных применяют параметр степени расщепления $a(t) = \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}$ в зависимости от продолжительности обработки,

где t – продолжительность термообработки; $M_n(t)$ – среднечисловая молекулярная масса в момент времени t . Необходимо отметить, что блочная структура ТПУ и присутствие в ней функциональных групп различной природы могут значительно усложнить интерпретацию полученных данных (например, в работе [32] выделяют несколько стадий разложения полимера) или потребовать большого количества расчетов.

В данной работе при проведении ТХО образцов использовали большой избыток реагента (диэтиленгликоля), поэтому с учетом шитой структуры образца ТПУ и его набухания содержание реагента можно условно считать постоянным. Построение зависи-

симостей в координатах $\log M_n(t) - t$ и $\frac{1}{M_n(t)} - t$, соответствующих уравнениям первого и второго порядка, также не характеризуется прямолинейными зависимостями (рис. 4). При этом более перспективными для описания представляются зависимости, полученные при ТХО образцов ТПУ диэтиленгликолем при температуре 150 °С, в особенности зависимость, рассчитанная в координатах $\frac{1}{M_n(t)} - t$, которая отличается меньшими значениями отклонений M_n от расчетных, согласно прямолинейным зависимостям.

Заметные отклонения от линейности для обеих кривых могут быть обусловлены неточностями при расчетах значений среднечисловой молекулярной массы (например, из-за возможного присутствия «неучтенных» соединений с низкой и средней молекулярной массой), а также их приближением к прогнозируемому минимальному значению (соответствующему молекулярной массе отдельных блоков в структуре полимерной матрицы образцов).

В частности, область выхода низкомолекулярных компонентов с $M \leq 1000$ Да считается проблемной и при анализе методом ГПХ во многих случаях не рассматривается, при этом даже невысокое содержание низкомолекулярных компонентов (на уровне 1–5 %) значительно влияет на общее значение среднечисловой молекулярной массы [34].

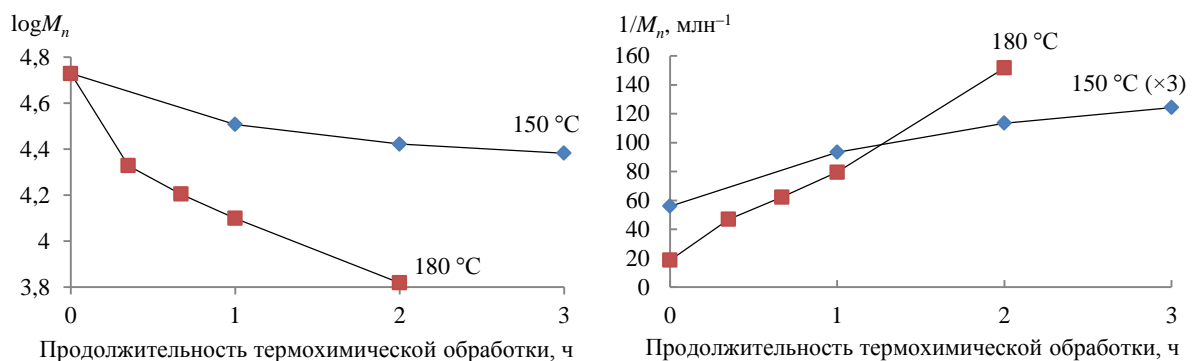


Рис. 4. Зависимости среднечисловой молекулярной массы, построенные в различных координатах, от продолжительности термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) при различных температурах

Характер зависимости $\frac{1}{M_n(t)} - t$, полученной для ТХО образца ТПУ диэтил-ленгликолем при температуре 150 °С, напоминает типичную кривую вида $\frac{1}{y} = \frac{1}{y_0} + k \cdot t$ со смещенной асимптотой, поэтому она потенциально может быть описана подобным уравнением в модифицированном виде. Поиск наиболее подходящей модели показал, что одним из наиболее подходящих уравнений для описания зависимости $\frac{1}{M_n(t)} - t$ (рис. 4) является уравнение (1), напоминающее модифицированное уравнение первого порядка по функциональным группам полимера:

$$\log\left(1 - \frac{\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}}{N_{\max}}\right) = -a \cdot t, \quad (1)$$

где $M_n(t)$, $M_n(0)$ – среднечисловая молекулярная масса в момент времени t и для исходного образца; a – коэффициент; t – время; N_{\max} – максимальное число активных функциональных групп для исходного полимера.

