

## МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САМОАРМИРУЮЩИХСЯ СШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГБУТАДИЕНДИОЛА

**Р.М. Якушев**, *Институт технической химии УрО РАН*

**Д.Э. Якушева**, *Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева*

**С.А. Астафьева**, *Институт технической химии УрО РАН*

### Для цитирования:

**Якушев Р.М.**, Якушева Д.Э., Астафьева С.А. Микроструктура и механические свойства самоармирующихся сшитых полиуретанов на основе олигобутадиендиола // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2023. – № 2. – С. 6–16. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.2.1>

Синтезированы самоармирующиеся полиуретаны на основе синтетического дивинилового каучука одностадийным и двухстадийным (форполимерным) способами. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены некоторые закономерности образования твердой фазы (псевдонаполнителя). Определены предел прочности при разрыве, модуль и относительное удлинение. Установлено, что механические свойства и размер частиц псевдонаполнителя зависят как от содержания низкомолекулярного спирта, так и от метода синтеза. Обработка экспериментальных данных симплекс-методом позволила выявить область оптимального состава.

**Ключевые слова:** полиуретаны, олигодиендиол, механические свойства, самоармирование, твердая фаза.

### Введение

Полиуретаны (ПУ) представляют собой класс синтетических полимеров, часто называемых эластомерами, отличающихся от других видов полимеров сочетанием высокой эластичности и жёсткости. Применение материалов на основе полиуретанов началось довольно давно, вместе с зарождением других полимерных технологий. Полиуретаны были впервые получены в 1937 г., и бурное развитие технологии их получения пришлось на время Второй мировой войны, когда полиуретановые покрытия исполь-

зовались для пропитки бумаги и изготовления одежды, устойчивой к горчичному газу. Кроме того, полиуретаны используются в авиационной промышленности и в строительстве, в качестве химически- и коррозионно-стойких покрытий для защиты металла, дерева и кирпичной кладки [1, 2]. Полиуретаны также являются предпочтительным материалом для некоторых деталей и узлов в автомобильной, военно-морской и биологической промышленности. В области медицины эти полимеры применяются для изготовления имплантатов и протезов,

например из ПУ изготавливаются искусственные сердечные клапаны и даже искусственное сердце.

Название «полиуретаны» обозначает огромную группу различных полимеров, общей чертой которых является наличие уретановой группы. Остальные части макромолекулы могут иметь абсолютно разную химическую структуру, поэтому и свойства полиуретанов могут варьироваться в широком диапазоне.

Некоторые специальные методы производства были разработаны, чтобы использовать преимущества полиуретанов. Наиболее важными их свойствами являются гибкость, ударная вязкость, стойкость к истиранию, стойкость к растворителям и хорошая адгезия [3–5]. Характерной чертой полиуретановой технологии является наличие двух реакционных компонентов, которые смешиваются почти в равных объемах.

В настоящее время введение дисперсного наполнителя является наиболее распространенным способом улучшения эксплуатационных свойств ПУ. Введение органических и неорганических нанонаполнителей приводит к значительному или даже резкому изменению вязкости, смачиваемости, электропроводности и других свойств.

Механические и термические свойства полиуретановых пленок, содержащих наночастицы модифицированного диоксида кремния, значительно улучшились по сравнению с исходным материалом. Результаты механических испытаний показали, что прочность при растяжении повышается с увеличением содержания диоксида кремния. При содержании 1,5 масс. % кремнезема прочность при растяжении и модуль Юнга полиуретановых пленок составили 64,2 и 2 535,9 МПа соответственно [6].

В работе [7] описаны полиуретановые композиты, наполненные частицами оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ). Установлено, что как предел прочности при растяжении, так и удлинение при разрыве композитов уменьшались с повышением содержания  $Al_2O_3$ , однако твердость постепенно увеличивалась. Износостойкость композитов

сначала увеличивалась до достижения максимума, а затем снижалась с увеличением содержания оксида алюминия.

После введения 0,003 масс.% наночастиц серебра (4–7 нм) были значительно улучшены термомеханические свойства и биостойкость полиуретана. Неорганические наночастицы могут препятствовать движению полимерных цепей, что приводит к увеличению пиковой температуры разложения композитов. Согласно динамическим механическим измерениям, тангенс угла потерь четырех различных нанокompозитов PU-Ag был выше, чем у исходной полиуретановой матрицы в широком интервале температур [8].

Добавление наночастиц оксида титана ( $TiO_2$ ) по сравнению с ненаполненными пленками увеличивает прочностные характеристики [9]. Наночастицы  $TiO_2$  являются более жесткими и имеют более высокий модуль, чем исходный полиуретан, поэтому введение наночастиц влияет как на модуль, так и на разрывное удлинение полиуретановых покрытий. При добавлении 2 масс.% модифицированных наночастиц  $TiO_2$  модуль Юнга (E) увеличивается с 350 МПа до 490 МПа, а удлинение – с 4,31% до 6,80%. Это связано с упрочняющим действием наполнителя – оксида титана.

