УДК: 691.175.664

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УДЛИНИТЕЛЯ ЦЕПИ И РАЗМЕРА ЖЕСТКОГО БЛОКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛОЖНОЭФИРНЫХ УРЕТАНОВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

# 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, Российская Федерация, Республика Татарстан, 420015 E-mail: bakirova-in@mail.ru, tanuwa2203@gmail.com\*

Рассмотрено влияние структуры удлинителя цепи и размера жесткого блока на свойства уретановых термоэластопластов, полученных на основе олигобутиленгликольадипината молекулярной массы 1800 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. В качестве удлинителей цепи использовали ароматический диол - 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-пропан и алифатический диол – 1,4-бутандиол. Синтез термоэластопластов осуществляли при общем мольном соотношении [NCO]/[OH] = 1, что обеспечивало получение линейных полимеров с концевыми гидроксильной и изоцианатной группами. При этом в рецептурах предусматривалась вариация размера диолуретанового жесткого блока за счет изменения мольного соотношения [диизоцианат]/[удлинитель цепи] = 2-3/1-2. Рентгеноструктурный анализ показал, что образиы, полученные с использованием ароматического диола, являются аморфными, в то время как применение алифатического диола приводит к формированию аморфнокристаллических термоэластопластов. Отсутствие у образцов кристаллической фазы связано с введением в их жесткий блок ароматических ядер, метильных групп в виде боковых ответвлений и гибких простых эфирных связей за счет использования 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-пропана. В результате уменьшается степень фазового разделения, увеличивается совместимость фаз и улучшается способность полимера к упругому восстановлению. Использование 1,4-бутандиола приводит к формированию более упорядоченной структуры полимера, что способствует кристаллизации олигоэфирного блока. Установлено, что замена алифатического удлинителя иепи на ароматический приводит к получению низкомодульных термоэластопластов, уменьшению значений их твердости, отсутствию остаточных деформаций после снятия нагрузки, к незначительному снижению прочности, а также к повышению термоустойчивости. Увеличение протяженности жесткого блока приводит к повышению модуля упругости, прочности и твердости материала.

**Ключевые слова:** уретановый термоэластопласт, олигобутиленнгликольадипинат, дифенилметандиизоцианат, удлинитель цепи, 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан, 1,4-бутандиол

# INFLUENCE OF CHAIN EXTENDER STRUCTURE AND RIGID BLOCK SIZE ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF ESTER URETHANE THERMOPLASTIC ELASTOMERS FOR CONSTRUCTIONAL PURPOSES

# 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\*

The influence of the structure of the chain extender and the size of the rigid block on the properties of urethane thermoplastic elastomers obtained on the basis of oligobutylene glycol

ChemChemTech. 2025. V. 68. N 6

### И.Н. Бакирова, Т.А. Минеева

adipate with a molecular weight of 1800 and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate is considered. An aromatic diol, 2,2-bis-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane, and an aliphatic diol, 1,4-butanediol, were used as a chain extenders. The synthesis of thermoplastic elastomers was carried out at a general molar ratio of [NCO]/[OH] = 1, which ensured the production of a linear polymers with terminal hydroxyl and isocyanate groups. At the same time, the formulations provided for a variation in the size of the diolurethane hard block due to a change in the molar ratio [diisocyanate]/[chain extender] = 2-3/1-2. X-ray diffraction analysis showed that samples obtained using an aromatic diol are amorphous, while the use of the aliphatic diol leads to the formation of amorphous-crystalline thermoplastic elastomers. The absence of a crystalline phase in the samples is due to the introduction of aromatic nuclei, methyl groups in the form of side branches and flexible simple ether bonds into their rigid block due to the use of 2,2-bis-[4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-propane. As a result, the degree of phase separation decreases, phase compatibility increases and the ability of the polymer to elastic recovery improves. The use of 1,4-butanediol leads to the formation of a more ordered polymer structure, which contributes to the crystallization of the oligoester block. It has been established that replacing the aliphatic chain extender with an aromatic one results in obtaining low-modulus thermoplastic elastomers, reducing their hardness values, no residual deformations after removing the load, a slight decrease in strength, and an increase in thermal stability. An increase in the length of the rigid block causes an increase in the elastic modulus, strength, and hardness of the material.