Вывод уравнения (1) проводили следующим образом: на первом этапе оценивали количество концевых функциональных групп, равное $N_b = 2b \frac{1}{M_n(t)}$, где b – коэффициент (каждая молекула полимера с линейной структурой имеет по две концевые функциональные группы); $\frac{1}{M_n(t)}$ – содержание молекул полимера со среднечисловой молекулярной массой M_n в единице массы образца.

Количество реакционноспособных функциональных групп N_A для высокомолекулярных фракций полимера практически пропорционально значению $1/M_n$, однако из-за их постепенного срабатывания соответствующий «коэффициент» пропорциональности в процессе ТХО изменяется, поэтому при оценке их содержания корректнее исходить из начального значения этого параметра ($N_A(0)$) и его изменения со временем. Так, с одной стороны, скорость реакции может быть оценена как скорость изменения содержания концевых групп со временем, а с другой стороны, при условии значительного избытка реагента (особенно в условиях отсутствия или неполной растворимости в нем) она должна быть пропорциональна концентрации реакционноспособных функциональных групп. При этом скорость уменьшения содержания таких групп равна скорости увеличения содержания концевых функциональных групп в образце:

$$v = \frac{d(N_b)}{dt} = -\frac{d(N_A)}{dt} = 2b \frac{d\left(\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}\right)}{dt} \quad (2)$$

и
$$v = kN_A = k(N_A(0) - \Delta N_b) = k(N_A(0) - 2b\left(\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}\right)), \quad (3)$$

поэтому при сочетании уравнений (2) и (3) получаем следующие выражения:

$$2b \frac{d(\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)})}{dt} = \frac{d(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)})}{dt} = \frac{d(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))}{dt} = -k(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0)) \quad (4)$$

или

$$\frac{d(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))}{(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))dt} = \frac{d(\ln(-(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))))}{dt} = -k. \quad (5)$$

После интегрирования получим:

$$\ln(-(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0))) = \ln(-(\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)} - N_A(0)))_0 - kt = \ln(N_A(0)) - kt; \quad (6)$$

$$\ln(1 - \frac{\frac{2b}{M_n(t)} - \frac{2b}{M_n(0)}}{N_A(0)}) = \ln(1 - \frac{\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}}{\frac{N_A(0)}{2b}}) = -kt, \quad (7)$$

где уравнение (7) легко сводится к уравнению (1) путем замены $a = k/\ln 10$.

Несмотря на визуально громоздкую формулу, предложенное уравнение может оказаться значительно проще при использовании.

Например, значение $\frac{N_A(0)}{2b}$, равное предельной разнице значений обратных среднечисловых молекулярных масс $1/M_n$ для исходного образца, при времени термообработки $t \rightarrow \infty$ можно оценить как общую сумму ряда с членами $(\frac{1}{M_n(1)} - \frac{1}{M_n(0)})$, $(\frac{1}{M_n(2)} - \frac{1}{M_n(1)})$, $(\frac{1}{M_n(3)} - \frac{1}{M_n(2)})$ и т. д., где коэффициенты убывают в геометрической прогрессии (при условии протекания разложения полимера по реакции первого порядка по функциональным группам полимера, а также с учетом избытка активного реагента скорость реакции пропорциональна концентрации реакционноспособных групп и изменяется по экспоненциальной зависимости от продолжительности ТХО образца).

Подстановка в уравнение (1) полученного значения суммы ряда, равного $\frac{N_A(0)}{2b} = \frac{1}{M_n(\infty)} - \frac{1}{M_n(0)} = 0,000025868$, приводит к линейному уравнению со значением (квадрата) коэффициента корреляции $R^2 = 0,9982$ (рис. 5). Высокое значение коэффициента корреляции предположительно обусловлено разложением только одного из типов функциональных групп, присутствующих в структуре полимерной матрицы полимера. С учетом блочной структуры термопластичных полиуретанов и лучшей проницаемости мягких сегментов предполагается, что наименьшей устойчивостью к гликолизу обладают функциональные группы именно этих сегментов. Природа наиболее реакционноспособных функциональных групп, по-видимому, в значительной мере зависит от условий ТХО – при относительно низких температурах воздействий, в том числе при реальных условиях эксплуатации или при условиях проведенной ТХО диэтиленгликолем, более активными являются сложноэфирные функциональные группы.

