

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ ПОЛИЭФИРГИДРОКСИЛУРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ФАЗОВЫМ СТРОЕНИЕМ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЛЕЕВ

© В. Н. Стрельников, В. Ю. Сеничев, А. И. Слободинюк*, А. В. Савчук, Э. В. Погорельцев

Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

*E-mail: slobodinyuk.aleksey.ktn@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 июня 2019 г.

После доработки 13 августа 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

На основе смесей эпоксиуретановых олигомеров и диэфиридигидроуретана, синтезированных с использованием изофорондиизоцианата, получены полиэфиргидроксиуретановые эластомеры и изучены их свойства. Методами калориметрии и оптической микроскопии доказана гетерогенность полученных материалов. Преимущества этих материалов по прочностным и адгезионным характеристикам продемонстрированы в сравнении с аналогами, изготовленными с использованием 2,4-толуилendiизоцианата.

Ключевые слова: эпоксиуретановые олигомеры; диизоцианат; прочность; адгезия; критическая деформация

DOI: 10.1134/S0044461819100037

Уретансодержащие сегментированные эластомеры, состоящие из чередующихся гибких и жестких блоков, находят применение в различных областях промышленности и строительной индустрии [1–3]. Свойства таких материалов могут регулироваться в широких пределах благодаря использованию олигомеров различного химического строения, диизоцианатов, низкомолекулярных удлинителей цепи [3, 4].

Особое место среди уретановых эластомеров занимают полиуретаны на основе эпоксиуретановых олигомеров, отличающихся не только повышенным содержанием уретановых групп, но и наличием гидроксильных групп в цепи, образующихся в процессе реакций отверждения. Такие эластомеры состоят, как правило, из чередующихся гибких и жестких блоков, благодаря хорошим адгезионным качествам, диэлектрическим свойствам и механическим характеристикам они применяются в качестве основы адгезивов [5–8] и заливочных компаундов различного назначения [9–12]. В качестве отвердителей эпоксиуретановых олигомеров используют амины, ангидриды дикарбоновых кислот, соединения с карбоксильными группами [13].

Для использования в условиях Крайнего Севера предложены полиэфиргидроксиуретановые эластомеры на основе олиготетраметиленоксиддиола с низкой температурой стеклования (ниже -70°C), которые даже при «холодном» отверждении ($20\text{--}25^{\circ}\text{C}$) позволяют получать эластомеры с приемлемым уровнем прочностных свойств ($20\text{--}25$ МПа при комнатной температуре), что в выгодную сторону отличает их от полидиенуретанэпоксидов, у которых прочность в аналогичных условиях не превышает $4\text{--}6$ МПа [14].

Использование для синтеза полиуретанов эпоксиуретановых олигомеров ставит вопрос о дальнейшей оптимизации их строения, поскольку близкие по структуре к полиэфиргидроксиуретановым эластомерам полиуретанмочевины или термопластичные полиуретаны имеют значительно более высокий уровень прочностных свойств (до $40\text{--}45$ МПа). Такой уровень прочности в указанных полимерах обусловлен главным образом повышенной степенью фазового разделения, в результате которого образуется большое количество микрофазы, играющей роль усиливающего наполнителя [15].

Согласно ранним публикациям, признаки разделения фаз были обнаружены не только для полиуретанов, синтезированных на основе олигоуретанэпоксидов, но даже для этих исходных олигомеров, что объяснялось наличием отдельной фазы диглицидилуретана, образующегося в процессе эпоксидирования изоцианатсодержащих форполимеров в случае наличия в форполимерах свободного диизоцианата [16]. Однако детальных исследований фазовой структуры полиуретанов, синтезированных на основе эпоксиуретановых олигомеров, не проводилось, что крайне затрудняет разработку перспективных материалов на их основе. Тем не менее некоторые экспериментальные результаты, полученные ранее авторами для полиуретанмочевин, дали основание предположить, что введение в процесс синтеза эпоксиуретановых олигомеров изофорондиизоцианата (ИФДИ) могло бы позитивно сказаться на образовании более оптимальной структуры жестких блоков, способных к перестройке в процессе деформирования, давая дополнительный вклад в упрочнение материала [15].

Задачей настоящей работы являлось исследование возможности кардинального улучшения технологических и физико-механических характеристик

связующих на основе олигоэфируретанэпоксидов за счет использования в процессе синтеза циклоалифатического диизоцианата во взаимосвязи с изучением структурных особенностей отвержденных материалов на их основе.

Экспериментальная часть

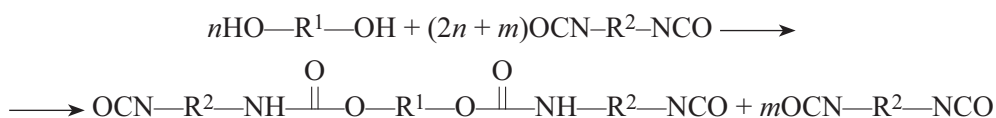
Эпоксиуретановые олигомеры серии ЭУОИ синтезировали на основе олиготетраметиленоксиддиола с молекулярной массой ≈ 1400 , изофорондиизоцианата и эпокиспиртов. Синтез проводился в две стадии: на первой стадии проходила реакция между олигодионом и изофорондиизоцианатом с образованием олигодиизоцианатов (ПФП-1–ПФП-5), на второй стадии — реакция между полученными олигодиизоцианатами и эпокиспиртом с получением олигомеров ЭУОИ-1–ЭУОИ-5 [6, 17–19]. Теоретические значения содержания функциональных групп в получаемых олигомерах рассчитывали исходя из мольных соотношений между исходными компонентами и их молекулярной массы.