**Keywords:** urethane thermoplastic elastomer, oligobutylene glycol adipate, diphenylmethane diisocyanate, chain extender, 2,2-bis-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane, 1,4-butanediol

# Для цитирования:

Бакирова И.Н., Минеева Т.А. Влияние структуры удлинителя цепи и размера жесткого блока на структуру и свойства сложноэфирных уретановых термоэластопластов конструкционного назначения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 6. С. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7192.

### For citation:

Bakirova I.N., Mineeva T.A. Influence of chain extender structure and rigid block size on structure and properties of ester urethane thermoplastic elastomers for constructional purposes. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2025. V. 68. N 6. P. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7192.

# ВВЕДЕНИЕ

Полиуретан является одним из самых универсальных полимеров, на основе которого можно получать широкий спектр материалов: газонаполненные и монолитные полимеры, лаки, клеи, герметики, волокна и др. [1-5]. Среди них особое место занимают полиуретановые термоэластопласты (ППУ) конструкционного назначения, представляющие собой линейные полимеры с чередующимися твердыми блоками, образованными диизоцианатом и удлинителем цепи, и мягкими блоками, состоящими из олигоэфира. В конечном материале в результате микрофазового разделения образуются ассоциаты жестких блоков, связанные водородными связями, которые выполняют роль центров сшивания гибких блоков [6-11]. Благодаря своей особой химической структуре эти материалы характеризуются исключительно высокой стойкостью к истиранию, прочностью, эластичностью в сочетании с твердостью, вибропоглощающей способностью, химической и коррозионной стойкостью [5, 12-15]. К преимуществам этого вида полиуретанов следует также отнести их перерабатываемость в изделия такими высокопроизводительными методами, как экструзия и литье под давлением, существенно снижающими себестоимость готовой продукции [5, 16, 17]. Ценный комплекс эксплуатационных свойств в сочетании с технологичностью определяют их конкурентоспособность среди полимерных материалов и востребованность в различных отраслях промышленности. Их используют в обувной промышленности, автомобилестроении, машиностроении и моторостроении, медицине для изготовления изделий конструкционного назначения [5, 18-20]. Спрос на ТПУ инициирует работы по их синтезу и исследованию свойств.

Ранее были синтезированы и изучены свойства литьевого монолитного полиуретана и ТПУ клеевого назначения с использованием в качестве удлинителя цепи 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]-пропана (ДФП-2) в сравнении с аналогами, в которых роль удлинителя выполняет 1,4-бутандиол [21, 22]. Настоящее исследование является продолжением этих работ и посвящено исследованию влияния структуры выше перечисленных удлинителей цепи на структуру и свойства сложноэфирных ТПУ конструкционного назначения.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Реагенты

Исходными соединениями для синтеза ТПУ служили: ДФП-2, полученный по методике [23],  $T_{n\pi} = 111$  °C, содержание OH-групп 11% (мас.); 1,4бутандиол (БД),  $T_{n\pi} = 20$  °C,  $T_{\kappa un} = 235$ °C, ТУ 64-5-105–86; олигобутиленгликольадипинат (ОБА), содержание OH-групп 1,9% (мас.), кислотное число 0,3 (мг КОН/г), ТУ 2226-010-58646534-2015; 4,4'-(пропан-2,2-диил)дифенол (ДФП),  $T_{n\pi} = 157$  °C,  $T_{\kappa un} = 220$  °C, ТУ 2423-172-00203335-2007; 4,4'дифенилметандиизоцианат (МДИ), содержание NCO-групп 33,6% (мас.),  $T_{n\pi} = 40$  °C,  $T_{\kappa un} = 190$  °C.