Следует отметить, что при достаточном количестве данных значение первого члена ряда $(\frac{1}{M_n(1)} - \frac{1}{M_n(0)})$ лучше учитывать ограниченно (т. е. с математической точки зрения лучше вместо параметра t использовать параметр $(t-t_0)$), поскольку для инициирования процессов разрушения полимерной матрицы образцов необходим их предварительный прогрев до заданной температуры и проникновение в них молекул диэтиленгликоля.

Необходимо также отметить, что предложенное уравнение (1) для описания зависимости среднечисловой молекулярной массы M_n от продолжительности ТХО может в значительной мере быть артефактом из-за значительной зависимости коэффициента b от условий эксперимента – например, температуры (в том числе стабильности ее поддержания), использования и скорости перемешивания, геометрических размеров, формы образца и их изменения в процессе термообработки, проницаемости образца молекулами химического реагента, постоянства скоростей удаления образующихся низко- и средномолекулярных продуктов гликолиза из зоны реакции и т. п. (т. е. параметров, влияющих на значения коэффициента k), а также постепенного растворения образца при проведении его гликолиза (полного гликолиза образца ТПУ при его обработке диэтиленгликолем при температуре 150 °С не удалось достичь даже при продолжительности 38 ч).

Кроме того, для использования предложенного уравнения (1) следует отметить необходимость знания хотя бы приблизительного значения $M_n(\infty)$, что требует проведения достаточного количества экспериментов и сходимости полученных данных. Все вышеперечисленное требует проведения дополнительных исследований. Тем не менее, с учетом достаточной простоты и фундаментального характера модели предложенное уравнение потенциально может быть полезным при оценке кинетики разложения ТПУ и других полимеров в достаточно «мягких» условиях, а также расчетов дополнительных параметров – например, энергии активации их термохимического разложения. Полученные данные, в свою очередь, можно использовать для оценки термической стабильности полимеров и остаточного ресурса их полимерной матрицы, а также при решении других задач.

Вышеперечисленные ограничения, по-видимому, начинают проявляться уже при ТХО образца ТПУ диэтиленгликолем при более высокой температуре – например, при 180 °С. Так, в координатах $\frac{1}{M_n(t)} - t$ можно увидеть перегиб при времени обработки 0,67–1 ч, по-видимому, соответствующий временному интервалу окончательного растворения образца ТПУ и увеличению доступности активных функциональных групп. С учетом значительного замедления гликолиза образца в первые 20–40 мин термообработки представляется вероятным также начало гликолиза других функциональных групп – например, уретановых, расположенных внутри жестких сегментов исследуемого образца.

К сожалению, в данных условиях из-за недостатка результатов определить параметр $M_n(\infty)$ не получилось. Вместе с тем можно отметить, что значение этого параметра существенно ниже значения параметра $M_n(\infty)$, полученного для ТХО при температуре 150 °С.

Таким образом, результаты проведенных исследований хорошо объясняются различной реакционной способностью присутствующих функциональных групп, в том числе благодаря блочной структуре ТПУ, причем при ТХО диэтиленгликолем

при температуре 150 °С гидролизуются только наиболее реакционноспособные функциональные группы (предположительно сложноэфирные), а динамика изменения среднечисловой молекулярной массы полимера от продолжительности воздействия при этом хорошо описывается предложенным уравнением (1). Высокие значения коэффициента корреляции и относительно мягкий характер разложения при этих условиях потенциально могут использоваться при расчетах дополнительных параметров – например, энергии активации их термохимического разложения (при достаточном количестве полученных данных), что может применяться для получения кинетики разложения ТПУ и других полимеров в «мягких» условиях и оценки остаточного ресурса их полимерной матрицы.

Термохимическая обработка при температуре 180 °С, по-видимому, сопровождается более значительным разрушением материала и участием нескольких типов функциональных групп, поэтому характеризуется более сложной кинетикой изменения молекулярной массы полимерной матрицы образца. Для расчета кинетических параметров предложенное уравнение (1) может также оказаться полезным, однако потребуется больший массив полученных данных.

