

СИНТЕЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ УДЛИНИТЕЛЯ ЦЕПИ АРОМАТИЧЕСКОГО ДИОЛА И РАЗРАБОТКА НА ЕГО ОСНОВЕ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.Н. Бакирова, Т.А. Минеева

Индира Наилевна Бакирова (ORCID 0009-0006-7517-9641), Татьяна Александровна Минеева (ORCID 0009-0002-0836-4784)*

Кафедра синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация, 420015
E-mail: bakirova-in@mail.ru, tanuwa2203@gmail.com*

Синтезирован термопластичный полиуретан на основе олигобутиленгликольадипината, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и удлинителя цепи. В качестве последнего предложено использовать ароматический диол - 2,2-бис-[4-(2-гидроксизтокси)фенил]пропан. Синтез осуществляли одностадийным способом при соотношении реагентов, обеспечивающем недостаток изоцианатных групп. Конечный продукт представлял собой линейный сополимер с концевыми гидроксильными группами. Для сравнения свойств по аналогичной технологии был получен термопласт, в котором роль удлинителя цепи выполнял алифатический диол - 1,4-бутандиол. Образец, полученный с участием ароматического диола, является аморфным низкомолекулярным и в нем отсутствует остаточная деформация после разрыва. Применение алифатического диола приводит к формированию закристаллизованного высокомолекулярного полимера с высокой остаточной деформацией и твердостью. Наблюдаемые различия связаны с введением в структуру жесткого блока полимера, образованного ароматическим диолом, боковых метильных групп и простых эфирных связей. Последние нарушают упорядоченность упаковки макромолекул и повышают их способность к упругому восстановлению. Кроме того, в жестком блоке за счет использования ароматического диола увеличивается содержание ароматических фрагментов. Они способствуют аморфизации полимера, увеличивают его прочность, а также повышают температуру начала деструкции и коксовый остаток. В то же время, обсуждаемый термопласт по температурам, соответствующим полупериоду этапа разложения и завершению ступени разложения, уступает аналогу, синтезированному с использованием алифатического диола. Это связано с присутствием в жестком блоке первого относительно нетермостойких простых эфирных связей. На основе предлагаемого термопласта разработан двухкомпонентный клей, который по прочности склеивания превосходит клеи бытового назначения, в состав которых входит полиуретановый термопласт, полученный с использованием алифатического диола.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, удлинитель цепи, 2,2-бис-[4-(2-гидроксизтокси)фенил]пропан, 1,4-бутандиол, полиуретановый клей

Для цитирования:

Бакирова И.Н., Минеева Т.А. Синтез термопластичного полиуретана с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола и разработка на его основе клеевых композиций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 106–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.

For citation:

Bakirova I.N., Mineeva T.A. Synthesis of thermoplastic polyurethane using aromatic diols as a chain extender and development of adhesive compositions based on it. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 106–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.

SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE USING AROMATIC DIOLS AS A CHAIN EXTENDER AND DEVELOPMENT OF ADHESIVE COMPOSITIONS BASED ON IT

I.N. Bakirova, T.A. Mineeva

Indira N. Bakirova (ORCID 0009-0006-7517-9641), Tatiana A. Mineeva (ORCID 0009-0002-0836-4784)*

Department of Synthetic Rubber, Kazan National Research Technological University, K. Marks st., 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia

E-mail: bakirova-in@mail.ru, tanuwa2203@gmail.com*

Thermoplastic polyurethane based on oligobutylene glycol adipate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and a chain extender has been synthesized, as which it is proposed to use aromatic diol - 2,2-bis-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane. The synthesis was carried out in a one-step method with a ratio of reagents providing a lack of isocyanate groups. The final product was a linear copolymer with terminal hydroxyl groups. To compare properties using a similar technology, a thermoplastic was obtained in which the role of the chain extension was performed by aliphatic diol - 1,4-butanediol. The sample obtained with the participation of aromatic diol is amorphous, low-modulus and there is no residual deformation after rupture. The use of aliphatic diol leads to the formation of a crystallized high-modulus polymer with high residual deformation and hardness. The observed differences are associated with the introduction of side methyl groups and simple ether bonds into the structure of a rigid polymer block formed by an aromatic diol. The latter violate the ordering of the packaging of macromolecules and increase their ability to elastic recovery. In addition, the content of aromatic fragments in the hard block increases due to the use of aromatic diol. They contribute to the amorphization of the polymer, increase its strength, and also increase the temperature of the beginning of destruction and the coke residue. At the same time, the thermoplastics under discussion are inferior to the analog synthesized using aliphatic diol in terms of temperatures corresponding to the half-life of the decomposition stage and the completion of the decomposition stage. This is due to the presence of in the hard block of the first, relatively non-thermally stable simple ether bonds. On the basis of the proposed thermoplastic, a two-component adhesive has been developed, which, in terms of bonding strength, surpasses household adhesives, which include polyurethane thermoplastic obtained using aliphatic diol.