Реакции синтеза эпоксиуретановых олигомеров и уретановых эластомеров на их основе представлены на схемах 1, 2.

Схема 1

Синтез эпоксиуретановых олигомеров

1-я стадия



2-я стадия

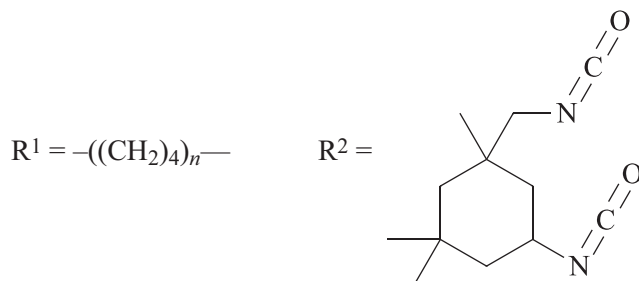
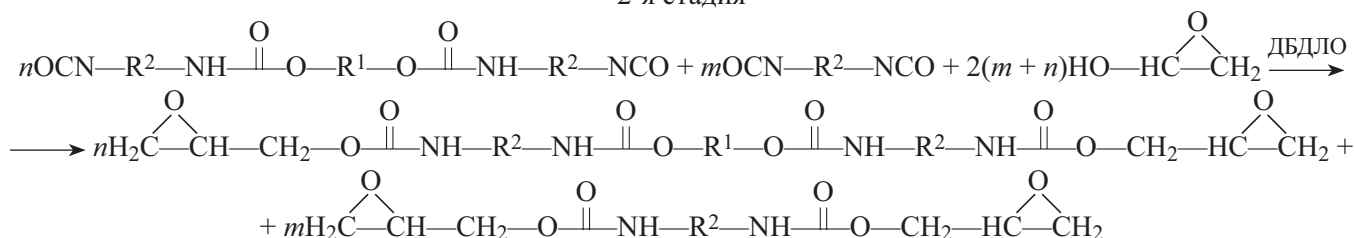
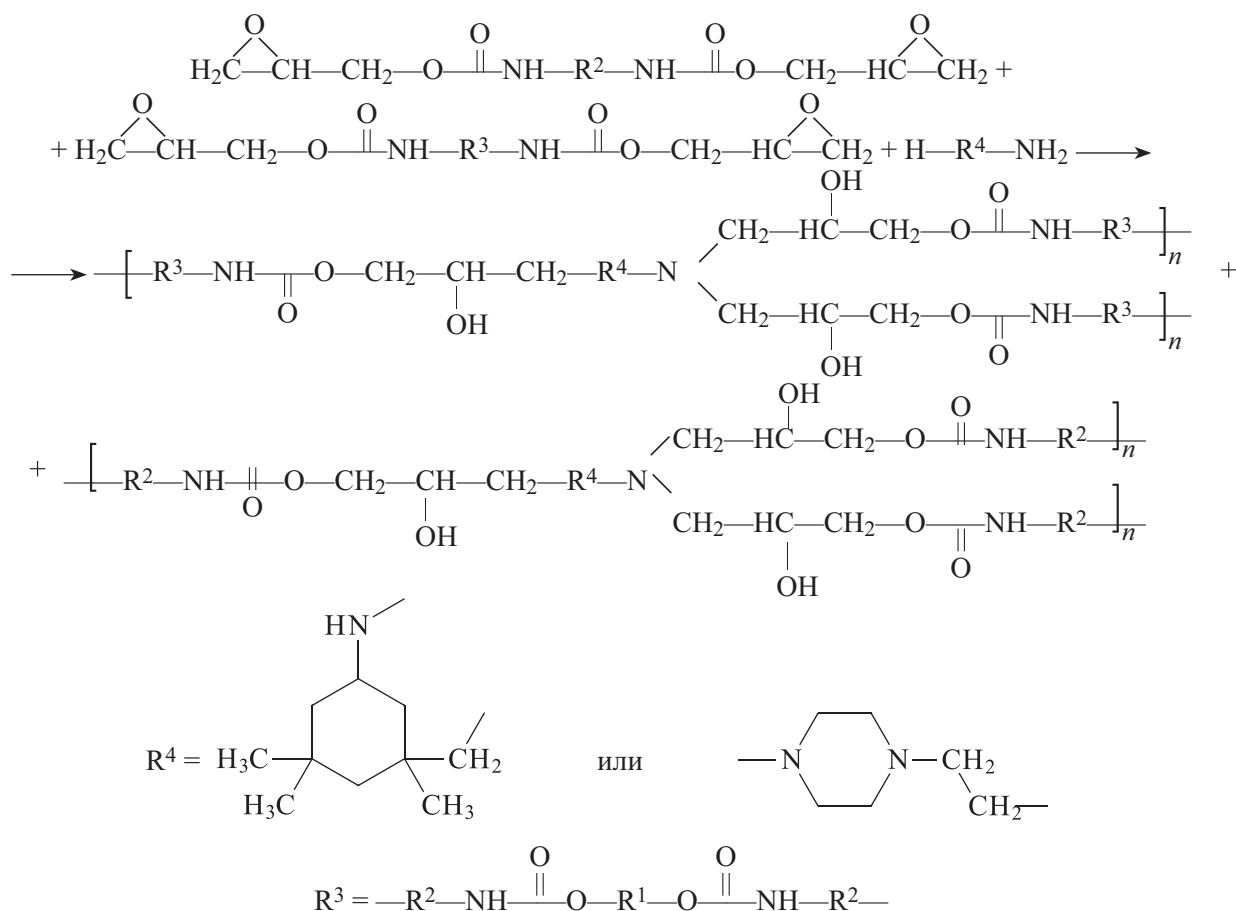