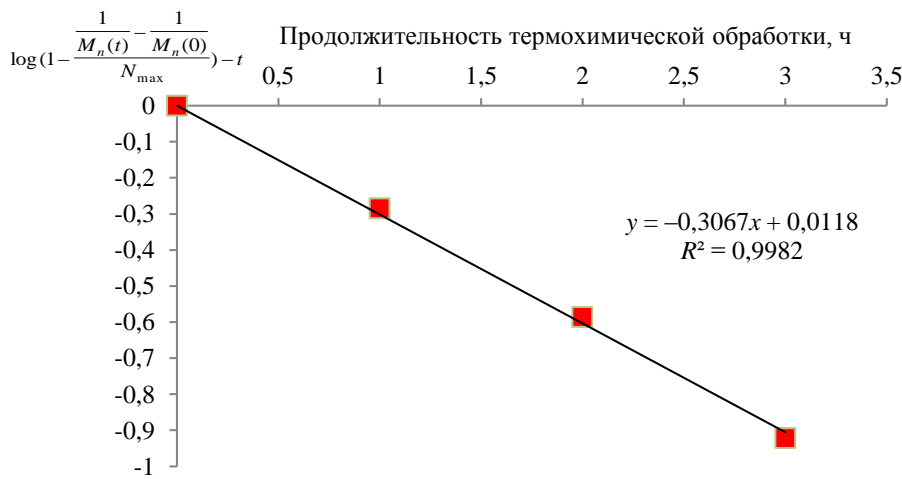


Рис. 5. Зависимость среднечисловой молекулярной массы полимерной фракции образца от продолжительности его термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С, построенная в координатах уравнения (1) $\log\left(1 - \frac{\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)}}{N_{\max}}\right) - t$

В целом полученные данные – при наличии сведений о максимально допустимом разрушении материала (при котором начинается критическое уменьшение его физико-механических и эксплуатационных характеристик) и параметрах воздействия интересующих факторов разрушения (в «мягких» условиях) – потенциально можно использовать для оценки текущего состояния его полимерной матрицы и оценки остаточных сроков эксплуатации материала. В частности, для образца аналогичного состава значение M_n для максимально допустимой зоны разрушения материала после воздействия эксплуатационных факторов составило 17690 Да. Это значение меньше предельного значения $M_n = 22450$ Да, достигаемого при ТХО образца при температуре 150 °С, поэтому, предположительно, не может быть достигнуто при этих условиях разрушения материала.

**Оценка микроструктурных изменений поверхности образца
под действием термоокислительной и термохимической обработки образца**

Микроструктурные исследования внешней поверхности исходного полиуретана не выявили в структуре дефектов в виде трещин, включений и загрязнений. Микрофазовая структура материала представляет собой микрогетерогенную систему, состоящую из агрегатов микродисперсных частиц размерами до 1 мкм, распределенных в однородной молекулярно-дисперсионной среде, что хорошо коррелирует с его блочной структурой, предполагающей наличие жестких и мягких сегментов (рис. 6).

На поверхности образца после ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С, по сравнению с исходным образцом, наблюдаются заметные изменения в микрофазовой структуре материала – граница между агрегатами микродисперсных частиц становится слабо выраженной (рис. 7) и происходит уплотнение материала. В целом, можно отметить, что разрушения образца при этих условиях не происходит, а наблюдаемые изменения хорошо коррелируют с набуханием образца в иммерсионной среде – масса образца увеличилась на 92 % за 3 ч.

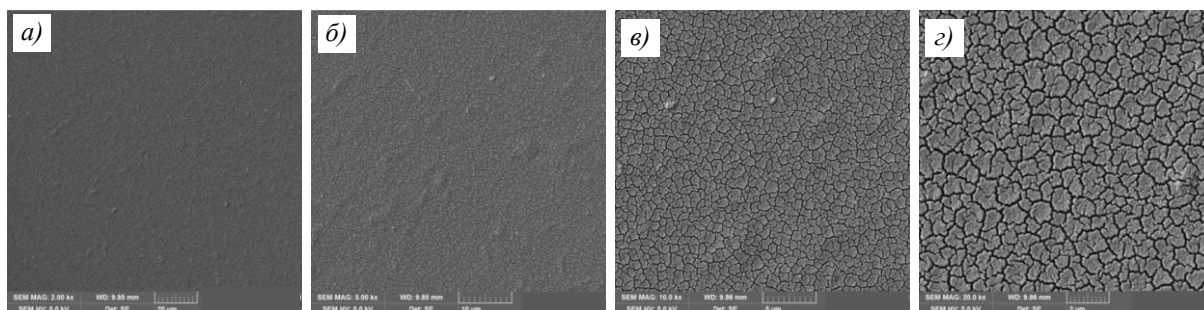


Рис. 6. Микроструктура поверхности образца исходного термопластичного полиуретана при увеличении $\times 2000$ (а); $\times 5000$ (б); $\times 10000$ (в); $\times 20000$ (г)