Keywords: thermoplastic polyurethane, chain extender, 2,2-bis-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane, 1,4-butanediol, polyurethane adhesive

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия полиуретановых материалов [1-4] особое место занимают термопластичные полиуретаны (ТПУ). Их широко используют в качестве исходного сырья для получения клеев конструкционного и бытового назначения, которые позволяют склеивать различные по природе материалы с учетом условий эксплуатации [5-12]. В частности, к клеям бытового назначения относятся двухкомпонентные составы, представляющие собой раствор ТПУ в органическом растворителе, к которому перед употреблением добавляют изоцианатный компонент [13-16]. Такие клеи нашли широкое применение в кожевенно-обувной промышленности для приклеивания резиновых, полиуретановых подошв и подошв из других термопластов к верху обуви, изготовленной из натуральных и синтетических материалов [13, 14, 16]. Однако, отечественные составы по прочности склеивания

элементов обуви часто уступают зарубежным аналогам. В этой связи исследования, направленные на разработку новых конкурентоспособных клеев, являются актуальными.

Ранее была показана перспективность использования 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропана в качестве удлинителя цепи в синтезе литевых монолитных [1, 17, 18] и лакокрасочных [19, 20] материалов. Представлялось целесообразным применить предлагаемый ароматический диол в синтезе ТПУ с последующим созданием на его основе клеевой композиции с повышенной адгезией к различным субстратам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

Для получения ПУ клея использовали следующие гидроксилсодержащие соединения: диолы (удлинители цепи) – использовали ароматический диол – 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан

(ДФП-2), содержание ОН-групп 10,9% (мас.); алифатический диол – 1,4-бутандиол (БД), ТУ 64-5-105-86; олигоэфирдиол – олигобутиленгликольадипидинат (ОБА), содержание ОН-групп 1,84% (мас.), ТУ 2226-010-58646534-2015.

В качестве изоцианатного компонента использовали: 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), содержание NCO-групп 33,6% (мас.), ММ = 250, $T_{пл} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$; полиизоцианат (ПИЦ), содержание изоцианатных групп 31% (мас.).

Растворителем служил этилацетат, ГОСТ 8981-78.

Приборы и оборудование

Деформационно-прочностные свойства ТПУ определяли с помощью разрывной машины Testometric АТ/СТ при скорости растяжения 500 мм/мин, эластичность по отскоку определяли на упругомере типа Шоба, твердость по Шору А – на твердомере ТИР 2033А.

Термостойкость ТПУ исследовали с применением прибора «Perkin Elmer STA 6000». Условия проведения анализа: среда – азот, температурный интервал 30 – 600 °С, скорость нагрева 5 °С/мин.

Предел прочности клеевых соединений при равномерном отрыве (сталь 3 - сталь 3), прочность клеевых соединений при сдвиге (сталь 3 - сталь 3), прочность при расслаивании (кирза - кирза) определяли на разрывной машине РМИ-250 при скорости движения нижнего зажима 20 мм/мин.

Методы исследования

Физико-механические показатели ТПУ определяли в соответствии с ГОСТ 270-75, ГОСТ 6950-73, ГОСТ 263-75.

Физико-механические показатели клеевых соединений определяли в соответствии с ГОСТ 14760-69, ГОСТ-14759-69, ГОСТ 6768-75.

Термостойкость ТПУ исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в соответствии с ГОСТ 29127–91 по начальной температуре разложения T_1 , температуре полупериода этапа разложения T_2 и завершающей температуре ступени разложения T_3 .

Содержание гидроксильных групп в ОБА и ДФП-2 определяли ацелированием их смесью уксусного ангидрида с пиридином при 100 °С, с последующим омылением избытка ангидрида в уксусную кислоту и титрованием ее раствором щелочи (ГОСТ 25261-82).