Схема 2

Синтез полиэфиргидроксилуретановых эластомеров



Характеристики синтезированных олигодиизоцианатов и эпоксиуретановых олигомеров на их основе приведены в табл. 1. Необходимо отметить,

что на второй стадии синтеза в процессе реакции эпоксидирования в случае использования псевдофорполимеров, содержащих свободный диизоцианат

Таблица 1

Характеристики эпоксиуретановых олигомеров серии ЭУОИ

Олигомер	Использованный олигодиизоцианат	Мольное отношение NCO:ОН при синтезе олигодиизоцианата	Мольная доля ДГУ в смеси олигомеров x_2	Содержание свободных функциональных групп в олигомере, %			
				изоцианатных (в олигодиизоцианате)		эпоксидных (в эпоксиуретановых олигомерах)	
				расчетное	фактическое	расчетное	фактическое
ЭУОИ-1	ПФП-1	2.03	0	4.68	4.55	4.32	4.26
ЭУОИ-2	ПФП-2	2.43	0.29	6.19	6.01	5.67	5.91
ЭУОИ-3	ПФП-3	2.73	0.41	7.24	7.14	6.58	6.49
ЭУОИ-4	ПФП-4	3.03	0.50	8.22	8.13	7.42	7.28
ЭУОИ-5	ПФП-5	4.03	0.66	11.09	9.99	9.81	8.70

(ПФП-2–ПФП-5), образуется смесь эпоксиуретанового олигомера и диглицидилуретана (ДГУ) (схема 1).

Синтезированные олигомеры использовали в дальнейшем для получения отвержденных образцов полиэфируретангидроксильных сшитых эластомеров серии ПУДЭ. В качестве отвердителей были использованы два жидких циклоалифатических амина: 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламин и аминоэтилпиперазин (АЭП) [20], который содержит одновременно первичный, вторичный и третичный атомы азота. Мольное соотношение эпоксиуретанового олигомера и амина составляло 1:0.87 при использовании аминоэтилпиперазина и 1:0.75 при использовании изофорондиизоцианата.

При проведении реакции отверждения эпоксиуретановые олигомеры перемешивали с амином в течение 5 мин в вакууме (1–2 кПа) при $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Полученную реакционную смесь термостатировали в течение 24 ч при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в металлических формах щелевого типа. Указанное время отверждения было установлено предварительно по полноте конверсии эпоксидных групп методом ИК-Фурье-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения при 910 см^{-1} [21, 22].

Температуру размягчения жесткой фазы T_n определяли методом термомеханического анализа на приборе TMA/SDTA 841^e METTLER TOLEDO при скорости сканирования $0.05\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$ под нагрузкой 0.015 МПа. Температуру стеклования T_g^s определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822^e METTLER TOLEDO при скорости сканирования $0.08\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$.

Механические испытания образцов полученных материалов проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3365 при температуре 25 ± 1 и $-70 \pm 1^\circ\text{C}$ согласно ISO 37–2013 с точностью $\pm 2\%$. При этом использовали среднее арифметическое значение из трех испытаний. В случае отклонения значений результатов более чем на 2% или если образец разрушался вне рабочей части, его браковали и проводили повторные испытания с использованием дополнительного образца. Определяли условную прочность σ_k (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию ε_k , условный модуль E_{100} (напряжение при относительной деформации образца $\varepsilon = 100\%$). Прочность при отрыве $\sigma_{\text{отрыв}}$ для клеевых соединений эластомера со сталью определяли согласно ГОСТ 14760–69 на образцах-грибках при толщине слоя полимера $2 \pm 0.1\text{ мм}$, прочность при сдвиге $\sigma_{\text{сдвиг}}$ клеевых соединений с алюминием марки АД0 — согласно ГОСТ 14759–69.

Изменение вязкости в процессе отверждения уретанэпоксидных композиций изучали на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Германия) с рабочим узлом конус–плита при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ и скорости сдвига 180 с^{-1} .

Микрофотографии исследуемых материалов получены на оптическом микроскопе OLIMPUS X501 с системой цифровой фотомикроскопии.

Обсуждение результатов

Использование изофорондиизоцианата на стадии синтеза промежуточных форполимеров с концевыми изоцианатными группами позволило в дальнейшем получить эпоксиуретановые олигомеры со стабильным содержанием функциональных эпоксидных групп, близким к теоретическому (табл. 1). Немаловажным явился также тот факт, что указанные эпоксиуретановые олигомеры при реакции с выбранными отвердителями представляли собой композиции с повышенным временем жизнеспособности — 40–50 мин при 25°C (по сравнению с аналогами на основе толуилендиизоцианата) [14], что потенциально могло способствовать микрофазовому разделению в отвержденных полиэфиргидроксилуретановых эластомерах.

Кроме того, наличие в эпоксиуретановых олигомерах примеси диглицидилуретана (в олигомерах ПФП-2–ПФП-5) также способствует фазовому разделению и, как будет показано ниже, является основной причиной появления сложной фазовой структуры в полиэфиргидроксилуретановых эластомерах. Мольная доля диглицидилуретана в смеси с эпоксиуретановыми олигомерами указана в табл. 1.

