

## БЛОКСОПОЛИМЕРЫ С УРЕТАНГИДРОКСИЛЬНЫМИ ЖЕСТКИМИ БЛОКАМИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРТЕТРАУРЕТАНДИЭПОКСИДА И БИНАРНОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ \*

А.И. Слободинюк, *Институт технической химии УрО РАН*

Н.В. Ельчищева, *Институт технической химии УрО РАН*

Д.М. Кисельков, *Институт технической химии УрО РАН*

Г.В. Чернова, *Институт технической химии УрО РАН*

Д.Г. Слободинюк, *Институт технической химии УрО РАН*

### Для цитирования:

Слободинюк А.И., Ельчищева Н.В., Кисельков Д.М., Чернова Г.В., Слободинюк Д.Г. Блоксополимеры с уретангидроксильными жесткими блоками на основе олигоэфиртетрауретандиэпоксида и бинарного отвердителя // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2022. – № 2. – С. 36–46.  
<https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.2.4>

Описывается метод регулирования физико-механических свойств эластомеров с уретангидроксильными жесткими блоками. Для этого на основе олиготетраметиленоксиддиола, изофорондиизоцианата и глицидиола получен эпоксиуретановый олигомер. В качестве его отвердителя предложен и впервые синтезирован олигоэфирдиамин на основе олиготетраметиленоксиддиола с молекулярной массой  $\sim 1400$  г·моль<sup>-1</sup> через стадию бромирования с последующим аминированием. Методами ЯМР- и ИК-спектроскопии доказана его структура. На основе синтезированного амина и его смесей с изофорондиамином изготовлено 5 эластомеров с уретангидроксильными жесткими блоками с различной степенью микрофазового разделения и кристалличности. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии доказано, что температура стеклования полученных эластомеров вне зависимости от типа отвердителя составляет менее минус 70°C, что дает возможность использования данных эластомеров в условиях Арктики и Крайнего Севера. Показано, что регулированием степени кристалличности и микрофазового разделения гибких и жестких блоков в уретансодержащих эластомерах на основе эпоксиуретановых олигомеров можно изменять их физико-механические характеристики.

**Ключевые слова:** аминирование, бромирование, отвердитель, эпоксиуретановый олигомер, олиготетраметиленоксиддиол.

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-43-596010.

### Введение

Уретансодержащие эластомеры (УСЭ) составляют уникальный класс блоксополимеров, структура и свойства которых регулируются в широких пределах [1]. Благодаря хорошей механической прочности, эластичности, демпфирующей способности, стойкости к истиранию и коррозии такие эластомеры широко используются в качестве полимерных герметиков, пен, покрытий, футеровочных материалов [2–5].

Сегментированные полиуретаны (СПУ) и полиуретанмочевины (СПУМ) представляют собой блоксополимеры, молекулярные цепи которых состоят из чередующихся гибких и твердых сегментов [6–7]. Они синтезируются двустадийным способом. На первой стадии олигодиол вступает в реакцию с двойным избытком диизоцианата с образованием изоцианатно терминального соединения – олигодиизоцианата. На второй стадии синтезированный продукт вступает в реакцию с удлинителями цепи: аминами или спиртами с образованием СПУМ или СПУ. Структура гибких сегментов определяется олигодиолами, которые используются для синтеза полиуретанов [8]. Твердые сегменты образуются при реакции изоцианатно терминальных соединений (олигодиизоцианатов) с низкомолекулярными удлинителями цепи: диаминами или диолами [9].

Несмотря на все преимущества СПУ и СПУМ, конечные свойства таких эластомеров зависят от влажности, так как изоцианатная группа олигодиизоцианатов может вступать в реакцию с влагой. Для решения этой проблемы, а также понижения токсичности олигодиизоцианатов наиболее перспективным методом является «закрытие» изоцианатных групп олигодиизоцианатов эпоксиспиртом, например – 2,3-эпокси-1-пропанолом [10]. При этом происходит химическое взаимодействие между изоцианатной группой олигодиизоцианата и гидроксильной группой 2,3-эпокси-1-пропанола с образованием эпоксиуретанового олигомера. Деформа-

ционно-прочностные свойства эластомеров на основе данных олигомеров практически не зависят от влияния влажности.

Эластомеры на основе эпоксиуретановых олигомеров характеризуются хорошими диэлектрическими свойствами и механическими характеристиками. Благодаря более высоким адгезионным характеристикам по сравнению с СПУ и СПУМ применяются в качестве адгезивов, конструкционных клеев, основы заливочных низкомолекулярных компаундов различного назначения, биомедицинских материалов.