Все большую популярность приобретает использование углеродных нанотрубок (УНТ) для улучшения свойств полиуретановых композитов. Авторами [10] показано, что характер кривых напряжение-деформация указывает на повышение модуля упругости композита за счет добавления УНТ. В точке разрыва на кривых растяжения образцов прочность при разрыве композита заметно выше, чем у ПУ. Экспериментальные данные показали, что УНТ в полимерных матрицах играют важную роль в передаче и распределении нагрузки. Однако удлинение при разрыве композита несколько снижается, что может быть связано с неравномерностью диспергирования УНТ в полимерной матрице [10].

Показана возможность получения композитов полиуретан-углеродные нанотрубки методом сверхкритического анти-

сольвентного осаждения [11]. Исследовано влияние растворителя, концентрации полимера в растворе, диаметра распылительного сопла и скорости потока суспензии на эффективность формирования композитов, а также на их морфологию.

Известно большое количество работ, где изучается формирование так называемых мягких и жестких блоков ПУ матрицы и влияние микрофазного разделения на механические свойства образцов ПУ [12–21]. В частности, исследовано влияние соотношения жестких и мягких блоков, химического состава и надмолекулярной структуры на растяжение полиуретановых эластомеров [12].

В работе [13] описано получение ряда сегментированных полиуретанов (СПУ) на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола в качестве жестких блоков (ЖБ) и полипропиленгликоля ( $M_n = 1000$ ) в качестве гибкой фазы. Микрофазное разделение происходило в случае СПУ с содержанием ЖБ выше 50 масс.% и влияло не только на свойства полимера в объеме, но и на свойства поверхности. Модуль Юнга и предел прочности на разрыв резко возросли для СПУ с содержанием ЖБ более 50 масс.%. [13].

Синтезированы алифатические полиуретаны с содержанием твердых блоков от 10 до 80% [14]. Модуль Юнга постепенно увеличивается с увеличением ЖБ, в то время как ударная вязкость повышается до 30%, а затем постепенно снижается. Более крупные кристаллиты в СПУ действуют как упрочняющие частицы в полиуретанах с более высоким содержанием жестких блоков, что обеспечивает более высокую степень кристалличности и снижает пластичность.

Данные реокинетических исследований свидетельствуют об упорядоченности фрагментов полимерных цепей в синтезированном новом типе полиуретанмочевин [15]. Установлена взаимосвязь структуры и свойств данного полимера. Показано, что полиуретанмочевин со смешанными гибкими сегментами примерно в 1,5 раза превосходят по истинной прочности известные ди-блок-полиуретанмоче-

вины с полипропиленоксидными гибкими сегментами. Показано, что прочностные свойства новых тетра-блок-полиуретанмочевин лишь незначительно зависят от скорости деформирования в широком интервале скоростей.

Поликонденсация полимерных смесей может также привести к микрофазному разделению. Однако в этом случае конечный продукт можно рассматривать как полимерную матрицу, наполненную частицами различной химической природы, то есть полимер-полимерный композит.

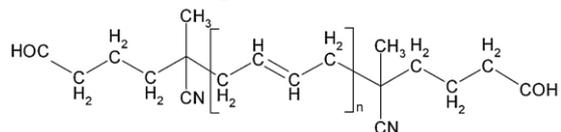
Гибридная полимерная матрица, в которой образовались микрочастицы компонентов вследствие незавершенного микрофазового разделения, может рассматриваться как наполненная дисперсно-упрочненная система, в которой размер, свойства и распределение областей микрофазового разделения являются функциями термодинамической совместности компонентов. Она определяется фазовой диаграммой бинарной или многокомпонентной системы, условиями перехода системы и механизмом разделения фаз. Таким образом, по своей структуре гибридные матрицы могут фактически рассматриваться как полимерные композиционные материалы со всеми их физико-химическими и механическими характеристиками, которые определяются влиянием межфазных слоев на свойства самой матрицы (по аналогии с армированными полимерами) [16–21].

В настоящей работе описан случай микрофазового разделения в полиуретане. Строго говоря, случай нельзя классифицировать как один из описанных способов упрочнения путем введения наполнителей или разделения фаз. Идея состояла в том, чтобы осуществить разделение фаз путем добавления избытка низкомолекулярного диола и получения стеклообразных полиуретановых микрочастиц, распределенных в полиуретановой матрице. Вторым шагом было установление оптимального соотношения реагентов, когда наблюдается максимальное значение прочности на разрыв и модуля Юнга.

## Эксперимент

### Материалы

Олигобутадиендиол СКД-ГТР-А с ММ  $\approx 2000$ , далее именуемый «олигомер» (ФГУП «НИИСК», Россия). Структурная формула этого олигомера, использованного для синтеза образцов ПУ:



Уретановый форполимер на основе дивинилового каучука и 2,6-толуилنديизоцианата (ТДИ). Динамическая вязкость при 25°C не превышала 120 Па•с, общее содержание изоцианатных групп составляло 2,8 – 4,3%. Форполимер синтезировали по стандартной методике.

В качестве сшивающего агента использовали 2,4-толуилنديизоцианат Scuranate T100 (LyondellBasell, Нидерланды). В качестве удлинителя цепи использовали 1,4-бутандиол (БД), а в качестве сшивающего агента – триметилпропан (ТМП).