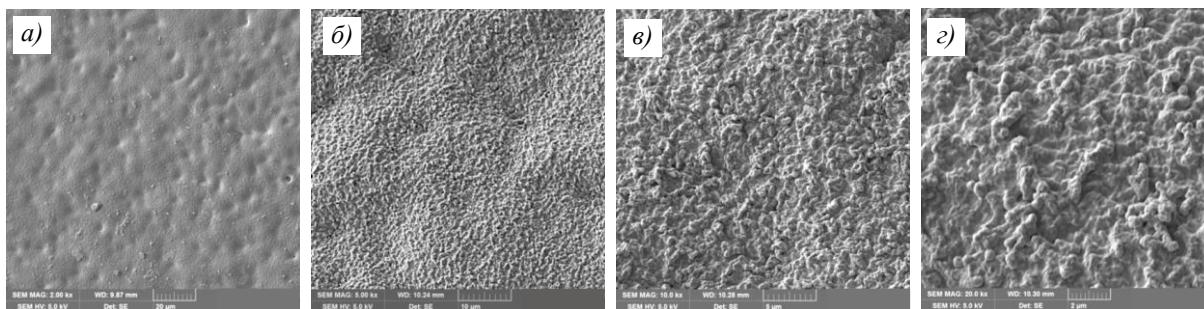


Рис. 7. Микроструктура поверхности термопластичного полиуретана после термохимической обработки (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С в течение 3 ч при увеличении $\times 2000$ (а); $\times 5000$ (б); $\times 10000$ (в); $\times 20000$ (г)

После термоокислительной обработки образца ТПУ при температуре 200 °С в течение 3 ч 45 мин в микрофазовой структуре на его поверхности можно заметить разрушение межагрегатных связей между микродисперсными частицами; размеры агрегатов составляют до 300 нм (рис. 8). Полученные результаты можно объяснить распадом микродисперсных частиц на более мелкие образования вследствие деструкции химических связей и хорошо объясняются блочной структурой материала, согласно которой мягкие сегменты характеризуются меньшей кристалличностью и большей проницаемостью для молекул кислорода.

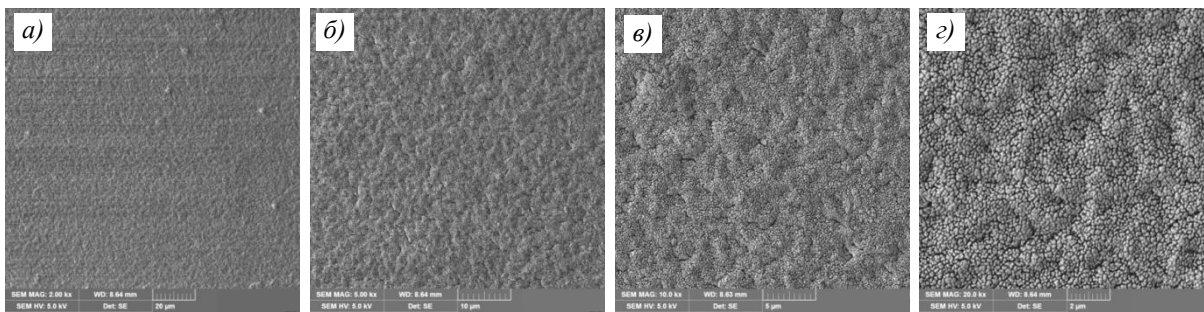


Рис. 8. Микроструктура поверхности термопластичного полиуретана после термоокислительной обработки при температуре 200 °С в течение 3 ч 45 мин при увеличении $\times 2000$ (а); $\times 5000$ (б); $\times 10000$ (в); $\times 20000$ (г)

Заключения

Проведенные исследования показали значительное влияние ТХО при температурах 150 и 180 °С (в среде диэтиленгликоля) и термоокислительной обработки при температуре 200 °С на молекулярно-массовые характеристики полимерной матрицы образца ТПУ. При этом, судя по внешнему виду и микроструктуре поверхности исследуемых образцов после их обработки в течение 2–3 ч, визуального разрушения образцов при этом не происходит. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами работы [31], согласно которым визуально заметное разрушение материала аналогичного состава происходит при его более сильной деградации – до $M_n \approx 17690$ Да.