Содержание изоцианатных групп определяли титрованием раствора изоцианата в смеси диэтиламина в ацетоне 0,1 н раствором соляной кислоты.

Методика синтеза ТПУ

Синтез ТПУ осуществляли по следующей методике. Первоначально для удаления остаточной влаги смесь олигоэфирдиола и удлинителя цепи вакуумировали при температуре 100-110 °С в течение 1,5 ч. Далее смесь охлаждали до 55-60 °С и приливали предварительно расплавленный МДИ. После 3-5 мин перемешивания реакционную массу заливали в предварительно смазанные силиконовой смазкой и прогретые щелевые формы. Отверждение полимера проводили при 110 °С в течение 20 ч. Далее образцы извлекали из форм и после выдержки их при комнатной температуре не менее 14 сут. направляли на физико-механические испытания.

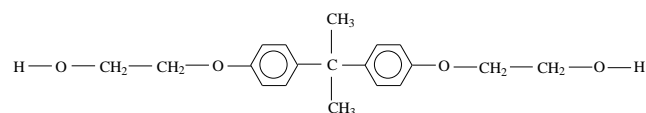
Методика синтеза клея на основе ТПУ

ПУ клеи получали смешением предварительно растворенного в этилацетате ТПУ с ПИЦ. Концентрация ТПУ в растворителе составляла 20%. Концентрация ПИЦ составляла (7-14)% от массы ТПУ. Полученный клей перед нанесением выдерживали в течение 20 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и свойства ТПУ клеевого назначения

В качестве удлинителя цепи при синтезе ТПУ клеевого назначения предложено использовать ДФП-2, являющийся продуктом оксиэтилирования дифенилолпропана:



ДФП-2

Термопласт, названный ТПУ-ДФП-2, получали одностадийным способом путем смешения предварительно расплавленных и высушенных ОБА, ДФП-2 с изоцианатным компонентом – МДИ (рис. 1):

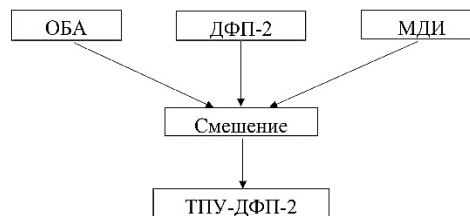


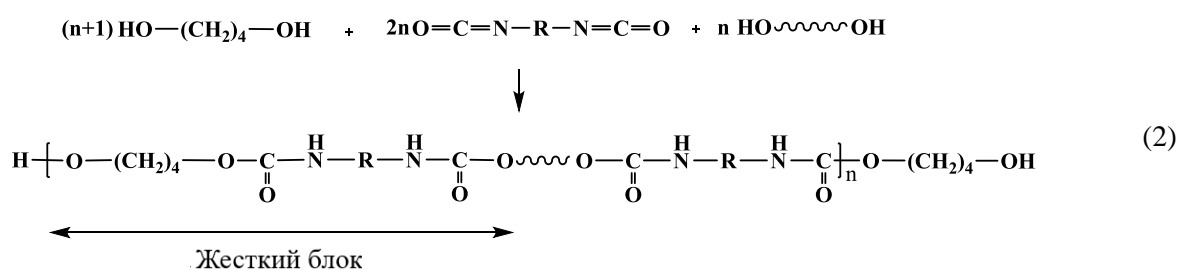
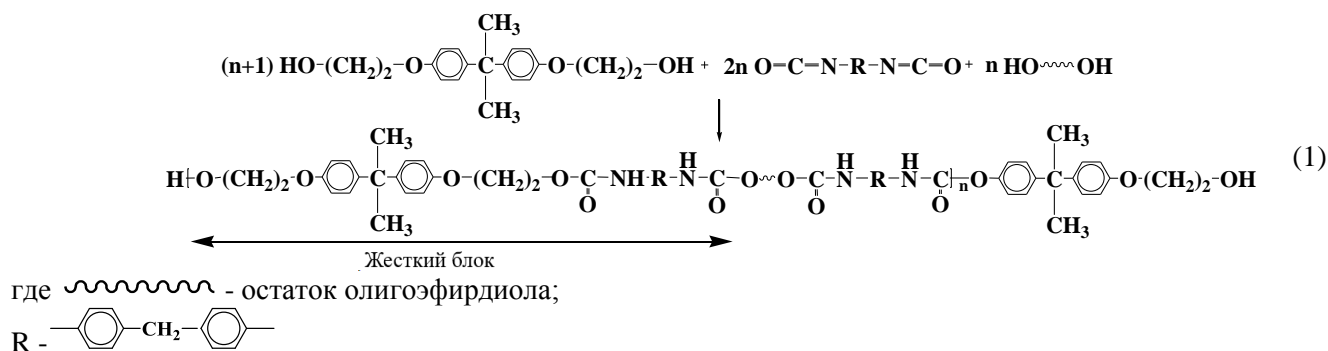
Рис. 1. Технологическая блок-схема получения ТПУ-ДФП-2
Fig. 1. Technological block diagram for obtaining TPU-DFP-2