Было приготовлено 13 композиций и определены такие свойства материала, как истинная прочность на разрыв, относительное удлинение, модуль Юнга и размер частиц.

### Методика получения композита

Использовались две методики получения композита – одно- и двухстадийная (форполимерная).

В обеих методиках низкомолекулярные компоненты смешивались предварительно. Раствор БД в ТМП готовили путём нагрева смеси до 60–70°C и продолжительного перемешивания до полного растворения ТМП. Мольное соотношение БД и ТМП составляло 1:0.3.

Одностадийная технология является one-pot процессом. Раствор БД в ТМП, ТДИ и СКД-ГТР-А одновременно загружали в смеситель под вакуумом. Композиции перемешивали в вакуумном смесителе периодического типа, снабжённом термостатирующей рубашкой при температуре не менее 22±2°C и при скорости вращения якорной мешалки 100–300 об/мин в течение 30 минут. В качестве теплоносителя использовались вода и силиконовая

жидкость. Температура поддерживалась с помощью ультратермостата U-8 с точностью 0.1 К. Вакуум (давление меньше 1.33 kPa) достигался с помощью ротационного насоса лопастного типа. Далее композиции отверждались при 80±5°C, время отверждения – не менее 20 часов.

При двухстадийной технологии, или форполимерном синтезе, первый компонент А и компонент В смешиваются отдельно в течение 1 часа. Компонент А состоит из СКД-ГТР-А и ТДИ, а компонент В – из СКД-ГТР-А и смеси спиртов. Соотношение обоих компонентов – 1:1. Компоненты соединяют после тщательного перемешивания. Затем смесь обрабатывают так же, как при одностадийной технологии.

### Обсуждение результатов

Варьирование процентных соотношений компонентов при мольном соотношении NCO/OH=1, привело к образованию материалов с различными свойствами и микроструктурой. Изменение процентного содержания связано с изменением мольного соотношения высокомолекулярного диола СКД-ГТР-А и низкомолекулярных полиолов – БД и ТМП. Образование жесткой фазы, распределённой в эластичной полиуретановой матрице, происходит в результате взаимодействия низкомолекулярных спиртов с диизоцианатом с образованием стеклообразных низкомолекулярных полиуретанов. Низкомолекулярный продукт реакции ввиду термодинамической несовместимости с высокомолекулярным продуктом выделяется в отдельную фазу, представляющую сферические частицы, равномерно распределённые в толще ПУ материала. Визуально (по данным сканирующей электронной микроскопии) частицы наблюдаются не на всех составах, а в определённом диапазоне значений соотношения высокомолекулярного и низкомолекулярных полиолов. Материал, полученный в результате фазового разделения и отверждения и содержащий такие частицы, строго говоря, нельзя назвать композитом, так как химическая природа обеих фаз схожа. Размер частиц, распределённых в объеме материала, вы-

полняющих функцию наполнителя, также зависит от соотношения гидроксилсодержащих компонентов.

Часть БД и ТМП взаимодействует со второй изоцианатной группой ТДИ, удлиняя цепь и образуя поперечные связи, другая часть взаимодействует с исходным ТДИ с образованием низкомолекулярных уретансодержащих соединений. Причём реакционная способность низкомолекулярных спиртов выше, чем у СКД-ГТР-А. Теоретически, чем больше доля низкомолекулярных спиртов, тем больше объёмная доля псевдонаполнителя в материале. Кроме того, заданное условие стехиометрического соответствия -NCO и -ОН означает, что одновременно с увеличением содержания смеси БД и ТМП следует снижать содержа-

ние СКД-ГТР-А. То есть снижается объём дисперсионной среды и повышается объём дисперсной фазы, что при заданной одинаковой для всех образцов скорости перемешивания, означает образование более крупных частиц дисперсной фазы исходной реакционной массы и, соответственно, конечного продукта. Данная закономерность не зависит от технологии смешения и наблюдается как для одностадийной, так и двухстадийной технологии (табл. 1).

Предельно возможное содержание жёсткой фазы в материале, рассчитанное исходя из количества низкомолекулярных спиртов, приведено в табл. 2.

На рис. 1 приведены результаты механических испытаний полученных ПУ в зависимости от теоретического содержания

Таблица 1.

Параметры армирующих частиц в зависимости от методики (порядка смешения) и соотношения компонентов

№	Содержание компонентов, %				Мольное соотношение БД+ТМП/СКД*	Размер частиц, мкм	Степень наполнения
	СКД	БД	ТМП	ТДИ			
<i>Одностадийная технология</i>							
1	68,05	6,12	2,74	23,09	2,6	1-5	высокая
2	74,51	4,47	2,00	19,02	1,7	0,1-1	высокая
3	78,23	3,52	1,57	16,68	1,3	–	–
<i>Двухстадийная технология</i>							
4	68,05	6,12	1,95	23,09	4,3	2–8	высокая
5	74,51	4,47	2,2	19,02	3,0	0,5–3	средняя
6	76,95	3,85	1,72	17,48	2,5	0,5–4	низкая
7	78,23	3,52	1,57	16,68	2,3	0,5–1 (отдельные – 3)	низкая
8	82,34	2,47	1,10	14,09	1,5	0,1–0,5	средняя
9	84,56	1,90	0,85	12,69	1,2	–	–

Примечание: \* – для двухстадийной технологии дано мольное соотношение в компоненте А.