# Методика синтеза ТПУ

Синтез ТПУ осуществляли одностадийным способом. В емкость, снабженную мешалкой и термометром, загружали расчетное количество олигоэфирдиола ОБА, удлинителя цепи БД, или ДФП-2, или ДФП. Для удаления остаточной влаги смесь олигоэфирдиола и удлинителя цепи вакуумировали при 110 °С в течение 90 мин. Далее смесь охлаждали до 50 °C и приливали предварительно МДИ. Мольное расплавленный соотношение [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2, или БД] = 1/2÷3/1÷2 и [ОБА]/ /[МДИ]/[ДФП] = 1/2/1. При этом [NCO]/[OH] = 1. Синтез ТПУ вели под вакуумом в течение 2-3 мин. Затем реакционную массу заливали в предварительно смазанные антиадгезионной смазкой щелевые формы. После термостатирования при 110 °С в течение 1 сут. образцы извлекали из форм, выдерживали при комнатной температуре не менее 10 дней и направляли на испытания.

#### Приборы и оборудование

Деформационно-прочностные свойства ТПУ определяли в режиме одноосного растяжения на испытательной машине Testometric AT/CT при скорости движения нижнего зажима 500 мм/мин, эластичность по отскоку определяли на упругомере типа Шоба, твердость по Шору А – на твердомере ТИР 2033А.

Структурный анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker «D2 Phaser» при широких углах рассеяния. Регистрация дифрактограмм проводилась при следующих условиях: медная рентгеновская трубка, длина волны – 1,54 Å, диапазон углов 20 от 5° до 90° с шагом 0,04°, щели Соллера: на трубке – 0,6 мм, на детекторе – 5 мм, антирассеивающая щель – 1 мм, угол на детекторе – 5°, генератор: рабочее напряжение – 30 кВ, рабочая сила тока – 10 мА.

Термомеханический анализ (ТМА) образцов осуществляли на анализаторе NETZSCH ТМА 402 F1 Нурегіоп, скорость нагрева 5 °С/мин, нагрузка 3 H, среда аргон.

### Методы исследования

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

Содержание ОН-групп в ОБА, ДФП-2 и БД определяли согласно ГОСТ 25261-82.

Содержание NCO-групп в МДИ определяли химическим анализом, основанном на титровании раствора изоцианата в смеси диэтиламина в ацетоне 0,1 н раствором соляной кислоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ТПУ, полученные с использованием в качестве удлинителя цепи ДФП-2 и БД, были названы соответственно ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД. Их синтез проводили по рецептурам, представленным в табл. 1.

Таблица 1

Рецептурный состав ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД; влияние природы удлинителя, мольного соотношение реагентов на молекулярную массу жесткого блока и его процентного содержания в ТПУ при [NCO]/[OH]=1 *Table 1.* The recipe composition of TPU-DFP-2 and TPU-BD; the influence of the nature of the extender, the molar ratio of the reagents on the molecular weight of the rigid block and its percentage content in TPU at [NCO]/[OH] = 1

	is of the reagents on the molecular weight of the right block and its percentage content in the at [1000][011]						
		Мольное соотношение исходных реагентов			Концевые	ММ жесткого	
					функциональные группы	блока/содержание жесткого	
	ОБА	МДИ	ДФП-2	БД	ТПУ	блока в ТПУ, %	
	1,0	2,0	1,0	-	-OH, -NCO	818/32	
	1,0	2,0	-	1,0	-OH, -NCO	592/25	
	1,0	3,0	2,0	-	-OH, -NCO	1384/44	
Ī	1,0	3,0	-	2,0	-OH, -NCO	932/35	

# И.Н. Бакирова, Т.А. Минеева

Роль каждого компонента, участвующего в формировании структуры ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД, как блочного полимера, состоящего из чередующихся жестких и гибких блоков, для наглядности проиллюстрирована на рис. 1.



Рис. 1. Схематичное изображение основных реагентов и их роль в формировании блочной структуры ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД

Fig. 1. Schematic representation of the main reagents and their role in the formation of the block structure of TPU-DFP-2 and TPU-BD

В конечном материале в результате микрофазного разделения образуются ассоциаты жестких блоков, связанные водородными связями, которые выполняют роль центров сшивания гибких блоков [8] (рис. 2).