Эластомеры на основе эпоксиуретановых олигомеров состоят из чередующихся гибких и уретангидроксильных жестких блоков, различие в полярности которых приводит к их микрофазовому разделению с образованием отдельной фазы – доменов, играющих роль усиливающего нанодисперсного наполнителя и узлов специфической физической сетки, что немаловажно для обеспечения высоких прочностных показателей разрабатываемых материалов. Водородные связи в доменах играют важную роль в стабилизации структуры жесткой фазы. При этом различная структура жестких блоков может влиять на фазовую организацию полимера.

В качестве отвердителей эпоксиуретановых олигомеров используют амины, ангидриды дикарбоновых кислот, соединения с карбоксильными группами, имидазолы [11–16].

Стоит отметить, что эластомеры на основе эпоксиуретановых олигомеров, синтезированные на базе простых полиэфиров, в отличие от сложных, не кристаллизуются [17–18]. При этом в эластомерах с уретановыми и уретанмочевинными жесткими блоками ярко выражена кристаллизация, что позитивно сказывается на прочностных характеристиках полимера.

В данной работе для получения кристаллизующихся эластомеров с уретангидроксильными жесткими блоками предложено использование олигомерных отвердителей на основе олиготетраметиленоксиддиола. Данный олигомер не содержит заместителей в боковой цепи, как,

например, олигопропиленоксидиолы и синтезированные на их основе олигоэфирдиамины, известные под торговой маркой «Jeffamine», что должно положительным образом сказаться на процессе кристаллизации полимера.

Синтез олигоэтиленгликольдиаминов, а также олигопропиленгликольдиаминов детально описан в литературе [23–26]. Функционализация олигогликолей может проходить несколькими методами. Один из них включает в себя последовательность реакций мезилирования, азидирования и восстановления [23]. Олигоэфирдиамины могут быть получены из соответствующих олигогликолей в результате каталитического аминирования в условиях высокого давления и температур [24]. Замещение гидроксильной группы на аминогруппу может происходить в условиях реакции Габриэля [25]. Также олигоэтиленгликольдиамин может быть получен через окисление олигоэтиленгликоля с последующим восстановлением карбонильного соединения [26].

Стоит отметить, что в сравнении с многочисленной литературой, касающейся синтеза олигоэтиленгликольдиаминов и олигопропиленгликольдиаминов, получение олиготетраметиленаоксида с терминальными аминогруппами остается неизученным. Нашей группой предложен метод синтеза диамина на основе олиготетраметиленаоксиддиола с молекулярной массой  $\sim 1400$  г·моль<sup>-1</sup>.

Целью настоящей работы было синтезировать и охарактеризовать ряд полиуретановых эластомеров с уретангидроксиль-

ными жесткими блоками и регулируемой кристалличностью. Для этого был синтезирован на основе олиготетраметиленаоксиддиола, излофорондиизоцианата и глицидола эпоксиуретановый олигомер. В качестве отвердителя был использован изофорондиамин, либо его смесь, с впервые синтезированным олигоэфирдиамином с молекулярной массой  $\sim 1400$  г·моль<sup>-1</sup>.

### Экспериментальная часть

Олиготетраметиленаоксид с терминальными аминогруппами был получен из соответствующего олиготетраметиленаоксиддиола ( $M \sim 1400$  г·моль<sup>-1</sup>) с последовательным проведением реакции бромирования и аминирования (рис. 1).

Нуклеофильное замещение гидроксильных групп олиготетраметиленаоксиддиола (ОТМО) на атомы брома проводили с применением квазифосфониевой соли (N-бромсукцинимид/трифенилфосфин).

Бромирование выполняли в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и термометром. Для этого трифенилфосфин (156 ммоль, 40,92 г) растворяли в дихлорметане (150 мл) и содержимое колбы охлаждали до 0°C, после чего к раствору добавляли N-бромсукцинимид (156 ммоль, 27,76 г). При этом температура реакционной смеси должна быть 0°C. Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут при 0°C, после чего к реакционной массе добавляли олиготетраметиленаоксиддиол (39 ммоль, 54,6 г) и постепенно доводили температуру до комнатной. Реакционную массу перемешива-