Таблица 2.

Физико-механические свойства ПУ в зависимости от содержания низкомолекулярных спиртов в исходной композиции\*

№	Мольная доля ОН в спиртах	Теоретическое содержание жёсткой фазы, %	Разрывная прочность, σ, МПа	Относительное удлинение, %	Истинная разрывная прочность, σ <sub>ист.</sub> , МПа
1	0,74	27,6	14,4	155	36,7
2	0,66	20,2	11,4	220	36,5
3	0,62	17,5	10,0	265	36,5
4	0,59	16,1	9,2	290	35,9
5	0,49	11,3	7,0	400	35,0
6	0,42	8,7	5,9	445	32,2
7	0,37	7,1	5,2	480	30,2

Примечание: \* – образцы 1, 3 и 4 соответствует образцу 1, 2 и 3 табл. 1.

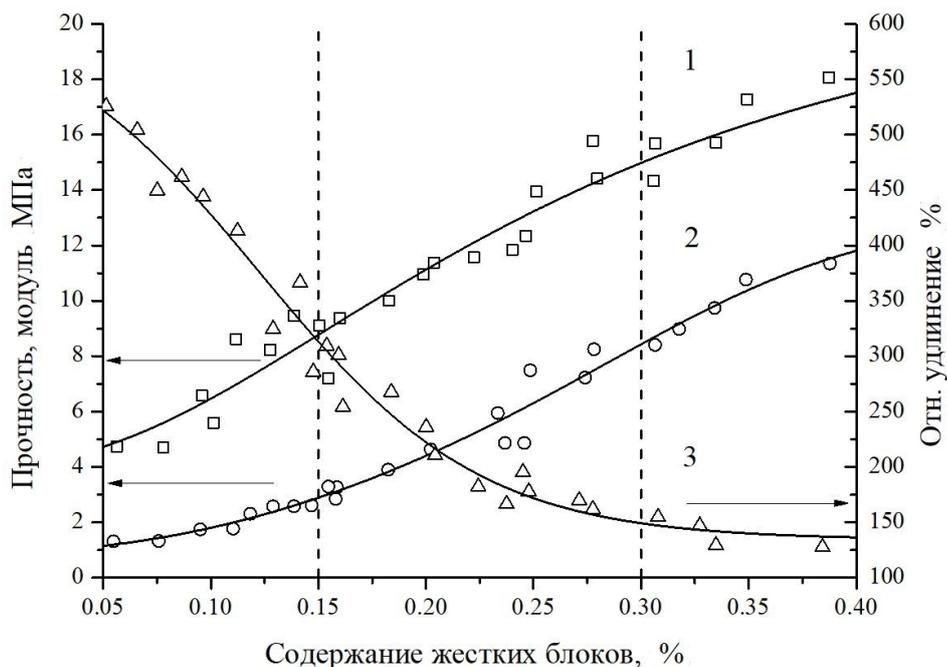
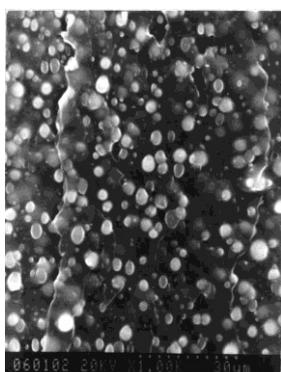


Рис. 1. Физико-механические свойства ПУ образцов в зависимости от содержания твёрдой фазы

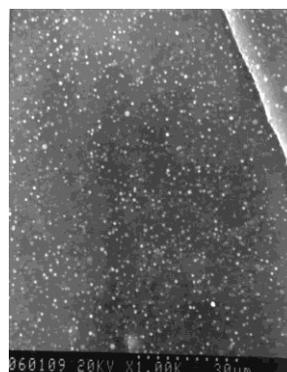
жесткой фазы. Данный график можно условно разделить на 3 области по горизонтальной оси: первая, примерно до 16% жесткой фазы, характеризуется отсутствием псевдополнителя и относительно низкой прочностью. Однако значения истинной прочности, рассчитанной с учетом удлинения (см. табл. 2), лишь немного ниже соответствующих значений второй области. Вторая область – от 16 до 30% – характеризуется достаточно высокими значениями прочности при сохранении эластичности. И, наконец, в третьей области, где содержание жесткой фазы более 30%, удлинение снижается, а прочность еще более повышается, что обусловлено повы-

шенным содержанием жесткой фазы в виде достаточно крупных частиц.

Если рассматривать вопрос практического применения той или иной композиции указанного диапазона, то очевидно, что составы из второй области являются более предпочтительными. Этот вывод вытекает из сочетания эксплуатационных и технологических свойств – высокой прочности при сохранении способности к растяжению, не слишком высокой вязкости исходной реакционной смеси и, наконец, наличия однородно распределённого мелкодисперсного наполнителя (рис. 2). Данные результаты относятся к образцам, полученным по одностадийной технологии.