Гибкие блоки Жесткие блоки Рис. 2. Ассоциаты жестких блоков в ТПУ Fig. 2. Associates of rigid blocks in TPU

Структура основного звена ТПУ-ДФП-2 приведена на схеме 1, а для ТПУ-БД – на схеме 2.

Результаты испытаний ТПУ (табл. 2) показывают, что внешний вид и физико-механические свойства полимеров определяются как строением удлинителя цепи, так и величиной жесткого блока.



где мото - остаток ОБА



Схема 2 Scheme 2

### Таблица 2

Влияние природы удлинителя на физико-механические показатели ТПУ при различных соотношениях [NCO]/[OH]

 Table 2. The influence of the nature of the extender on the physical and mechanical properties of TPU at different

 [NCO]/[OH] ratios

Chořema		[ОБА]/[МДИ]/		
Своиства	ДФП-2	БД	ДФП	[Диол]
1	2	3	4	5
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный	Закристаллизованный	
Условное напряжение				
при удлинении:				
100%, МПа	2,6	4,7	5,6	
300%, МПа	3,3	9,1	8,2	1,0/2,0/1,0
Условная прочность при растяжении, МПа	23,2	26,5	26,5	
Относительное удлинение при разрыве, %	480	780	455	

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
Относительная остаточная				
деформация после разрыва, %	0	80	28	
Эластичность по отскоку, %	40	45	18	
Твердость по Шору А, усл. ед	70	96	88	
Показатель текучести расплава, г / 10 мин	1,68	6,78	_	
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный	_	
Условное напряжение				
при удлинении: 100%, МПа 300%, МПа	2,2 5,4	6,9 11,3	_	1,0/3,0/2,0
Условная прочность при растяжении, МПа	26,3	29,6	_	
Относительное удлинение при разрыве, %	460	730	_	
Относительная остаточная			_	
деформация после разрыва, %	0	56		
Эластичность по отскоку, %	16	40	_	
Твердость по Шору А, усл. ед	75	98	_	
Показатель текучести расплава, г / 10 мин	1,15	_	_	

Образцы, в которых жесткий блок сформирован ДФП-2, являются аморфными. Применение же БД, наоборот, приводит к получению закристаллизованных полимеров. Результаты визуального осмотра внешнего вида ТПУ подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах обоих образцов ТПУ-ДФП-2 (рис. 3) наблюдается наличие одного широкого интерференционного максимума в области  $2\theta = 20^{\circ}$ , указывающее на аморфную структуру полимеров.



 Рис. 3. Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы

 ТПУ-ДФП-2 с различной величиной жесткого блока, где

 1- [OБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0;

 2- [OБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/3,0/2,0

 Fig. 3. Wide-angle X-ray diffraction patterns of TPU-DFP-2 with different hard block sizes, where

 1- [OBA]/[MDI]/[DFP-2] = 1.0/2.0/1.0;

 2- [OBA]/[MDI]/[DFP-2] = 1.0/2.0/2.0

В отличие от ТПУ-ДФП-2, образцы ТПУ-БД являются аморфно-кристаллическими. Об этом

ChemChemTech. 2025. V. 68. N 6

свидетельствует наличие нескольких достаточно узких интерференционных пиков в интервале 20 от 19° до 24°, отвечающих за кристаллизацию олигоэфирного блока [24] (рис. 4). Причем, увеличение размера жесткого блока повышает степень кристалличности с 26% до 47%.