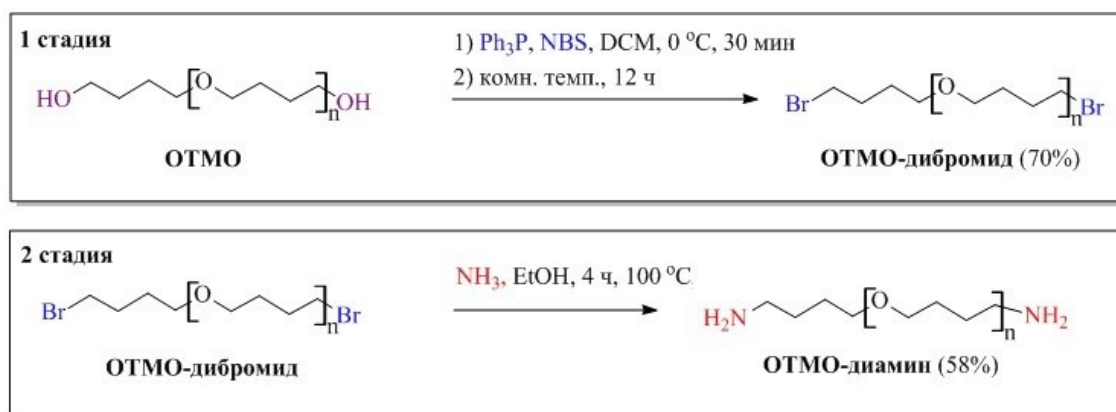


Рис. 1. Схема синтеза олиготетраметиленаоксида с терминальными аминогруппами

ли в течение 12 часов при комнатной температуре. Затем избыток дихлорметана отгоняли на роторном испарителе. Темный вязкий остаток переносили в кристаллизатор. Неочищенное твердое вещество, содержащее ОТМО-дибромид, трифенилфосфин оксид и сукцинимид, подвергалось дополнительной очистке. С целью удаления трифенилфосфин оксида реакционную массу растворяли в 250 мл этанола при нагревании (примерно 35–40°C) в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником. После этого получали раствор хлорида цинка (310 ммоль, 42,53 г) в этаноле (90 мл) осторожным нагреванием смеси, далее раствор быстро вливали в перемешиваемый раствор смеси продукта и трифенилфосфин оксида, получая прозрачный темный раствор. Через несколько минут происходило образование белого осадка. Реакционную массу перемешивали в течение 12 часов, после чего осадок отфильтровывали и промывали этанолом. Избыток спирта в фильтрате удаляли на роторном испарителе (под вакуумом). Остаток выливали в воду для удаления избытка хлорида цинка и сукцинимиды. После чего раствор экстрагировали дихлорметаном. В результате происходило образование вязкого вещества белого цвета. Выход 41,6 г (70 %).

**ОТМО-дибромид:**  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 3,35 (уш. м., 80H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,88 (т, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1,64 (т, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,55 (уш. м., 72H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 26,4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 28,3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 29,7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 33,6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 69,6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 70,5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 665 (C-Br).

Дальнейшее замещение атомов галогена на аминогруппу проводили в реакторе высокого давления в среде этанола действием концентрированного аммиака на ОТМО-дибромид. Для этого

ОТМО-дибромид (22 ммоль) растворяли в 250 мл этанола и добавляли 4,16 мл концентрированного аммиака. Реакционную массу нагревали в автоклаве при 100°C в течение 4 часов, после чего автоклав охлаждали и осторожно открывали. Избыток растворителя отгоняли на роторном испарителе, затем к остатку добавляли этанол и повторно отгоняли растворитель. Остаток упаривали. В результате происходило образование вязкого вещества желтого цвета. Выход 17,8 г (58%).

**ОТМО-диамин:**  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 3,35 (уш. м., 80H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 2,67 (с, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 1,55 (уш. м., 80H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 26,5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 70,6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3353 ( $-\text{NH}_2$ ).

Эпоксиретановый олигомер был синтезирован двустадийным способом (рис. 2).

На *первой стадии* были получены олигодиизоцианат на основе олиготетраметиленоксиддиола (ОТМО) фирмы «Bayer» с массовой долей гидроксильных групп 2,41 % и 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексил изоцианата (ИФДИ) с массовой долей изоцианатных групп 37,84% фирмы «Sigma Aldrich». Воду в олигодиоле удаляли при температуре 80°C в условиях перемешивания в течение 7 часов под вакуумом при остаточном давлении не более 10 мм рт.ст. Диизоцианат использовали без предварительной очистки. Мольное соотношение олигодиола к диизоцианату при синтезе составляло 1 к 2,03. Синтез проводили при поддержании температуры реакционной смеси 70°C в условиях перемешивания. При этом в реакционную среду дополнительно вводили катализатор ди-*n*-бутилдилаурат олова в количестве 0,03 % от реакционной массы. Содержание NCO-групп в олигодиизоцианате было определено методом обратного титрования согласно ASTM D2572-97.