При выборе рецептуры ТПУ-ДФП-2 мы исходили из того, что конечный продукт должен представлять собой линейный сополимер с конце-

выми -ОН группами, состоящий из повторяющихся гибких (олигоэфирный остаток ОБА) и жестких (продукт взаимодействия МДИ,ДФП-2 и ОН-групп ОБА) сегментов [21-24]. При этом жесткий сегмент должен иметь небольшой размер и невысокую концентрацию в полимерной матрице. Указанные условия обеспечивают стабильность свойств полимера при хранении и его растворимость. В противном случае, когда концевыми группами сополимера являются изоцианатные, линейный ТПУ становится сетчатым за счет образования

аллофанатных связей [25, 26], что в совокупности с увеличением размера и количества жестких сегментов приводит к потере растворимости полимера и ухудшению его адгезионных характеристик [12].

С учетом вышеперечисленных требований, процесс получения ТПУ-ДФП-2 осуществляли при соотношении реагентов [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1/2/1, обеспечивающем недостаток изоцианатных групп в системе ([NCO]/[OH] = 0,95) и формирование линейного полимера с концевыми -ОН группами (1):



Одновременно, для сравнения свойств, по аналогичной технологии получали ТПУ-БД с использованием в качестве удлинителя цепи алифатического диола – БД (2), нашедшего широкое применение в синтезе ТПУ клеевого назначения. Соотношение реагентов [ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1/2/1,1.

В частности, сложноэфирный термопласт торговой марки УК-1 синтезируется с участием БД и применяется в производстве клеев для обуви. Оценка влияния природы удлинителя цепи на ТПУ (табл. 1), показывает следующее. Образец, в котором роль удлинителя цепи выполняет ДФП-2, является аморфным и в нем отсутствует остаточная деформация после разрыва, в то время как применение БД приводит к формированию закристаллизованного полимера с высокой остаточной деформацией и твердостью. Кроме того, ароматический диол приводит к получению низкомолекулярного, а БД – высокомолекулярного ТПУ. Наблюдаемые зависимости можно объяснить введением в структуру жесткого блока ТПУ-ДФП-2 двух метильных

групп в виде боковых ответвлений и $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}-\text{C}$ связей (1), позволяющих вращаться звеньям цепи. Перечисленные фрагменты нарушают упорядоченность упаковки макромолекул и повышают их способность к упругому восстановлению. Отсюда отсутствие кристалличности, остаточных деформаций и сравнительно низкие значения модуля упругости в образцах на основе ДФП-2.

Структура удлинителя цепи сказывается и на величине разрывной прочности полимера, которая у ТПУ-ДФП-2 выше, чем у ТПУ-БД. По-видимому, включение в жесткий блок первого образца дополнительного количества парных ароматических фрагментов за счет ароматического диола, способствует увеличению его прочности.

Сравнивая термостойкость полимеров, можно видеть (табл. 2, рис. 2), что, благодаря большей концентрации ароматических ядер в ТПУ-ДФП-2 его значение T_1 на 25 °С выше, а коксовый остаток в 2 раза больше, чем у аналога. В то же

время по значениям T_2 и T_3 ТПУ-ДФП-2 незначительно уступает ТПУ-БД по причине присутствия в жестком блоке относительно не термостойких простых эфирных связей.