Рис. 4. Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы ППУ-БД с различной величиной жесткого блока, где 1- [OБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0; 2- [OБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/3,0/2,0 Fig. 4. Wide-angle X-ray diffraction patterns of TPU-BD with different hard block sizes, where 1- [OBA]/[MDI]/[BD] = 1.0/2.0/1.0; 2- [OBA]/[MDI]/[BD] = 1.0/3.0/2.0

Отсутствие кристаллической фазы у образцов ТПУ-ДФП-2 связано с введением в структуру их жесткого блока фрагментов ДФП-2 (2): ароматических ядер, метильных групп в виде боковых ответвлений и простых эфирных связей С<sub>Рh</sub>–O–C, имеющих низкий потенциальный барьер вращения. Все эти группы препятствуют образованию сильных уретан-уретановых водородных связей, вызывающих агломерацию жестких блоков. В результате уменьшается степень фазового разделения, увеличивается совместимость фаз, нарушается упорядоченность упаковки макромолекул и улучшается способность полимера к восстановлению (релаксации) после снятия нагрузки. Этим объясняется отсутствие кристалличности и остаточных деформаций в образцах на основе ДФП-2 (табл. 2, рис. 3). Подтверждением влияния С<sub>Рh</sub>–O– С связи на подвижность макромолекул является сравнение свойств ТПУ-ДФП-2 со специально синтезированным для этих целей ТПУ-ДФП. В качестве удлинителя цепи при синтезе последнего использовали ДФП, в структуре которого, в отличие от ДФП-2, нет С<sub>Рh</sub>-О-С связи. Эта разница явилась причиной наблюдаемой кристаллизации образца на основе ДФП и накопления в нем остаточной деформации (табл. 2).

Использование БД для формирования жесткого блока ТПУ приводит к более полному разделению фаз, поскольку в структуре указанного удлинителя цепи отсутствуют группы, затрудняющие объединение жестких блоков в ассоциаты. Кроме того, размер жесткого блока ТПУ-БД меньше (2) по сравнению с таковым ТПУ-ДФП-2 (1) (табл. 1), что обеспечивает большую концентрацию уретановых групп в первом полимере и способствует возникновению с их участием интенсивных водородных связей. Последние способствуют образованию ассоциатов жестких блоков. Олигоэфирные блоки также объединяются между собой слабыми физическими взаимодействиями. В результате формируется более упорядоченная структура у ТПУ-БД, благоприятствующая кристаллизации олигоэфирного блока.

Анализ влияния структуры удлинителя цепи на прочностные свойства полимеров (табл. 2) показывает, что по модулю упругости и прочности аморфные образцы, полученные с использованием ДФП-2, уступают закристаллизованным, выполненным с применением БД. Объяснением полученных закономерностей служит кристаллизация олигоэфирного блока ТПУ-БД, которая при растяжении увеличивает прочностные свойства полимеров за счет дополнительного усиления полимера образующимися кристаллитами. Однако по значениям прочности ТПУ-ДФП-2 незначительно уступают ТПУ-БД. При этом наличие в структуре ТПУ-ДФП-2 простых эфирных связей обеспечивает таким полимерам отсутствие остаточной деформации после снятия нагрузки.

Увеличением протяженности жесткого блока ТПУ-ДФП-2 с 32% до 44%, а у ТПУ-БД с 25% до 35% (табл. 1) приводит в обоих типах ТПУ к повышению модуля упругости, прочности и твердости (табл. 2) вследствие увеличения уретан-уретановых водородных связей.

Оценка температурного диапазона эксплуатации проводилась методом ТМА. Протестированный образец ТПУ-ДФП-2 ([ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = = 1,0/2,0/1,0) показал наличие на ТМ-кривой двух релаксационных переходов (рис. 5). Первый связан с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Вторая ступень обусловлена переходом анализируемого образца из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Замена ароматического диольного удлинителя на алифатический приводит к изменению профиля ТМкривой. На температурной зависимости деформируемости ТПУ-БД ([ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0) (рис. 6), в отличие от ТПУ-ДФП-2, фиксируется дополнительная промежуточная температурная область, отвечающая за рекристаллизацию полимера за счет проявления сегментальной подвижности олигоэфирного блока.

Увеличение размера жесткого блока не изменяет профиля ТМ-кривых, но смещает релаксационные переходы в область повышенных температур (табл. 3).