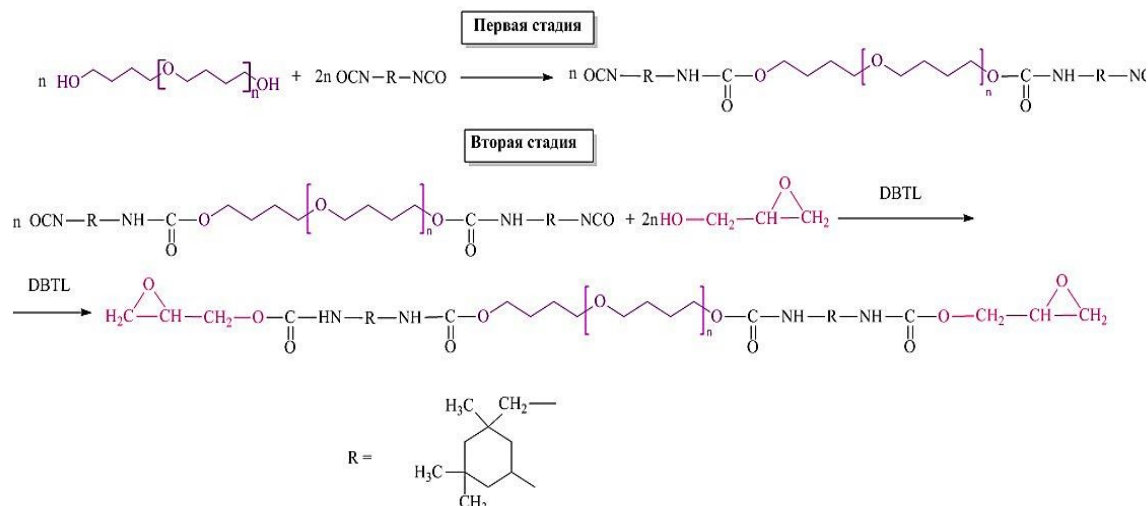


Рис. 2. Синтез эпоксиуретанового олигомера

На второй стадии синтеза олигодиизоцианат взаимодействовал с двойным количеством (в мольном отношении) глицидола с образованием эпоксиуретанового олигомера. Предварительно глицидол подвергали вакуумной перегонке. Контроль массового содержания эпоксидных групп полученного эпоксиуретанового олигомера проводили согласно ГОСТ Р 56752-2015.

На основе данного олигомера и отвердителей было синтезировано 5 эластомеров. В качестве отвердителя использовали изофорондиамин (ИФДА), ОТМО-диамин либо их смеси. Составы приведены в табл. 1. Мольное соотношение ЭУО к аминам составляло 1 к 0,5.

ЭУО предварительно перемешивали в течение 10 минут при температуре 40°C и вакуумировании. Затем в реактор вводили

Таблица 1

Составы разработанных образцов

Номер образца	Мольная доля $n_1$ ИФДА в смеси аминов	Мольная доля $n_2$ ОТМО-диамина в смеси аминов
1	1,0	0
2	0,7	0,3
3	0,5	0,5
4	0,3	0,7
5	0	1,0

амин либо смесь аминов. Указанную смесь ЭУО и отвердителя перемешивали в течение 3 минут при температуре 40°C и вакууме, заливали в металлические формы для образцов толщиной 2 мм и термостатировали в течение 5 часов при температуре 90±2°C. Полноту инверсии эпоксидных групп контролировали методом ИК-Фурье спектроскопии по исчезновению полосы поглощения при 910 см<sup>-1</sup>. Схема полимеризации показана на рис. 3.