Таблица 1

Влияние структуры удлинителя на физико-механические свойства ТПУ

Table 1. Influence of the extender structure on the physical and mechanical properties of TPU

Свойства	Диол	
	ДФП-2	БД
Внешний вид	Аморфный	Закристаллизованный
Условное напряжение при удлинении:		
	100%, МПа	6,44
300%, МПа	5,20	10,2
Условная прочность при растяжении, МПа	29,60	23,51
Относительное удлинение при разрыве, %	500	660
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	80
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	90
Эластичность по отскоку, %	41	45

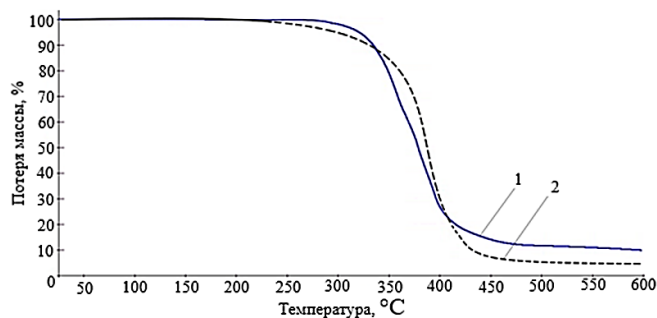


Рис. 2. TGA кривые: 1-ТПУ-ДФП-2, 2 – ТПУ-БД
Fig. 2. TGA curves: 1-TPU-DFP-2, 2 – TPU-BD

Таблица 2

Характеристики термостойкости ТПУ

Table 2. Characteristics of heat resistance of TPU

ТПУ	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C	Кокс, % мас.
ТПУ-ДФП-2	330	375	415	12
ТПУ-БД	305	385	420	6

Синтез и свойства клеев на основе ТПУ

ТПУ-ДФП-2, а также ТПУ-БД, были апробированы в синтезе клеевых композиций. Первый полимер был аморфной природы, второй – кристаллизующийся. Представлялось, что макромолекулы аморфного полимера, будучи более подвижными по сравнению с кристаллизующимся, способны в среде растворителя принимать конформацию, благоприятную для достаточного проникновения полимера в структуру поверхностного слоя склеиваемых материалов. Можно было предположить, что в этом случае удастся достигнуть большего контакта макромолекул полиуретана с поверхностью субстрата и, следовательно, увеличения их адгезионного взаимодействия, чем в случае применения кристаллизующегося полимера.

Первоначально исследовали растворимость полимеров в условиях перемешивания при комнатной температуре в среде этилацетата, традиционно используемого для получения полиуретановых клеев. Видим, что ТПУ-ДФП-2 в три раза быстрее растворяется, чем аналоги (табл. 4). Наблюдаемое, очевидно, связано с меньшей плотностью физической сетки ТПУ-ДФП-2 по сравнению с кристаллическими образцами, полученными с использованием БД. В свою очередь, сокращение продолжительности приготовления раствора приведет к снижению энергозатрат и, как следствие, удешевлению стоимости конечной продукции.

Согласно схеме (рис. 3), клей PUR-ТПУ-ДФП-2 получали взаимодействием предварительно растворенного в этилацетате ТПУ-ДФП-2 с ПИЦ.



Рис. 3. Технологическая блок-схема получения клея PUR - ТПУ-ДФП-2, нанесения и склеивания
Fig. 3. Technological block diagram for obtaining PUR-TPU-DFP-2 glue, applying and gluing

По аналогичной технологии получали клей PUR-ТПУ-БД.

Свойства и работоспособность клеевых конструкций в значительной степени зависят от рецептурных и технологических параметров их получения. В связи с этим изучалось влияние концентрации ПИЦ и температуры отверждения на свойства клеевых соединений.

Из данных (табл. 3) следует, что увеличение количества изоцианатного компонента до 14% приводит к росту прочности клеевых соединений. Упрочнению клеевого шва способствует превращение линейного полимера в густо сетчатый за счет взаимодействия изоцианатных групп ПИЦ с уретановыми связями ТПУ-ДФП-2. Введение ПИЦ более 14% не целесообразно ввиду того, что клеевая прослойка становилась липкой из-за присутствия в полимере непрореагировавшего изоцианата.