Таблица З

Table 3. Data from testing TPU samples using the TMA method					
Лиот	Соотношение	Температура	Температура	Температура	
диол	[ОБА]/[МДИ]/[Диол]	стеклования, °С	кристаллизации, °С	текучести, °С	
ДФП-2	1/2/1	Минус 27	Не выявлено	176	
ДФП-2	1/3/2	Минус 12	Не выявлено	186	
БД	1/2/1	Минус 42	38	155	
БД	1/3/2	Минус 24	42	163	

Данные испытания образцов ТПУ методом ТМА



Рис. 6. ТМ-кривая ТПУ-БД ([ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0) Fig. 6. TM curve of TPU- BD ([ОВА]/[MDI]/[BD] = 1.0/2.0/1.0)

Сопоставляя значения температурных переходов, можно видеть, что у ТПУ-ДФП-2 температура стеклования и температура текучести находится в зоне более высоких температур в сравнении с аналогами ТПУ-БД (табл. 3). Наблюдаемое обусловлено наличием в структуре первых образцов большей концентрации относительно термостойких ароматических ядер, которые с одной сто-

### ЛИТЕРАТУРА

- Akindoyo J.O., Beg M.D., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnama N., Yuvarajc A.R. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.* 2016. V. 115. P. 113820-114968. DOI: 10.1039/C6RA14525F.
- Gama N.V., Ferreira A., Barros-Timmons A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials*. 2018. V. 11. N 10. 1841. DOI: 10.3390/ma11101841.
- Панов Ю.Т., Ермолаева Е.В., Чижова Л.А. Влияние наполнителей на свойства однокомпонентных герметиков на основе силилированных полиуретанов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 110-115. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6804.

ChemChemTech. 2025. V. 68. N 6

роны способствуют повышению теплостойкости полимеров, а с другой стороны понижают морозостойкость вследствие ограничения подвижности олигоэфирных цепей.

#### выводы

Выявлено, что жесткий блок сложноэфирного уретанового термоэластопласта, сформированный с участием 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]-пропана, взамен 1,4-бутандиола, и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, нарушает упорядоченность упаковки макромолекул, что позволяет устранить кристаллизацию полимера и его склонность к накоплению остаточных деформаций.

Показано, что уретановые термоэластопласты, полученные с использованием 2,2-бис-[4-(2гидроксиэтокси)-фенил]-пропана, по модулю упругости, прочности и твердости уступают аналогам на основе 1,4-бутандиола, но превосходят их по термоустойчивости.

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 of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

### $R \, E \, F \, E \, R \, E \, N \, C \, E \, S$

- Akindoyo J.O., Beg M.D., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnama N., Yuvarajc A.R. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.* 2016. V. 115. P. 113820-114968. DOI: 10.1039/C6RA14525F.
- Gama N.V., Ferreira A., Barros-Timmons A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials*. 2018. V. 11. N 10. 1841. DOI: 10.3390/ma11101841.
- Panov Yu.T., Ermolaeva E.V., Chizhova L.A. Effect of fillers on the characteristics of single-component sealants based on si lylated polyurethanes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 9. P. 110-115 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6804.