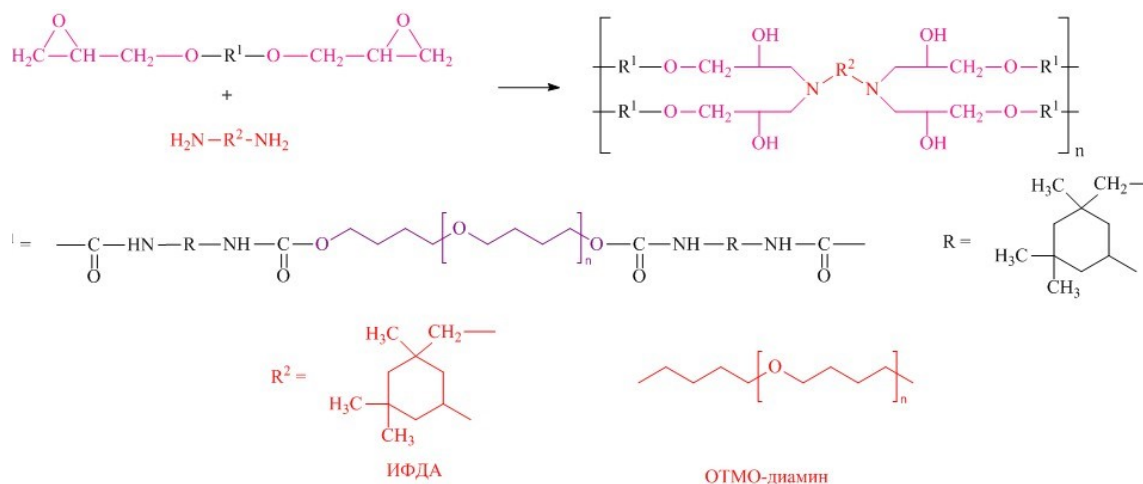


Рис. 3. Схема синтеза эластомеров



Спектры  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance Neo III ( $^1\text{H}$ : 400 МГц,  $^{13}\text{C}$ : 75 МГц) с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  были откалиброваны с использованием сигнала растворителя  $\text{CDCl}_3$  (7,26 м.д. для  $^1\text{H}$  и 77.16 м.д. для  $^{13}\text{C}$ ).

Механические характеристики: условную прочность при растяжении  $\sigma_k$  (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию  $\epsilon_k$ , условный модуль упругости  $E_{100}$  при деформации 100% определяли на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 при температуре 25°C.

Температуру стеклования гибкой фазы образцов СПУ определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822<sup>e</sup> фирмы «METTLER-TOLEDO» при скорости сканирования 0,02 град·с<sup>-1</sup>.

ИК-спектры отвержденных образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS-66/S фирмы «Bruker» при разрешении 1 см<sup>-1</sup> при помощи приставки НПВО. Для удобства сравнения спектральные кривые нормировали по полосе при 2860 см<sup>-1</sup>, характеристической для валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп.

### Результаты и обсуждение

Трансформации конечных фрагментов исходного олиготетраметиленоксиддиола подтверждены данными ЯМР спектроскопии (рис. 4, 5). В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах протоны метиленовых групп исходного олиготетраметиленоксиддиола ( $M \sim 1400$  г·моль<sup>-1</sup>) наблюдаются при 1,51-1,62 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O (a)) и 3,31-3,39 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O (b)) м.д., соответственно (см. рис. 4). Триpletный сигнал при 3.56 м.д. (c) характеризует протоны терминальных CH<sub>2</sub>-групп, непосредственно связанных с гидроксильными группами. Сигналы при 2,60 м.д. соответствуют двум протонам OH-групп. Установлено, что замещение гидроксильных групп олиготетраметиленоксиддиола на атомы брома приводит к исчезновению сигнала протонов двух гидроксильных групп, а также происходит смещение сигналов протонов метиленовых групп, расположенных рядом с атомами галогенов. Образование ОТМО-диамина подтверждено появлением сигнала протонов двух аминогрупп ( $\delta = 2,67$  м.д.), а также смещением в сильное поле сигналов терминальных метиленовых групп, расположенных рядом с аминогруппами.

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах последовательное замещение гидроксильных групп олиго-

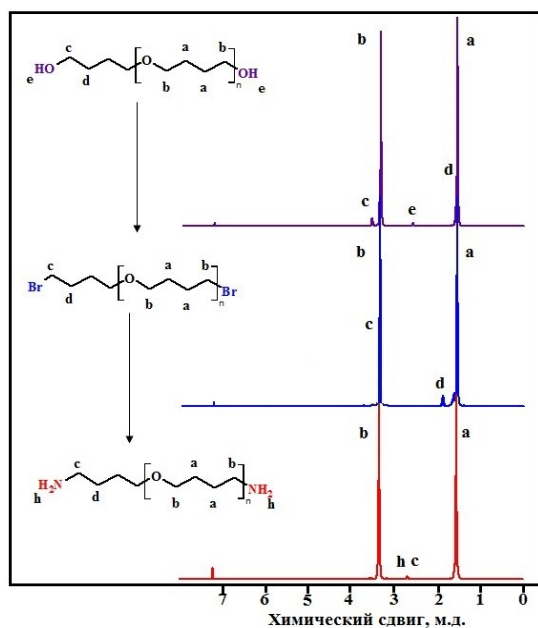


Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры ОТМО, ОТМО-дибромида и ОТМО-диамина