Таблица 3

Влияние количества ПИЦ на прочность клеевых соединений, выполненных клеем PUR-ТПУ-ДФП-2
Table 3. The effect of the amount of polyisocyanate on the strength of adhesive joints made with PUR-TPU-DFP-2 glue

Свойства	Количество ПИЦ, % мас. от массы ТПУ	
	7%	14%
Прочность при отрыве (сталь 3-сталь 3), МПа	0,80	1,8
Прочность при сдвиге (сталь 3-сталь 3), МПа	1,30	1,82
Прочность при расслоении (кирза-кирза), кН/м	8,62	9,56

Таблица 4

Влияние структуры ТПУ на продолжительность растворения и прочность клеевых соединений
Table 4. Influence of the TPU structure on the duration of dissolution and strength of adhesive joints

Свойства	Клей на основе ТПУ		
	ТПУ-ДФП-2	ТПУ-БД	УК-1
Время растворения ТПУ в этилацетате, ч	6	20	22
Прочность при отрыве (сталь 3-сталь 3), МПа	1,8	1,4	-
Прочность при сдвиге, МПа	1,82	1,64	1,5
Прочность при расслоении (кирза-кирза), кН/м	9,56	4,52	3,46

ЛИТЕРАТУРА

1. Mineeva T.A., Bakirova I.N., Safiullina T.R. Cast Molded Polyurethane Elastomer Prepared by Using Aromatic Diol as a Chain Extender. *Russ. J. Gen. Chem.* 2024. V. 94. P. 866–871. DOI: 10.1134/S1070363224040133.
2. Красновских М.П., Пономарев В.Г., Мокрушин И.Г. Влияние физического пенообразователя на свойства жестких пенополиуретанов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 90–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6657.
3. Панов Ю.Т., Ермолаева Е.В., Чижова Л.А. Влияние наполнителей на свойства однокомпонентных герметиков на основе силилированных полиуретанов. *Изв. вузов.*

Разработанный состав PUR-ТПУ-ДФП-2 относится к клеям холодного отверждения, поскольку повышение температуры отверждения практически не повлияло на прочность склеивания.

Сравнение прочности клеевых соединений показывает превосходство предлагаемого PUR-ТПУ-ДФП-2 над PUR-ТПУ-БД и клеем бытового назначения торговой марки УКБ (табл. 4).

ВЫВОДЫ

Синтезирован термопластичный полиуретан с концевыми гидроксильными группами на основе олигобутиленгликольадипината, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и удлинителя цепи, в качестве которого предложено использовать ароматический диол – 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан. Указанный термопласт, в отличие от аналога, полученного с участием алифатического диола – 1,4-бутандиола, является аморфным низкомолекулярным полимером с большей прочностью, отсутствием остаточных деформаций и характеризуется более высокой температурой начала деструкции. Разработан двухкомпонентный клей, представляющий раствор предлагаемого термопластичного полиуретана и полиизоцианата. По прочности склеивания состав превосходит клеи бытового назначения, в которых полиуретановый термопласт синтезирован с использованием алифатического диола.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы академического лидерства «Приоритет 2030».

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

The work was carried out with the financial support of the academic leadership program "Priority 2030".

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Mineeva T.A., Bakirova I.N., Safiullina T.R. Cast Molded Polyurethane Elastomer Prepared by Using Aromatic Diol as a Chain Extender. *Russ. J. Gen. Chem.* 2024. V. 94. P. 866–871. DOI: 10.1134/S1070363224040133.
2. Kransnovskikh M.P., Ponomarev V.G., Mokrushin I.G. Physical foaming agent influence on rigid polyurethane foams properties. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 90–97 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6657.
3. Panov Yu.T., Ermolaeva E.V., Chizhova L.A. Effect of fillers on the characteristics of single-component sealants based on silylated polyurethanes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn.*

- Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 110-115. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6804.
4. **Слепчук И., Семешко О.Я., Асаулюк Т.С., Сарибекова Ю.Г.** Исследования физико-химических свойств стирол-акриловых и уретановых полимеров, используемых в отделке текстильных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 88-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6091.
 5. **Зонненшайн М.Ф.** Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение. СПб.: ЦОП Профессия. 2018. 576 с.
 6. **Linak E., Kalin T., Funada C., Ma X.** Adhesives and Sealants. IHS Chemical, Englewood, CO. 2012.
 7. **Ebnesajjad S., Landrock A.H.** Adhesives Technology Handbook. 2015. DOI: 10.1016/C2013-0-18392-4.
 8. **Frisch K.C. Jr.** Chapter 16. Chemistry and technology of polyurethane adhesives. In: Adhesion Science and Engineering. *Adhes. Set. Eng.* 2002. V. 2. DOI: 10.1016/B978-044451140-9/50016-0.
 9. **Яковенко Д.Ф., Куркин А.И., Ромахин А.С., Палюти Ф.М.** Уретановые термоэластопласты – перспективы развития. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2006. № 2. С. 162-164.
 10. **Szycher M.** Szycher's handbook of polyurethanes. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC. 2013. 1092 p. DOI: 10.1201/b12343.
 11. **Вильнав Ж.-Ж.** Клеевые соединения. М.: Техносфера. 2007. 384 с.
 12. **Комаров Г.В.** Клей-расплавы. *Полимер. материалы.* 2012. № 6. С. 24-33.
 13. **Sanchez-Adsuar M.S.** Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2000. 20. P. 291-298. DOI: 10.1016/S0143-7496(99)00059-7.
 14. **Ulrich Meier-Westhues.** Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants. Vincentz Network. 2019. 448 p. DOI: 10.1515/9783748600473.
 15. **Golling F.E., Pires R., Hecking A., Weikard J., Richter F., Danielmeier K., Dijkstra D.** Polyurethanes for coatings and adhesives – chemistry and applications. *Polym. Int.* 2019. V. 68. N 5. P. 819-991. DOI: 10.1002/pi.5665.
 16. **Lay D.G., Cranky P.** Polyurethane Adhesives. Handbook of Adhesive Technology. N. Y.: Marcel Dekker Inc. 2003. P. 688-711. DOI: 10.1201/9780203912225.ch34.
 17. **Бакирова И.Н., Мironov P.P., Романов Д.А.** Свойства литьевого полиуретана, полученного с использованием гидроксипропанового дифенилпропана. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 9-13 сентября 2019. Санкт-Петербург. Т.26. С. 87.
 18. **Бакирова И.Н., Zenitova L.A.** Анализ влияния природы олигомерных гидроксилсодержащих соединений на свойства полиуретановых эластомеров. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2019. Т. 22. № 6. С. 27-33.
 19. **Бакирова И.Н., Галкина Н.В.** Полиуретановое покрытие на основе гидроксипропанового дифенилпропана. *Клеи. Герметики. Технологии.* 2017. № 8. С. 34-38. DOI: 10.1134/S1995421218020028.
 20. **Галкина Н.В., Бакирова И.Н.** Синтез полиуретанов с использованием 2,2-би-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]пропана и свойства покрытий на их основе. *Лакокрас. материалы и их примен.* 2015. № 10. С. 40-43.
 21. **Резниченко С.В., Морозова Ю.Л.** Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты. М.: ООО «Изд. центр «Техинформ» Международ. акад. информатизации». 2012. 744 с.
 4. **Slepchuk I., Semeshko O.Y., Asauluk T.S., Saribekova Y.G.** Investigation of physicochemical properties of styrene-acrylic and urethane polymers used in finishing of textile materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 3. P. 88-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6091.
 5. **Sonnenschein M.F.** Polyurethanes: science, technology, markets and trends. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2015. 440 p.
 6. **Linak E., Kalin T., Funada C., Ma X.** Adhesives and Sealants. IHS Chemical, Englewood, CO. 2012.
 7. **Ebnesajjad S., Landrock A.H.** Adhesives Technology Handbook. 2015. DOI: 10.1016/C2013-0-18392-4.
 8. **Frisch K.C. Jr.** Chapter 16. Chemistry and technology of polyurethane adhesives. In: Adhesion Science and Engineering. *Adhes. Set. Eng.* 2002. V. 2. DOI: 10.1016/B978-044451140-9/50016-0.
 9. **Yakovenko D.F., Kurkin A.I., Romakhin A.S., Palyuti F.M.** Urethane thermoplastics – development prospects. *Vestn. Kазan. Tekhnol. Un-ta.* 2006. N 2. P. 162-164 (in Russian).
 10. **Szycher M.** Szycher's handbook of polyurethanes. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC. 2013. 1092 p. DOI: 10.1201/b12343.
 11. **Villenave J.-J.** Adhesive joints. M.: Technosfera. 2007. 384 p. (in Russian).
 12. **Komarov G.V.** Hot melt adhesives. *Polymer. Mater.* 2012. N 6. P. 24-33 (in Russian).
 13. **Sanchez-Adsuar M.S.** Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2000. 20. P. 291-298. DOI: 10.1016/S0143-7496(99)00059-7.
 14. **Ulrich Meier-Westhues.** Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants. Vincentz Network. 2019. 448 p. DOI: 10.1515/9783748600473.
 15. **Golling F.E., Pires R., Hecking A., Weikard J., Richter F., Danielmeier K., Dijkstra D.** Polyurethanes for coatings and adhesives – chemistry and applications. *Polym. Int.* 2019. V. 68. N 5. P. 819-991. DOI: 10.1002/pi.5665.
 16. **Lay D.G., Cranky P.** Polyurethane Adhesives. Handbook of Adhesive Technology. N. Y.: Marcel Dekker Inc. 2003. P. 688-711. DOI: 10.1201/9780203912225.ch34.
 17. **Bakirova I.N., Mironov R.R., Romanov D.A.** Properties of cast moulded polyurethane prepared by using hydroxyethylated diphenylpropane. XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry. 9–13 September 2019. Saint Petersburg. V. 2b. P. 52.
 18. **Bakirova I.N., Zenitova L.A.** Analysis of the influence of the nature of oligomeric hydroxyl-containing compounds on the properties of polyurethane elastomers. *Vestn. Kазan. Tekhnol. Un-ta.* 2019. V. 22. N 6. P. 27-33 (in Russian).
 19. **Bakirova I.N., Galkina N.V.** A Polyurethane Coating Based on Hydroxyethylated Diphenylpropane. *Polym. Sci. Ser. D.* 2018. V. 11. N 2. P. 135-139. DOI: 10.1134/S1995421218020028.
 20. **Galkina N.V., Bakirova I.N.** Synthesis of polyurethanes using 2,2-bi-[4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-propane and properties of coatings based on them. *Lakokras. Mater. Primen.* 2015. N 10. P. 40-43 (in Russian).
 21. **Reznichenko S.V., Morozova Yu.L.** The big guide of the rubber man. Part 1. Rubbers and ingredients. M.: LLC "Izd. tsentr "Tukhinform" of the International Academy of Informatization". 2012. 744 p. (in Russian).