### И.Н. Бакирова, Т.А. Минеева

- Бакирова И.Н., Бурылина В.А. Синез полиуретанового клея-расплава на основе оксипропилированного дифенилолпропана и свойства клеевых соединений на его основе. Клеи. Герметики. Технологии. 2023. N 1. C. 23-29. DOI: 10.31044/1813-7008-2023-1-23-29.
- 5. Зонненшайн М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение. СПб.: ЦОП Профессия. 2018. 576 с.
- Datta J., Kasprzyk P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review. *Polym. Eng. Sci.* 2018. V. 58. N S1. P. E14-E35. DOI: 10.1002/pen.24633.
- Choi J., Jang J.U., Yin W.B., Lee B., Lee K.J. Synthesis of highly functionalized thermoplastic polyurethanes and their potential applications. *Polymer.* 2017. V. 116. P. 287-294. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.03.083.
- 8. Горбунова М.А, Анохина Д.В., Бадамшина Э.Р. Современные достижения в области получения и использования термопластичных частично кристаллических полиуретанов с эффектом памяти формы. Высокомолек. Соед. Сер. Б. 2020. Т. 62. № 5. С. 323–347. DOI: 10.31857/S2308113920050071.
- Bonab V.S., Ica Manas-Zloczowe I. Revisiting thermoplastic polyurethane, from composition to morphology and properties. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2017. V. 55. N 20. P. 1553-1564. DOI: 10.1002/polb.24413.
- Prisacariu C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. Springer Science & Business Media. 2011. 255 p. DOI: 10.1007/978-3-7091-0514-6.
- Wu C.-H., Huang Y.-C., Chen W.-L., Lin Y.-Y., Dai S. A., Tung S.-H., Jeng R.-J. Size-dependent phase separation and thermomechanical properties of thermoplastic polyurethanes. *Polymer.* 2020. V. 210. P. 123075. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123075.
- Russo P., Lavorgna M., Piscitelli F., Acierno D., Maio L. Di. Thermoplastic polyurethane films reinforced with carbon nanotubes: The effect of processing on the structure and mechanical properties. *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. N 2. P. 379-388. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.11.008.
- Qi H.J., Boyce M.C. Stress–strain behavior of thermoplastic polyurethanes. *Mech. Mater.* 2005. V. 37. N 8. P. 817-839. DOI: 10.1016/j.mechmat.2004.08.001.
- Jiang S., Guo Z., Yuan C., Liu A., Bai X. Study on the tribological properties of modified polyurethane material for water-lubricated stern bearing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. N 22. DOI: 10.1002/app.46305.
- Charlon M., Heinrich B., Matter Y., Couzigné E., Donnio B., Avérous L. Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols. *Eur. Polym. J.* 2014. V. 61. P. 197-205. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.012.
- Menon A.V., Madras G., Bose S. The journey of self-healing and shape memory polyurethanes from bench to translational research. *Polym. Chem.* 2019. N 32. P. 4363-4498. DOI: 10.1039/c9py00854c.
- 17. **Szycher M.** Szycher's handbook of polyurethanes. Boca Ra ton: Taylor & Francis Group, LLC. 2013. 1092 p. DOI: 10.1201/b12343.
- Padsalgikar A.D. Applications of Polyurethanes in Medical Devices. Elsevier Inc. 2022. 282 p. DOI: 10.1016/C2019-0-00382-2.
- Rajic I., Bajsic E.G., Grguric T.H. Application of polyurethane in the production of shoe soles. *Leather Footwea J.* 2020. V. 69. N 1. P. 7-9. DOI: 10.34187/ko.69.1.2.