Действительно, свидетельства такого эффекта были получены при анализе ИК-спектров полученных пленок образцов ПУДЭ в области валентных колебаний карбонила, интервал волновых чисел $\nu = 1600\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). При этом для отнесения соответствующих полос поглощения использовали результаты спектральных исследований некоторых близких по строению полимеров с уретановыми группами [23, 24].

Прежде всего следует отметить, что для ПУДЭ-1 и ПУДЭ-6 (табл. 2) отчетливо проявляются две полосы поглощения в области колебания C=O -группы: полоса поглощения при 1695 см^{-1} , характеризующая водородную связь между двумя уретангидроксильными жесткими блоками, а также полоса поглощения при 1722 см^{-1} , относящаяся к поглощению свободного карбонила. Наличие таких полос свидетельствует о микрофазовом разделении в системе [23].

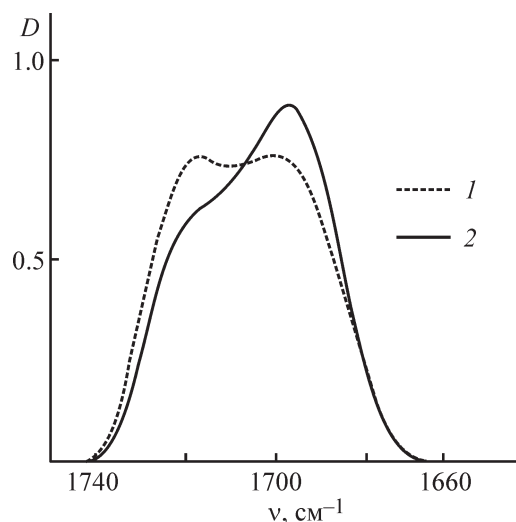


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров образцов полиэфируретангидроксильных эластомеров ПУДЭ-1 (1) и ПУДЭ-6 (2).

При этом интенсивность пика при 1695 см^{-1} выше у образца, синтезированного с использованием аминоэтилпиперазина, что характеризует его более высокой степенью микрофазового разделения (в сравнении с аналогами на основе изофорондиамин, ИФДА). Обычно при высоком содержании жестких сегментов (более 30%) повышенная степень фазового разделения ведет к росту прочности, так как уход большей части жестких сегментов в домены жестких блоков приводит к повышению сегментальной под-

вижности полимерных цепей эластичной матрицы и реализуется в улучшении деформативности конечного материала [23]. Аналогичный эффект был обнаружен и для исследуемой серии образцов (табл. 2).

На ДСК-термограммах отвержденных эластомеров, синтезированных на основе смесей эпоксиуретановых олигомеров и диглицидилуретана (рис. 2, а, б), проявляется эффект появления второй температуры стеклования, характерной для двухфазных систем (кривые 2–5, 7–10). Ранее было показано, что наличие в указанных олигомерах даже примесей диглицидилуретана приводит к появлению эффекта светорассеяния, что говорит об их термодинамической несовместимости [16].

Логичным будет предположить, что характерные проявления фазового разделения в отвержденных образцах серии ПУДЭ обусловлены выделением в отдельную фазу по мере отверждения сегментов полимерных цепей, содержащих относительно полярные фрагменты диглицидилуретана.

На рис. 3 представлены микрофотографии образцов ПУДЭ с различным содержанием диглицидилуретана и полученных с использованием различных аминов. Видно, что при увеличении содержания диглицидилуретана в смеси с эпоксиуретановыми олигомерами размер частиц увеличивается от 2–3 (при мольной доле диглицидилуретана 0.5) до 5–15 мкм (при мольной доле диглицидилуретана 0.66) (рис. 3, а, б). При этом на образцах, отвержденных АЭП, наблюдалось образование частиц диаме-