а



б

Рис. 2. Изображения СЭМ образцов, полученных по одностадийной технологии (см. табл.1): а) состав 1 – 28% жесткой фазы; б) состав 2 – 20% жесткой фазы

Следует отметить, что способ получения исходной реакционной смеси влияет как на размер частиц, если сравнивать одинаковые по соотношению компонентов составы, так и на процентное соотношение, при котором происходит «исчезновение» частиц (частицы стеклообразной фазы не образуются). Таким образом, вторым фактором, оказывающим существенное влияние на структуру и физико-механические свойства материала, является технология получения исходной реакционной смеси.

Сравним результаты, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), для материалов, изготовленных по различным технологиям. Во-первых, при одинаковом соотношении компонентов при двухстадийной технологии размеры частиц псевдонаполнителя значительно больше. В этом легко убедиться, сравнив образцы 1 и 4, 2 и 5 табл. 1, а также изображения поверхности данных образцов, приведённые на рис. 2 и 3. Во-вторых, содержание низкомолекулярных спиртов, при котором не происходит разделение фаз, при двухстадийной

технологии ниже, чем при одностадийной, что видно из сопоставления данных для составов 3 и 9 табл. 1.

Чтобы объяснить отличия результатов взаимодействия одинакового количества исходных компонентов при разном порядке смешения, следует рассмотреть особенности двухстадийной технологии. Смещение равновесия из-за объединения исходных соединений сначала в компоненты *A* и *B* и только после в смесь всех компонентов является основной причиной отличия структуры конечных продуктов. Из экспериментальной части понятно, что при одностадийном процессе низко- и высокомолекулярные спирты находятся в равных условиях в смысле доступности молекул диизоцианата, но ввиду большей реакционной способности низкомолекулярных спиртов образование молекул стеклообразной дисперсной фазы является более предпочтительным процессом, чем взаимодействие с СКД-ГТР-А и образование полиуретана. Видимо, по этой причине образцы материалов, изготовленных по одностадийной технологии, выглядят более «наполненными»

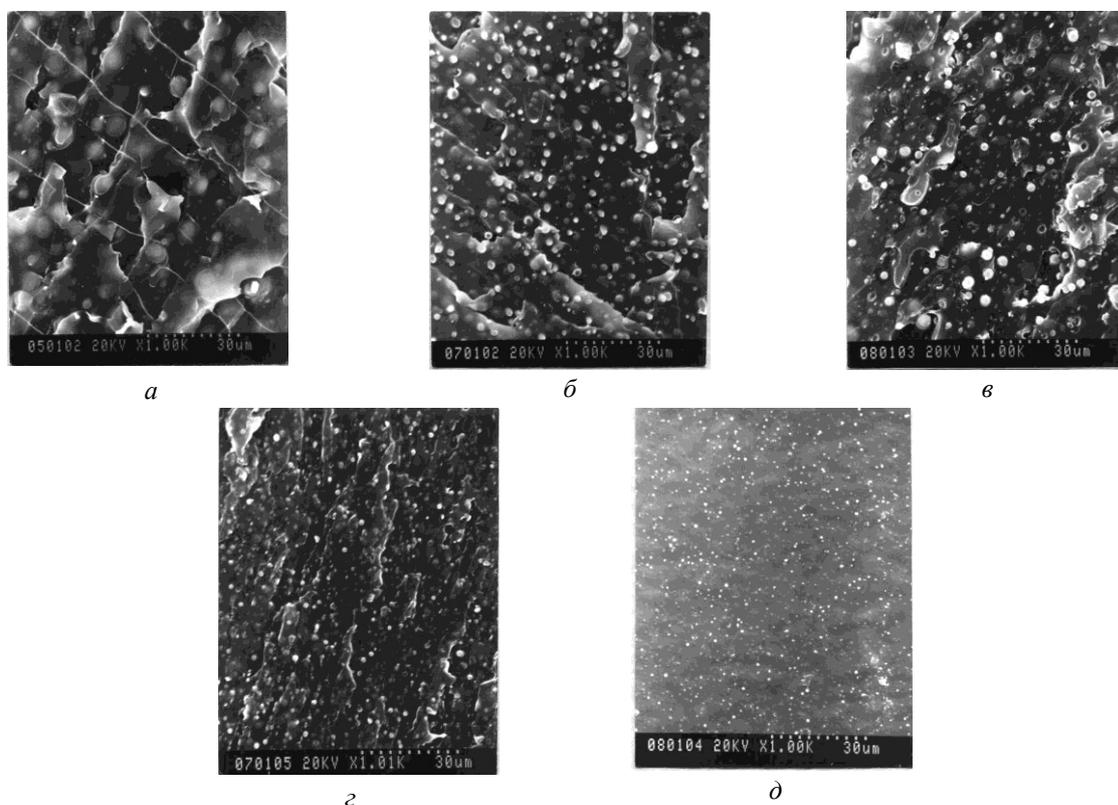


Рис. 3. Изображения СЭМ образцов, полученных по двухстадийной технологии (см. табл.1): а)–д) составы 4–8, содержащие 28, 20, 17.5, 16 и 11 % жёсткой фазы соответственно

жѐсткой фазой (рис. 2 и 3). В случае когда бы структура материала определялась только процессами взаимодействия исходного изоцианата с СКД-ГТР-А и спиртами, осуществлять прогнозирование и интерпретацию полученных результатов было бы значительно проще, чем это происходит в реальной системе. В действительности вторая группа диизоцианата взаимодействует со спиртовой группой низкомолекулярных компонентов, приводя к удлинению и разветвлению полиуретана.