- Bakirova I.N., Burylina V.A. Synthesis of a Polyurethane Hot-Melt Adhesive Based on Hydroxypropylated Diphenylolpropane and Properties of Adhesive Joints Based on It. *Polym. Sci., Ser. D.* 2023. V. 16. N 3. P. 736–741. DOI: 10.1134/S1995421223030048.
- Sonnenschein M.F. Polyurethanes: science, technology, markets and trends. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2015. 440 p. DOI: 10.1002/9781118901274.
- Datta J., Kasprzyk P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review. *Polym. Eng. Sci.* 2018. V. 58. N S1. P. E14-E35. DOI: 10.1002/pen.24633.
- Choi J., Jang J.U., Yin W.B., Lee B., Lee K.J. Synthesis of highly functionalized thermoplastic polyurethanes and their potential applications. *Polymer*. 2017. V. 116. P. 287-294. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.03.083.
- 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. P. 427-450. DOI: 10.1134/S1560090420050073.
- Bonab V.S., Ica Manas-Zloczowe I. Revisiting thermoplastic polyurethane, from composition to morphology and properties. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2017. V. 55. N 20. P. 1553-1564. DOI: 10.1002/polb.24413.
- Prisacariu C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. Springer Science & Business Media. 2011. 255 p. DOI: 10.1007/978-3-7091-0514-6.
- Wu C.-H., Huang Y.-C., Chen W.-L., Lin Y.-Y., Dai S. A., Tung S.-H., Jeng R.-J. Size-dependent phase separation and thermomechanical properties of thermoplastic polyurethanes. *Polymer.* 2020. V. 210. P. 123075. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123075.
- Russo P., Lavorgna M., Piscitelli F., Acierno D., Maio L. Di. Thermoplastic polyurethane films reinforced with carbon nanotubes: The effect of processing on the structure and mechanical properties. *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. N 2. P. 379-388. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.11.008.
- Qi H.J., Boyce M.C. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes. *Mech. Maters*. 2005. V. 37. N 8. P. 817-839. DOI: 10.1016/j.mechmat.2004.08.001.
- Jiang S., Guo Z., Yuan C., Liu A., Bai X. Study on the tribological properties of modified polyurethane material for water-lubricated stern bearing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. N 22. DOI: 10.1002/app.46305.
- Charlon M., Heinrich B., Matter Y., Couzigné E., Donnio B., Avérous L. Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols. *Eur. Polym. J.* 2014. V. 61. P. 197-205. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.012.
- Menon A.V., Madras G., Bose S. The journey of self-healing and shape memory polyurethanes from bench to translational research. *Polym. Chem.* 2019. N 32. P. 4363-4498. DOI: 10.1039/c9py00854c.
- Szycher M. Szycher's handbook of polyurethanes. Boca Ra ton: Taylor & Francis Group, LLC. 2013. 1092 p. DOI: 10.1201/b12343.
- Padsalgikar A.D. Applications of Polyurethanes in Medical Devices. Elsevier Inc. 2022. 282 p. DOI: 10.1016/C2019-0-00382-2.
- 19. **Rajic I., Bajsic E.G., Grguric T.H.** Application of polyurethane in the production of shoe soles. *Leather Footwea J.* 2020. V. 69. N 1. P. 7-9. DOI: 10.34187/ko.69.1.2.

- Yao Y., Xiao M., Liu W. A short review on self-healing thermoplastic polyurethanes. *Macromolec. Chem. Phys.* 2021. V. 222. N 8. DOI: 10.1002/macp.202100002.
- 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. N 4. P. 866–871. DOI: 10.1134/S1070363224040133.
- 22. Бакирова И.Н., Минсева 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.
- 23. Галкина Н.В., Пасерб М.А., Кириллова А.С., Бакирова И.Н., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. Синтез бис-2-гидроксиэтилового эфира 4,4'-диоксидифенил-2,2пропана с использованием в качестве катализатора ионной жидкости. Вестн. Казан. Технол. ун-та. 2015. Т. 18. Вып. 4. С. 32-35.
- Lei W., Fang C., Zhou X., Cheng Y., Yang R., Liu D. Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders. *Thermochim. Acta.* 2017. V. 653. P. 116-125. DOI: 10.1016/j.tca.2017.04.008.

- Yao Y., Xiao M., Liu W. A short review on self-healing thermoplastic polyurethanes. *Macromolec. Chem. Phys.* 2021. V. 222. N 8. DOI: 10.1002/macp.202100002.
- 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. N 4. P. 866–871. DOI: 10.1134/S1070363224040133.
- 22. Bakirova I.N., Mineeva T.A. Synthesis of thermoplastic polyurethane using aromatic diols as a chain extender and de velopment of adhesive compositions based on it. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2024. V. 67. N 11. P. 106-113 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.
- Galkina N.V., Paserb M.A., Kirillova A.S., IBakirova.N., Samuilov A.J., Samuilov J.D. Synthesis of bis-2-hydroxyethyl ether of 4,4'-dioxydiphenyl-2,2-propane with ionic liquid as a catalyst. *Vest. Kazan Tekhnol. Univ.* 2015. V. 18. N 4. P. 32-35 (in Russian).
- Lei W., Fang C., Zhou X., Cheng Y., Yang R., Liu D. Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders. *Thermochim. Acta.* 2017. V. 653. P. 116-125. DOI: 10.1016/j.tca.2017.04.008.

Поступила в редакцию 20.12.2024 Принята к опубликованию 17.02.2025

Received 20.12.2024 Accepted 17.02.2025