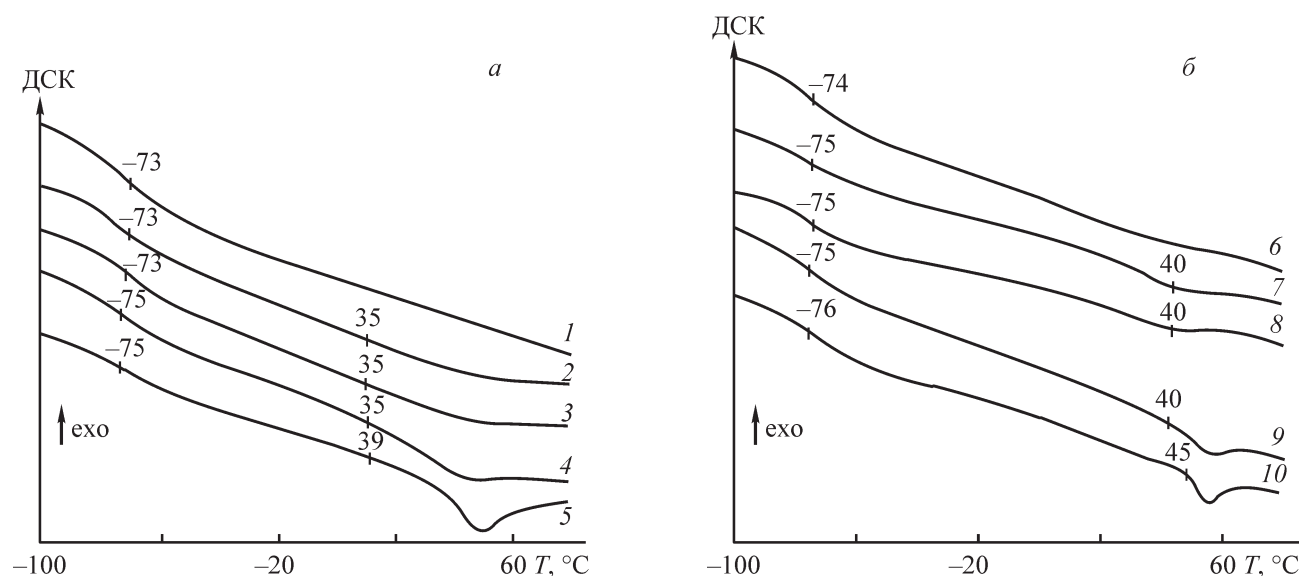


Рис. 2. ДСК-Термограммы образцов полиэфируретангидроксильных эластомеров ПУДЭ.

1 — ПУДЭ-1, 2 — ПУДЭ-2, 3 — ПУДЭ-3, 4 — ПУДЭ-4, 5 — ПУДЭ-5, 6 — ПУДЭ-6, 7 — ПУДЭ-7, 8 — ПУДЭ-8, 9 — ПУДЭ-9, 10 — ПУДЭ-10.

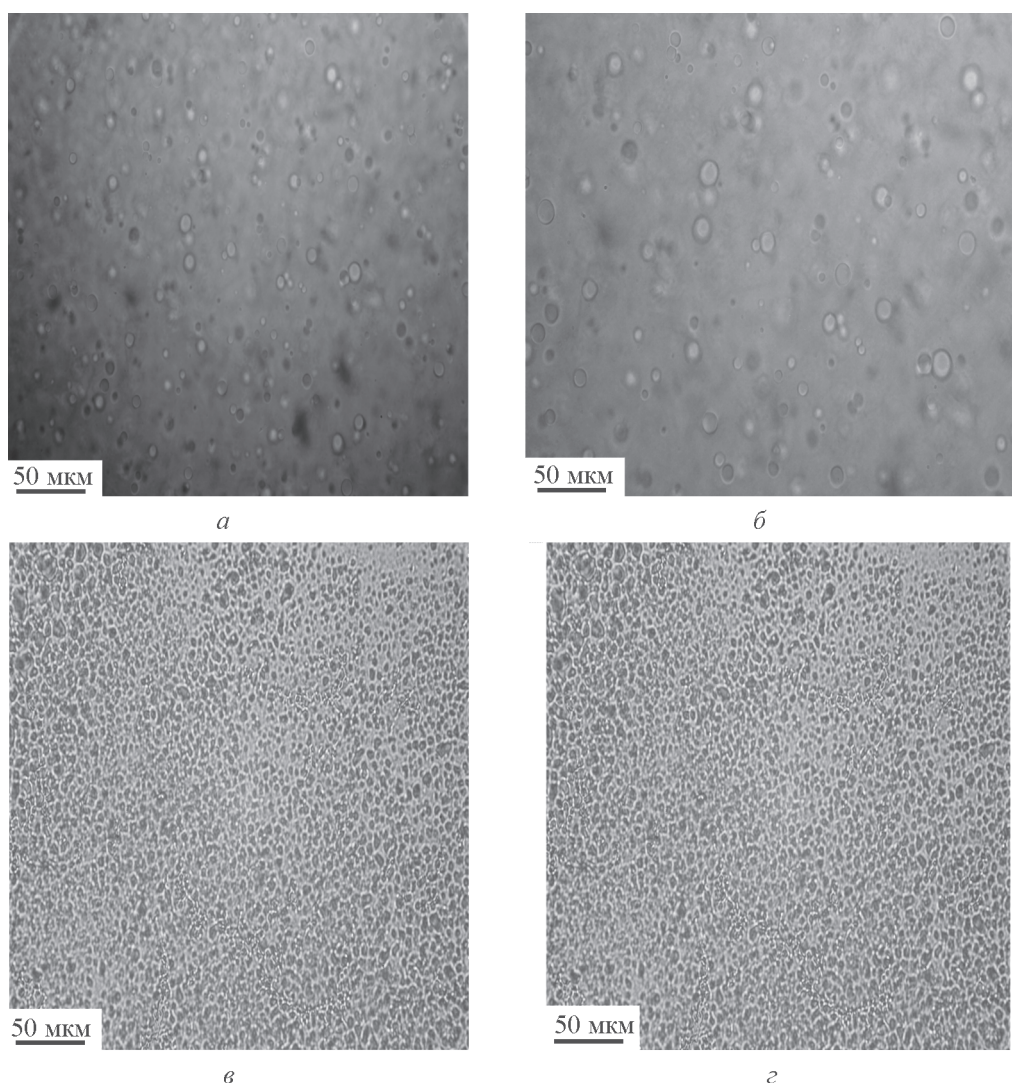


Рис. 3. Микрофотографии образцов полиэфируретангидроксильных эластомеров: ПУДЭ-9 (а), ПУДЭ-10 (б), ПУДЭ-4 (в), ПУДЭ-5 (г).

тром от 4–6 при мольной доле диглицидилуретана 0.5 (рис. 3, в) до 12–15 мкм при мольной доле диглицидилуретана 0.66 (рис. 3, г).