Достаточно высокая термоокислительная и термохимическая устойчивость образцов ТПУ, по-видимому, во многом обусловлена его сшитой структурой и низкой проницаемостью, а также предполагающимся присутствием остаточных количеств 1,4-бутандиола. В частности, материал остается стабильным при его термоокислительной обработке при температуре 200 °С и ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С в течение нескольких часов, причем даже аналогичная обработка при температуре 150 °С в течение 38 ч не привела к его полному гликолизу. Эти данные потенциально могут свидетельствовать о высокой рабочей температуре ТПУ, в частности, хотя бы о частичном сохранении их барьерных характеристик, однако это требует изучения изменения их актуальных физико-механических характеристик в процессе термообработки.

Динамика изменения молекулярно-массовых характеристик в зависимости от продолжительности ТХО при обеих температурах характеризовалась значительными отклонениями от типичных прямолинейных зависимостей. Для ее количественного описания предложена модель, учитывающая разложение только одного типа функциональных групп и предположительно работающая в «мягких» условиях разложения. Предложенное уравнение (1) хорошо подходит для описания разложения материала при ТХО (в среде диэтиленгликоля) при температуре 150 °С ($R^2 = 0,9982$). При этом для описания разложения полимера при более высокой температуре (180 °С) полученных данных для оценки возможности его применения уже недостаточно, по-видимому, из-за участия нескольких типов функциональных групп.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ Е.В. Куршеву за технические консультации.

Список источников

1. Мазурин В.Л. Полиуретан как конструкционный материал XXI века // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2013. № 2 (171). С. 165–170.

2. Кузнецов Д.А. Сегментные полиуретан-имидные сополимеры, содержащие ароматические и алифатические блоки: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2022. 124 с.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 7–17.
4. Дедов А.В., Колотилин Д.В., Рыбаков Ю.Н. Проницаемость термопластичных полиуретанов для резервуаров хранения авиационного керосина // *Пластические массы*. 2021. № 9–10. С. 45–47.
5. Жданов А.В. Анализ современных технологий изготовления ИЖС пульсирующего типа // *Биотехносфера*. 2011. № 4 (16). С. 35–37.
6. Чайкун А.М., Сергеев А.В., Правада Е.С. Эластомерно-тканевые материалы для изделий специальной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 6 (124). С. 25–37. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.
7. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // *Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т.* СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
8. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Екатеринбург, 2016. С. 25–26.
9. Горбунова М.А., Анохин Д.В., Бадамшина Э.Р. Современные достижения в области получения и использования термопластичных частично кристаллических полиуретанов с эффектом памяти формы // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б*. 2020. Т. 62. № 5. С. 323–347.
10. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 279 с.
11. Шильникова Н.В. Разработка технологий получения композиционных материалов на основе полиуретанов и натуральной пробки: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2002. 142 с.
12. Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 14. С. 10–23.
13. Галлямов А.А. Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2016. 163 с.
14. Пономаренко С.А., Шимкин А.А. Хроматографические методы анализа: возможности применения в авиационной промышленности (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. № 83 (4). С. 5–13.
15. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / ed. R.A. Meyers. Chichester: Wiley, 2000. P. 8008–8034.
16. Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Мухаметов Р.Р. Исследование процесса отверждения дифталонитрильного связующего // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. № 2. С. 256–264.
17. Lem K.W., Haw J.R., Curran S. et al. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes // *Nanoscience and Nanoengineering*. 2013. No. 1 (3). P. 123–133.
18. Nguyen T.Q., Kausch H.H. GPC Data Interpretation in Mechanochemical Polymer Degradation // *International Journal of polymer analysis and characterization*. 1997. Vol. 4 (5). P. 447–470. DOI: 10.1080/10236669808009728.
19. Новиков В.У., Козицкий Д.В., Деев И.С., Иванова В.С., Кобец Л.П. Мультифрактальный анализ структуры полиметилметакрилата, исследованной методом растровой электронной микроскопии // *Пластические массы*. 2001. № 1. С. 7–9.
20. Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние ингибиторов коррозии на микроструктуру и кинетику вулканизации полисульфидного герметика // *Труды ВИАМ*. 2024. № 4 (134). С. 123–132. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.