Предварительные испытания позволили определить рабочую область, где материал на основе полиуретана может обладать желаемыми свойствами. Метод симплексного планирования применялся для определения оптимальных с точки зрения физико-механических характеристик соотношений СКД-ГТР-А, БД и ТМП. Симплекс 4-ого порядка построен по 13 экспериментальным точкам. Симплекс-решѐточный дизайн полимерных смесей представлен на рис. 4.

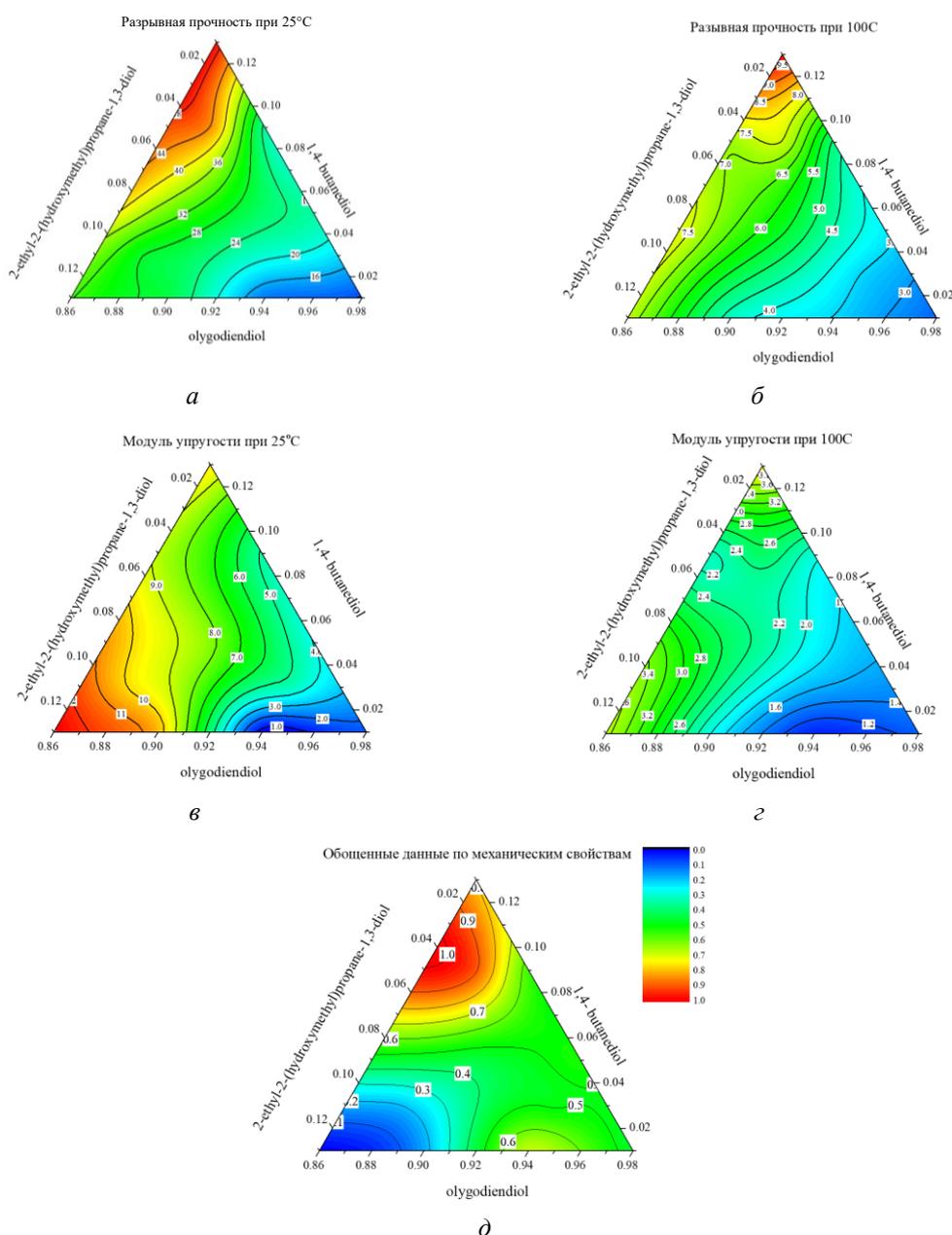


Рис. 4. Симплексное планирование механических свойств при разном содержании компонентов: разрушающее напряжение при 25°C и 100°C; модуль упругости при 25°C и 100°C; обобщѐнные данные по механическим свойствам