Наличие дисперсной фазы, играющей роль активного наполнителя, приводит к существенному повышению предела прочности σ_p исследуемых композитов. При этом независимо от концентрации ДГУ температура стеклования гибкой полимерной матрицы практически не изменяется (рис. 2). Это означает, что сегментальная подвижность полимерных цепей в эластичной матрице не ухудшается с ростом содержания диглицидилуретана. Этот рост ведет только к относительному повышению содержания жесткой фазы, играющей роль активного наполнителя, что приводит к существенному повышению условного модуля, твердости и прочности отвержденного материала (табл. 2).

На материалах, отвержденных изофорондиамин, более ярко проявляется эффект упрочнения при увеличении доли диглицидилуретана в смеси с эпоксиуретановым олигомером, что, на наш взгляд, связано с образованием разной структуры жесткой фазы ПУДЭ при использовании разных отвердителей. Так, в работе [14] показано, что при использовании изофорондиамина в качестве удлинителя цепи уретансодержащих эластомеров формируется «рыхлая» (малоупорядоченная) структура твердой фазы. Образование «рыхлой» твердой фазы обусловлено громоздкой структурой диамина, не удовлетворяющей принципу регулярности. Рыхлая структура способствует диссипации энергии при деформации полимера за счет дробления крупных жестких блоков на более мелкие, вследствие чего может проявляться эффект упрочнения материала при растяжении. Это и

Таблица 2

Физико-механические характеристики образцов полиэфируретангидроксильных эластомеров ПУДЭ

Образец	Использованный эпоксиуретановый олигомер	Отвердитель	Температура испытаний, °С	Условная прочность, МПа	Относительная критическая деформация, %	Условный модуль, МПа	Прочность адгезии, МПа	
							отрыв	сдвиг
ПУДЭ-1	ЭУОИ-1	АЭП	25	15.1	475	2.8	4.6	3.5
			–70	54.5	11	—	—	—
ПУДЭ-2	ЭУОИ-2		25	22.0	354	7.4	6.5	4.6
			–70	49.6	13	—	—	—
ПУДЭ-3	ЭУОИ-3		25	22.5	266	10.7	7.6	5.9
			–70	52.7	11	—	—	—
ПУДЭ-4	ЭУОИ-4		25	24.3	136	16.9	9.6	8.0
			–70	49.0	10	—	—	—
ПУДЭ-5	ЭУОИ-5		25	22.8	88	—	12.3	8.2
			–70	39.7	6	—	—	—
ПУДЭ-6	ЭУОИ-1	ИФДА	25	6.4	233	2.1	3.5	3.2
			–70	49.3	9	—	—	—
ПУДЭ-7	ЭУОИ-2		25	28.6	438	7.6	8.6	7.1
			–70	45.9	15	—	—	—
ПУДЭ-8	ЭУОИ-3		25	37.7	440	8.6	12.1	8.1
			–70	53.8	17	—	—	—
ПУДЭ-9	ЭУОИ-4		25	33.5	269	10.3	12.5	8.6
			–70	68.7	21	—	—	—
ПУДЭ-10	ЭУОИ-5		25	32.5	158	25.8	14.9	9.2
			–70	96.1	15	—	—	—

наблюдается в эксперименте. Так, для ПУДЭ, отверженных изофорондиаминном, происходит упрочнение материала на последней стадии растяжения, что проявляется в изгибе на кривых напряжение–деформация (рис. 4, б), в то время как для ПУДЭ, отверженных аминоэтилпиперазинном, на кривых напряжение–деформация такого эффекта не наблюдается (рис. 4, а). Аналогичные эффекты наблюдались и ранее при синтезе полиуретанмочевин [25].

Результаты механических испытаний (табл. 2) показывают, что при повышении содержания диглицидилуретана в смеси с эпоксиуретановым олигомером происходит заметный рост условной прочности, условного модуля, а также адгезионных характеристик

материала при комнатной температуре, при этом относительная критическая деформация закономерно понижается. Следует отметить, что для эластомеров, отверженных изофорондиаминном, более ярко проявляется эффект упрочнения при увеличении доли диглицидилуретана в смеси, чем для эластомеров, отверженных аминоэтилпиперазинном.

В любом случае видно, что на образцах, синтезированных на основе изофорондиизоцианата, реализуются более высокие прочностные характеристики — до 37.7 МПа, чем на эластомерах, синтезированных на основе 2,4-толуилендиизоцианата — 20–25 МПа [14]. Немаловажно отметить, что для эластомеров, синтезированных на основе 2,4-толуилендиизоцианата, уровень адгезионной прочности на отрыв не