21. De Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers // *Review of Scientific Instruments*. 1991. No. 62. P. 1620–1623.
22. Куршев Е.В., Лонский С.Л., Мекалина И.В. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности органического стекла в полусухом и субтропическом климате // *Труды ВИАМ*. 2022. № 3 (109). С. 15–26. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-15-26.
23. Деев И.С., Куклин Э.А. Особенности формирования микрофазовой структуры полиметилметакрилатных органических стекол и ее изменений в условиях старения // *Материаловедение*. 2014. № 4. С. 43–50.
24. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // *Коллоидный журнал*. 1999. Т. 61. № 5. С. 650–660.
25. Сердцелюбова А.С., Зверевич Ю.К., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Исследование влияния термовлажностных испытаний на микроструктуру фторполиуретановых покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2024. № 7–8 (566). С. 32–38.
26. Термопластичный полиуретан // НПФ «Витур»: офиц. сайт. URL: https://www.vitur33.ru/publications/articles/articles_9.html (дата обращения: 21.04.2025).
27. Yuan Y., Lin W., Xu L., Wang W. Recent Progress in Thermoplastic Polyurethane/MXene Nanocomposites: Preparation, Flame-Retardant Properties and Applications (review) // *Molecules*. 2024. No. 29 (16). DOI: 10.3390/molecules29163880.
28. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. № 10. С. 61–71.
29. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 2 (108). С. 32–51. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
30. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU) // HUNTSMAN: офиц. сайт. URL: https://www.huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf (дата обращения: 21.04.2025).
31. Пономаренко С.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Исследование механизмов разрушения термопластичного полиуретана при длительном хранении в среде авиационного керосина ТС-1 методами гель-проникающей хроматографии, микроструктурного анализа и ИК-спектроскопии // *Труды ВИАМ*. 2025. № 2 (144). С. 47–64. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64.
32. Lu L., Zhu Z., Wu Y. Depolymerization kinetics for thermoplastic polyurethane elastomer degradation in subcritical methanol // *Polymer Degradation and Stability*. 2017. Vol. 140. P. 126–135.
33. Bardin A., Le Gac P.-Y., Gerontola S., Simon G. Hydrolytic kinetic model predicting embrittlement in thermoplastic elastomers // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 171. Art. 109902.
34. ГОСТ Р 57268.3–2016 (ИСО 16014-3:2012). Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Ч. 3. Низкотемпературный метод. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.

References

1. Mazurin V.L. Polyurethane as a structural material of the 21st century. *Nauchno-tehnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*, 2013, no. 2 (171), pp. 165–170.
2. Kuznetsov D.A. *Segmented polyurethane-imide copolymers containing aromatic and aliphatic blocks*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). St. Petersburg, 2022, 124 p.
3. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.

4. Dedov A.V., Kolotilin D.V., Rybakov Yu.N. Permeability of thermoplastic polyurethanes for aviation kerosene storage tanks. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 9–10, pp. 45–47.
5. Zhdanov A.V. Analysis of modern technologies for the manufacture of pulsed-type individual housing construction. *Biotechnosfera*, 2011, no. 4 (16), pp. 35–37.
6. Chaykun A.M., Sergeyev A.V., Pravada E.S. Elastomeric-fabric materials for products of special equipment (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), pp. 25–37. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.
7. Kablov E.N. The Role of Fundamental Research in the Creation of Next-Generation Materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
8. Kablov E.N. The Role of Chemistry in the Creation of Next-Generation Materials for Complex Technical Systems. *Reports of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg, 2016, pp. 25–26.
9. Gorbunova M.A., Anokhin D.V., Badamshina E.R. Modern Advances in the Production and Use of Thermoplastic Semicrystalline Polyurethanes with Shape Memory Effect. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser.: B*, 2020, vol. 62, no. 5, pp. 323–347.
10. Lipatov Yu.S., Kercha Yu.Yu., Sergeeva L.M. *Structure and Properties of Polyurethanes*. Kyiv: Naukova Dumka, 1970, 279 p.
11. Shilnikova N.V. *Development of Technologies for Obtaining Composite Materials Based on Polyurethanes and Natural Cork*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Kazan, 2002, 142 p.
12. Nesterov S.V., Bakirova I.N., Samuilov Ya.D. Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polyurethanes: Mechanisms, Influencing Factors, and Basic Methods for Improving Thermal Stability. Review Based on Domestic and Foreign Publications. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 14, pp. 10–23.
13. Gallyamov A.A. *Structure, properties, and application of polyurethane degradation products by di- and polyamines*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Ekaterinburg, 2016, 163 p.
14. Ponomarenko S.A., Shimkin A.A. Chromatographic methods of analysis: application possibilities in the aviation industry (review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, no. 83 (4), pp. 5–13.
15. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. R.A. Meyers. Chichester: Wiley, 2000, pp. 8008–8034.
16. Shimkin A.A., Ponomarenko S.A., Mukhametov R.R. Study of the curing process of diphthalonitrile binder. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2016, vol. 89, no. 2, pp. 256–264.
17. Lem K.W., Haw J.R., Curran S. et al. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes. *Nanoscience and Nanoengineering*, 2013, no. 1 (3), pp. 123–133.
18. Nguyen T.Q., Kausch H.H. GPC Data Interpretation in Mechanochemical Polymer Degradation. *International Journal of polymer analysis and characterization*, 1997, vol. 4 (5), pp. 447–470. DOI: 10.1080/10236669808009728.
19. Novikov V.U., Kozitsky D.V., Deev I.S., Ivanova V.S., Kobets L.P. Multifractal analysis of the structure of polymethyl methacrylate studied by scanning electron microscopy. *Plasticheskie massy*, 2001, no. 1, pp. 7–9.
20. Makushchenko I.S., Kozlov I.A., Smirnov D.N., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Influence of corrosion inhibitors on the microstructure and vulcanization kinetics of polysulfide sealant. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), pp. 123–132. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.
21. De Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers. *Review of Scientific Instruments*, 1991, no. 62, pp. 1620–1623.
22. Kurshev E.V., Lonskii S.L., Mekalina I.V. Influence of long climatic aging on microstructure of surface of organic glass in semi-arid and subtropical climate. *Trudy VIAM*, 2022, no. 3 (109), pp. 15–26. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-15-26.