22. **Ahmad M., Xu B., Purnawali H., Fu Y., Huang W., Mirraftab M., Luo J.** High Performance Shape Memory Polyurethane Synthesized with High Molecular Weight Polyol as the Soft Segment. *Appl. Sci.* 2012. V. 2. N 2. P. 535-548. DOI: 10.3390/app2020535.
23. **Magdalena M.R., Kultys A., PikusRogulsk S.** Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. III. The effect of molecular weight and structure of soft segment on some properties of segmented polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 110. P. 1677–1689. DOI: 10.1002/app.28583.
24. **Горбунова М.А., Анохин Д.В., Бадамшина Э.Р.** Современные достижения в области получения и использования термопластичных и частично кристаллических полиуретанов с эффектом памяти формы. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2020. Т. 62. № 5. С. 323–347. DOI: 10.1134/S1560090420050073.
25. **Randall D., Lee S.** The Polyurethanes Book. Huntsman Polyurethanes. Belgium: Everberg. 2002. 477 p.
26. **Akindoyo J.O., Ghazali S.** Polyurethane types, synthesis and applications. *SC Adv.* 2016. V. 6. P. 114453-114482. DOI: 10.1039/C6RA14525F.
22. **Ahmad M., Xu B., Purnawali H., Fu Y., Huang W., Mirraftab M., Luo J.** High Performance Shape Memory Polyurethane Synthesized with High Molecular Weight Polyol as the Soft Segment. *Appl. Sci.* 2012. V. 2. N 2. P. 535-548. DOI: 10.3390/app2020535.
23. **Magdalena M.R., Kultys A., PikusRogulsk S.** Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. III. The effect of molecular weight and structure of soft segment on some properties of segmented polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 110. P. 1677–1689. DOI: 10.1002/app.28583.
24. **Gorbunova M. A., Anokhin D. V., Badamshina E. R.** Recent Advances in the Synthesis and Application of Thermoplastic Semicrystalline Shape Memory Polyurethanes. *Polym. Sci. Ser. B.* 2020. V. 62. N 5. P. 427–450. DOI:10.1134/S1560090420050073.
25. **Randall D., Lee S.** The Polyurethanes Book. Huntsman Polyurethanes. Belgium: Everberg. 2002. 477 p.
26. **Akindoyo J.O., Ghazali S.** Polyurethane types, synthesis and applications. *SC Adv.* 2016. V. 6. P. 114453-114482. DOI: 10.1039/C6RA14525F.

Поступила в редакцию 15.12.2023

Принята к опубликованию 14.03.2024

Received 15.12.2023

Accepted 14.03.2024