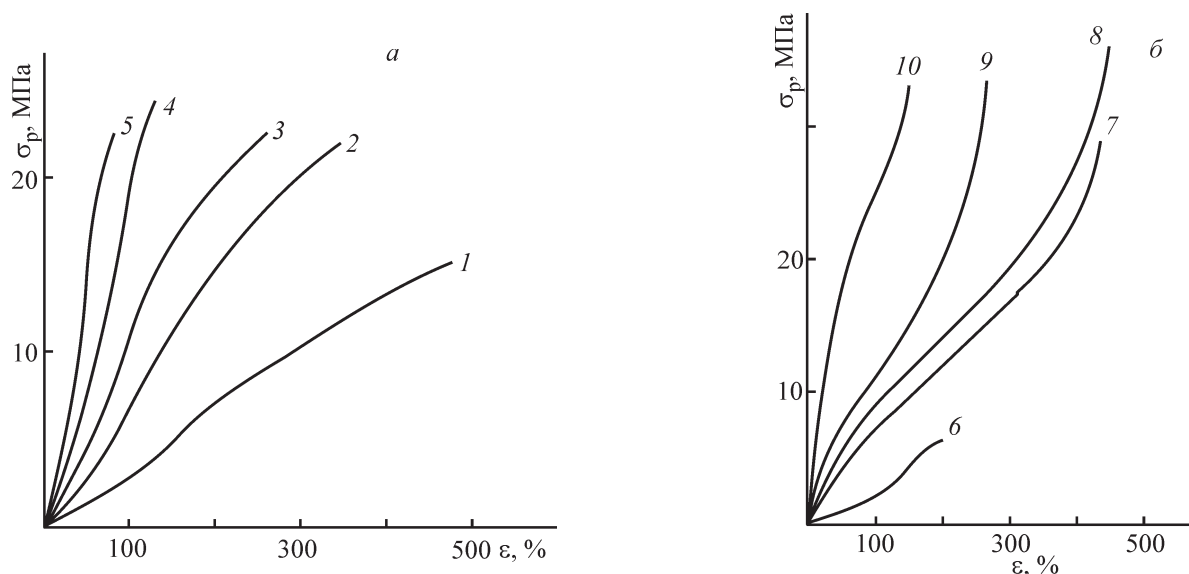


Рис. 4. Зависимость напряжения от деформации при 25°C для образцов полиэфируретангидроксильных эластомеров ПУДЭ.

1 — ПУДЭ-1, 2 — ПУДЭ-2, 3 — ПУДЭ-3, 4 — ПУДЭ-4, 5 — ПУДЭ-5, 6 — ПУДЭ-6, 7 — ПУДЭ-7, 8 — ПУДЭ-8, 9 — ПУДЭ-9, 10 — ПУДЭ-10.

превышает 8.5 МПа при использовании аминоэтил-пиперазина в качестве отвердителя и 12.8 МПа при использовании изофорондиамин.

При отрицательных температурах эффект упрочнения при растяжении выражен менее ярко. Однако необходимо отметить, что при -70°C для всех эластомеров сохраняется удовлетворительная деформативность (относительная критическая деформация 6–17%), что является достаточным для эксплуатации при такой температуре клеевых материалов на основе синтезированных в работе олигомеров.

Выводы

Показано, что полиэфиргидроксильные эластомеры формируют эластичные системы со сложным фазовым строением при наличии в используемых для их синтеза эпоксиуретановых олигомерах заметного количества диглицидилуретана (0.29 мол. доли и выше). Установлено, что наличие дисперсной фазы, обусловленной наличием диглицидилуретана, существенно повышает уровень прочностных характеристик эластомеров.

Установлены преимущества использования в качестве отвердителя эпоксиуретановых олигомеров изофорондиамин, что связывается с его ролью в образовании оптимальной надмолекулярной структуры эластомеров.

Исследованные в работе композиции могут быть использованы в качестве основы конструкционных клеев и компаундов, эксплуатируемых в широком температурном интервале вплоть до температур, характерных для зимнего периода в районах Крайнего Севера.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по соглашению № 14.604.21.0192 (уникальный идентификатор RFMEFI60417X0192).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Стрельников Владимир Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8254-4906>

Сеничев Валерий Юльевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5988-3982>

Слободинюк Алексей Игоревич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0411-2125>

Савчук Анна Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0474-9735>

Погорельцев Эдуард Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7692-9495>