В качестве оптимизационных параметров были использованы истинная разрывная прочность, относительное удлинение и модуль Юнга. Истинная разрывная прочность рассчитывается по поперечному сечению предельно растянутого материала (то есть в момент разрыва). 13 точек, полученных в результате деления экспериментальной области симплексным методом восхождения, соответствуют реальным экспериментальным составам [22, 23]. На рис. 4 изображены трёхмерные фигуры, изолинии которых описывают влияние компонентного состава на механические свойства и деформационное поведение ПУ материала при 25 и 100°C. Шкала соответствия значений механических свойств ПУ определённому цвету треугольника концентраций приведена на рисунке. Такой способ обозначения наглядно демонстрирует предпочтительные области соотношений компонентов. Так, верхняя часть треугольников окрашена в красный или зелёный цвет и соответствует высоким значениям физико-механических характеристик и максимальному наполнению эластичной полиуретановой матрицы стеклообразными сферическими полиуретановыми частицами. Выбранное в этой области соотношение компонентов приводит к максимальному армирующему эффекту в сочетании с высокой деформационной способностью и низкой начальной вязкостью. Подобный эффект может быть достигнут при введении наполнителя, такого, как технический углерод, к составам, соответствующим правому углу экспериментальной области. Однако такие наполненные полимерные смеси характеризуются высокой вязкостью, а распределение частиц наполнителя является отдельной экспериментальной проблемой.

#### Библиографический список

1. Zoran S. Petrović, James Ferguson. Polyurethane elastomers. Progress in Polymer Science. – 1991. – Vol. 16. – Iss. 5. – P. 695-836. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(91\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0079-6700(91)90011-9).
2. American Chemistry Council–Center for the Polyurethanes Industry (CPI). Available online: <https://polyurethane.americanchemistry.com/History/> (accessed on 21 August 2021).
3. Strong, A. Brent Plastics: Materials and Processing, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1996.

#### Заключение

По одностадийной и форполимерной технологии получены самоармированные полиуретаны на основе синтетического дивинилового каучука, толуилендиизоцианата и низкомолекулярных спиртов – бутандиола в качестве удлинителя цепи и триметилпропана в качестве разветвляющего агента. Изменение соотношения каучук/спирты привело к получению материалов с различными механическими свойствами и микроструктурой. Чем выше соотношение каучук/спирт, тем больше размер частиц псевдонаполнителя, регистрируемый методом СЭМ. Показано, что разрушающая прочность и модуль Юнга увеличиваются, а относительное удлинение уменьшается с ростом содержания низкомолекулярных спиртов, или теоретического процентного содержания жёсткой фазы. Было установлено, что оптимальным является содержание жёсткой фазы 16–30%, так как в этом интервале достаточно высокие значения истинной разрывной прочности в сочетании со способностью к растяжению. Дальнейшее увеличение содержания жёсткой фазы соответствует материалу «наполненному» достаточно крупными частицами. Вторым фактором, влияющим на микроструктуру ПУ, оказался порядок смешения компонентов, или тип технологии. Форполимерная технология приводит к образованию псевдонаполненного материала при более низком содержании смеси спиртов, чем одностадийная. Сравнение СЭМ - изображений ПУ материалов с идентичным компонентным составом, но полученных по разным технологиям, показало важность выбора типа технологии. Обработка экспериментальных данных симплексным методом позволила определить область оптимальных составов.