23. Deev I.S., Kuklin E.A. Features of the Formation of the Microphase Structure of Polymethyl Methacrylate Organic Glasses and Its Changes under Aging Conditions. *Materialovedenie*, 2014, no. 4, pp. 43–50.
24. Deev I.S., Kobets L.P. Structure Formation in Filled Thermosetting Polymers. *Kolloidnyy zhurnal*, 1999, vol. 61, no. 5, pp. 650–660.
25. Serdtselyubova A.S., Zverevich Yu.K., Kurshev E.V., Lonskiy S.L. Study of the Influence of Thermal Humidity Tests on the Microstructure of Fluoropolyurethane Coatings. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2024, no. 7–8 (566), pp. 32–38.
26. *Thermoplastic polyurethane*. Available at: https://www.vitur33.ru/publications/articles/articles_9.html (accessed: April 21, 2025).
27. Yuan Y., Lin W., Xu L., Wang W. Recent Progress in Thermoplastic Polyurethane/MXene Nanocomposites: Preparation, Flame-Retardant Properties and Applications (review). *Molecules*, 2024, no. 29 (16). DOI: 10.3390/molecules29163880.
28. Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N. Polymer composite materials on a thermoplastic matrix. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, vol. 59, no. 10, pp. 61–71.
29. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Schur P.A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3D printing (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), pp. 32–51. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
30. *A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)*. Available at: https://www.huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf (accessed: April 21, 2025).
31. Ponomarenko S.A., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Investigation of degradation mechanisms of thermoplastic polyurethane by storage at long times in aviation kerosene TS-1 by gel permeation chromatography, optic and scanning electron microscopy, and FTIR spectroscopy. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), pp. 47–64. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64.
32. Lu L., Zhu Z., Wu Y. Depolymerization kinetics for thermoplastic polyurethane elastomer degradation in subcritical methanol. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, vol. 140, pp. 126–135.
33. Bardin A., Le Gac P.-Y., Gerontola S., Simon G. Hydrolytic kinetic model predicting embrittlement in thermoplastic elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, vol. 171, art. 109902.
34. State Standard R 57268.3–2016 (ISO 16014-3:2012). Polymer composites. Determination of average molecular weight and molecular weight distribution of polymers by size-exclusion chromatography. Part 3. Low-temperature method. Moscow: Standartinform, 2016, 18 p.

Информация об авторах

Пономаренко Сергей Александрович, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лонский Станислав Леонардович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Sergey A. Ponomarenko, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Stanislav L. Lonskii, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.06.2025.
The article was submitted 22.05.2025; approved and accepted for publication after reviewing 05.06.2025.