Список литературы

- [1] Ling Z., Hyun K. J., Jeff M., Ron H., Christopher W. M. Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 6656–6667. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.016>
- [2] Mekewi M. A., Ramadan A. M., ElDarse F. M., Abdel Rehim M. H., Mosa N. A., Ibrahim M. A. Preparation and characterization of polyurethane plasticizer for flexible packaging applications: natural oils affirmed access // *Egyptian J. Petrol.* 2017. V. 26. N 1. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.002>
- [3] Randall D., Lee S. The polyurethanes book. New York: Wiley, 2003. P. 203–285.
- [4] Priskariu C. Polyurethane Elastomers, From Morphology to Mechanical Aspects. Wien: Springer, 2011. P. 103–202.
- [5] Sun W., Yan X., Zhu X. The synthetic kinetics and underwater acoustic absorption properties of novel epoxyurethanes and their blends with epoxy resin // *J. Polym. Bull.* 2012. V. 69. N 5. P. 621–633. <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0775-1>
- [6] Edwards P. A., Striemer G., Webster D. C. Novel polyurethane coating technology through glycidyl carbamate chemistry // *J. JCT research*. 2005. V. 2. N 7. P. 517–527. <https://doi.org/10.1007/s11998-005-0011-0>
- [7] Yeganeh H., Mehdipour-Ataei S., Ghaffari M. Preparation and properties of novel poly (urethane-imide) s via blending of reactive polyimide and epoxy-terminated urethane prepolymers // *High Performance Polym.* 2008. V. 20. N 2. P. 126–145. <https://doi.org/10.1177/0954008307082743>
- [8] Bera M., Gupta P., Maji P. K. Efficacy of ultra-low loading of amine functionalized graphene oxide into glycidol-terminated polyurethane for high-performance composite material // *J. Reactive and Functional Polym.* 2019. V. 139. P. 60–74. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.008>
- [9] Пат. РФ 2291176 (опубл. 2007). Компаунд и способ его получения.
- [10] Сидоров О. И., Милёхин Ю. М., Матвеев А. А., Поисова Т. П., Быкова К. А., Садчиков Н. В. Пластификаторостойкий крепящий состав на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами // *Клен. Герметики. Технологии*. 2012. № 9. С. 15–21.
- [11] Елчужева А. Д., Назипов М. М., Табачков А. А., Лиакумович А. Г. Герметики на основе олигодиенуретанэпоксидов // *ЖПХ*. 2003. Т. 76. № 3. С. 502–505 [*Elchueva A. D., Nazipov M. M., Tabachkov A. A., Liakumovich A. G. Sealants based on oligodiene urethane epoxides // Russ. J. Appl. Chem.* 2003. V. 76. N 3. P. 487–490. <https://doi.org/10.1023/A:1025681524423>].
- [12] Скрипинец А. В., Данченко Ю. М., Кабусь А. В. Исследование технологических и физико-химических закономерностей изготовления вибропоглощающих изделий на основе эпоксиуретановых полимерных композиций // *Восточно-Европейский журн. передовых технологий*. 2015. Т. 3. № 11. С. 4–8.
- [13] Федосеев М. С., Терешатов В. В., Державинская Л. Ф. Полимерные материалы на основе олигодиенуретанэпоксидных олигомеров // *ЖПХ*. 2010. Т. 83. № 8. С. 1261–1265 [*Fedoseev M. S., Tereshatov V. V., Derzhavinskaya L. F. Polymeric materials based on oligodieneurethane-epoxy oligomers // Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 8. P. 1367–1371. <https://doi.org/10.1134/S1070427210080070>].
- [14] Стрельников В. Н., Сеничев В. Ю., Слободинюк А. И., Савчук А. В., Волкова Е. Р., Макарова М. А., Державинская Л. Ф., Белов Ю. Л., Селиванова Д. Г. Получение и свойства морозостойких материалов на основе смесей олигоэфируретанэпоксидов и диглицидилуретана // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 12. С. 1708–1716 [*Strel'nikov V. N., Senichev V. Yu., Slobodinyuk A. I., Savchuk A. V., Volkova E. R., Makarova M. A., Belov Yu. L., Derzhavinskaya L. F., Selivanova D. G. Preparation and Properties of Frost-Resistant Materials Based on Compounds of Oligoether Urethane Epoxides and Diglycidyl Urethane // Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 12. P. 1937–1944. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120042>].
- [15] Tereshatov V. V., Makarova M. A., Senichev V. Yu., Volkova E. R., Vnitskikh Zh. A., Slobodinyuk A. I. The role of the soft phase in the hardening effect and the rate dependence of the ultimate physico-mechanical properties of urethane-containing segmented elastomers // *Colloid and Polym. Sci.* 2015. V. 293. N 1. P. 153–164. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3395-5>
- [16] Валуев В. И., Романовский Г. К., Сафронова Т. В., Богатырева С. А. Физическая природа мутности олигодиенуретанэпоксидов // *Высокомолекуляр. соединения*. 1988. Т. 30Б. № 5. С. 354–356.
- [17] Li C. Y., Chen J. H., Chien P. C., Chiu W. Y., Chen R. S., Don T. M. Preparation of poly (IPDI-PTMO-siloxanes) and influence of siloxane structure on reactivity and mechanical properties // *Polym. Eng. & Sci.* 2007. V. 47. N 5. P. 625–632. <https://doi.org/10.1002/pen.20734>
- [18] Chen W. H., Chen P. C., Wang S. C., Yeh J. T., Huang C. Y., Chen K. N. UV-curable PDMS-containing PU system for hydrophobic textile surface treatment // *J. Polym. Res.* 2009. N 16. P. 601–630. <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9265-4>
- [19] Madhavan K., Reddy B. S. R. Synthesis and characterization of poly (dimethylsiloxane-urethane) elastomers: Effect of hard segments of polyurethane on morphological and mechanical properties // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006. V. 44. N 9. P. 2980–2989. <https://doi.org/10.1002/pola.21401>
- [20] Garcia F. G., Leyva M. E., de Queiroz A. A., Simoes A. Z. Durability of adhesives based on different epoxy/aliphatic amine networks // *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 2011. V. 31. N 4. P. 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.jadhadh.2011.01.002>
- [21] Cakić S. M., Ristić I. S., Jašo V. M., Radičević R. Ž., Ilić O. Z., Simendić J. K. Investigation of the curing kinetics of alkyd–melamine–epoxy resin system // *Progress in Organic Coatings*. 2012. V. 73. N 4. P. 415–424. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.03.016>

- [22] *Guadagno L., Vertuccio L., Sorrentino A., Raimondo M., Naddeo C., Vittoria V., Iannuzzo G., Calv E., Russo S.* Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2009. V. 47. N 10. P. 2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.035>
- [23] *Mathew A., Kurmvanshi S., Mohanty S., Nayak S. K.* Influence of diisocyanate, glycidol and polyol molar ratios on the mechanical and thermal properties of glycidyl-terminated biobased polyurethanes // *Polym. Int.* 2017. <https://doi.org/10.1002/pi.5412>.
- [24] *Huang S. L., Lai J. Y.* On the gas permeability of hydroxyl terminated polybutadiene based polyurethane membranes // *J. Membrane Sci.* 1995. V. 105. N 1–2. P. 137–145. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00319-T](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00319-T)
- [25] *Tereshatov V. V., Vnitskikh Zh. A., Slobodinyuk A. I., Makarova M. A., Senichev V. Yu.* New multi-block isophorone diisocyanate-based copolymers with urethane urea hard segments // *J. Elastomers & Plastics*. 2016. V. 48. N 4. P. 289–304. <https://doi.org/10.1177/0095244315576240>
-