4. *Fuensanta M., Martín-Martínez J.M.* Structural and Viscoelastic Properties of Thermoplastic Polyurethanes Containing Mixed Soft Segments with Potential Application as Pressure Sensitive Adhesives // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 18. – P. 3097.
5. *Kasprzyk P., EwaGłowińska, Datta J.* Structure and properties comparison of poly(ether-urethane)s based on nonpetrochemical and petrochemical polyols obtained by solvent free two-step method. // *European Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 157. – P. 110673. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110673>.
6. *Luo Z., Hong R.Y., Xie H.D., Feng W.G.* One-step synthesis of functional silica nanoparticles for reinforcement of polyurethane coatings. // *Powder Technology*. – 2012. – P. 218: 23–30. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.11.023.
7. *Zhou R., Lu D.H., Jiang Y.H., Li Q.N.* Mechanical properties and erosion wear resistance of polyurethane matrix composites. // *Wear*. – 2005. – Vol. 259. – Iss. 1–6. P. 676–683. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.118>.
8. *Chou C.W., Hsu S.H., Chang H., Tseng S.M., Lin H.R.* Antibacterial properties of silver nanoparticles in three different sizes and their nanocomposites with a new waterborne polyurethane. // *Polymer degradation and stability*. – 2006. – Vol. 91(5). – P. 1017–1024.
9. *Mirabedini S.M., Sabzi M., Zohuriaan-Mehr J., Atai M., Behzadnasab M.* Weathering performance of the polyurethane nanocomposite coatings containing silane treated TiO<sub>2</sub> nanoparticles. // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – P. 4196–4203. DOI:10.1016/j.apsusc.2010.12.020.
10. *Xiong J., Zheng Z., Qin X., Li M., Li H., Wang X.* The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44(13). – P. 2701–2707. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.04.005.
11. *Zuev Y.I., Vorobei A.M., Parenago O.O.* Preparation of Polyurethane–Carbon Nanotube Composites via Suspension Supercritical Antisolvent Precipitation. // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2021. – Vol. 15. – № 7. – P. 1107–1112.
12. *Buckley C.P., Prisacariu C., Martin C.* Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure. // *Polymer*. – 2010. – Vol. 51. – Iss. 14. – P. 3213–3224. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.069>.
13. *Nakamae K., Nishino T., Sudaryanto Asaoka S.* International Microphase separation and surface properties of segmented polyurethane—Effect of hard segment content. // *Journal of Adhesion and Adhesives*. – 1996. – Vol. 16. – Iss. 4. – P. 233–239.
14. *Mishra A., Vinod K. Aswal, P. Maiti. J. Phys. Chem. B.* Nanostructure to Microstructure Self-Assembly of Aliphatic Polyurethanes: The Effect on Mechanical Properties. – 2010. – Vol. 114. – P. 5292–5300.
15. *Lipatov Yu.S.* Structural characteristics of polymeric hybrid matrices caused by microphase separation. // *Mechanics of Composite Materials*. – 1983. – Vol. 19. – Iss. 5. – P. 557–565.
16. *Внутских Ж.А., Терешатов В.В., Сеничев В.Ю. Слободинюк А.И. Астафьева С.А., Волкова Е.Р.* Влияние молекулярной массы гибких сегментов на термодинамическую устойчивость и физико-механические свойства пластифицированного полиэфируретана. // *Журнал прикладной химии*. – 2016 – Т. 89. – Вып. 6. – С. 778–783.
17. *Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Астафьева С.А., Внутских Ж.А., Кисельков Д.М., Талин Д.Д.* Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения структуры жестких полиуретанов. // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение*. – 2014. – № 20. – С. 67–70.
18. *Терешатов В.В., Макарова М.А., Внутских Ж.А., Сеничев В.Ю., Борисова И.Л., Ощепкова Т.Е.* Исследование тетра-блок-сополимеров на основе олигоэфирдиола, 2,4-толуиленидиизоцианата, изофорондиизоцианата и метилен-бис-о-хлоранилина. // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – № 2. – С. 267–272.
19. *Иманкулова(Астафьева) С.А., Вальцифер В.А., Хищенко Л.Л., Федотов И.А.* Влияние химического строения олигодиеуретанэпоксида на его реологические свойства. // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т. 77. – № 2. – С. 321–323.
20. *Терешатов В.В., Макарова М.А., Сеничев В.Ю., Внутских Ж.А., Савчук А.В., Слободинюк А.И., Волкова Е.Р.* Влияние пластификаторов на механические свойства уретансодержащих блоксополимеров с полиэфирными гибкими сегментами. // *Уральский научный вестник*. – 2017. – Т. 9. – № 2. – С. 031–034.
21. *Tereshatov V., Makarova M., Senichev V., Vnutskikh Z., Oshchepkova T., Borisova I.* The effect of plasticization on the properties of poly(urethaneureas) based on oligoether diols, 2,4-toluenediisocyanate, and aromatic diamines. // *Journal of Elastomers and Plastics*. – 2019. – Т. 51. – № 4. – С. 337–358.
22. *Atkinson A.C., Donev A.N.* Optimum Experimental Designs. Clarendon Press. Oxford Statistical Science Series. 1992. – 344 p.

23. Anderson M.J., Whitcomb P.J. Design experiments that combine mixture components with process factors. // Chemical Engineering Progress. – 2000. – 96(12). – P. 27–32.

**MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF  
SELF-REINFORCED CROSS-LINKED POLYURETHANES  
BASED ON OLIGOBUTADIENE DIOL**

R.M. Yakushev<sup>1</sup>, D.E. Yakusheva<sup>2</sup>, S.A. Astaf'eva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Technical Chemistry UB RAS  
<sup>2</sup>Mendeleev University of Chemical Technology

**For citation:**

Yakushev R.M., Yakusheva D.E., Astaf'eva S.A. Microstructure and mechanical properties of self-reinforced cross-linked polyurethanes based on oligobutadiene diol // Perm Federal Research Center Journal. – 2023. – № 2. – P. 6–16. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.2.1>

Self-reinforced polyurethanes based on oligobutadiene diol have been synthesized by one- and two-stage (prepolymer) technique. Some regularities of the hard phase (pseudofiller) formation have been studied by SEM. Breaking strength, modulus and relative elongation have been determined. Mechanical properties and pseudofiller particle size have been found to be dependent both on low molecular alcohol content and synthesis technique. Experimental data treatment by simplex method allowed the optimum composition area to be revealed.

*Keywords: polyurethanes, oligodiene diol, mechanical properties, self-reinforcing, hard phase.*

**Сведения об авторах**

Якушев Равиль Максумзянович, кандидат технических наук, заведующий лабораторией, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИТХ УрО РАН»), 614013, ул. Академика Королева, 3.

Якушева Дина Эдуардовна, кандидат технических наук, доцент кафедры Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии», Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), 125047, г. Москва А-47, Миусская площадь, 9; e-mail: dinayakusheva@yandex.ru.

Астафьева Светлана Асылхановна, кандидат технических наук, заведующий лабораторией, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: astafeva.s@itcras.ru.

*Материал поступил в редакцию 11.05.2023 г.*