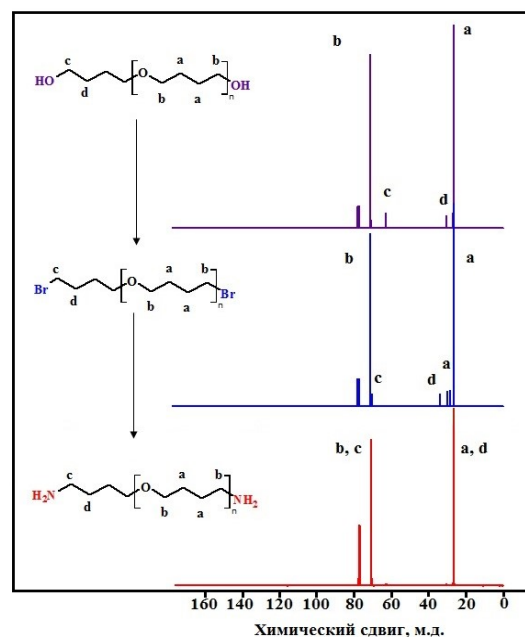


Рис. 5.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры ОТМО, ОТМО-дибромида и ОТМО-диамина

тетраметиленоксиддиола приводит к смещению сигналов (c) и (d), которые соответствуют атомам углерода терминальных метиленовых групп (см. рис. 5). Кроме того, получение ОТМО-диаминa сопровождается смещением сигналов (c) и (d) в сильное поле.

Преобразование концевых гидроксильных групп олиготетраметиленоксиддиола в аминогруппы дополнительно доказано ИК-спектрами (рис. 6).

Нуклеофильное замещение ОН-групп на атомы брома приводит к появлению полос поглощения при  $665\text{ см}^{-1}$  (C-Br), при этом полоса поглощения  $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ , характеризующая гидроксильные группы в олиготетраметиленоксиддиоле, исчезает. В ИК спектрах ОТМО-

диаминa наблюдается полоса поглощения при  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , характеризующая аминогруппы. Остальные пики всех промежуточных продуктов и конечного ОТМО-диаминa были такими же, как у олиготетраметиленоксиддиола, что означает, что основная олигомерная структура не изменилась, за исключением преобразования терминальных групп.

Термические свойства синтезированных эластомеров были получены методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Образцы сначала нагревали до  $150^\circ\text{C}$ , затем охлаждали до минус  $100^\circ\text{C}$ , выдерживали 30 минут и нагревали со скоростью нагрева  $5^\circ\text{C}$  в минуту. Термограммы повторного нагрева образцов 1–5 показаны на рис. 7.

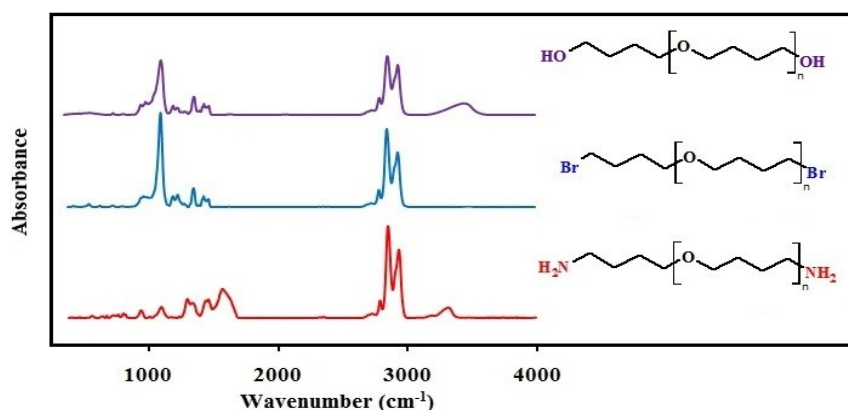


Рис. 6. ИК-спектры ОТМО, ОТМО-дибромида и ОТМО-диаминa

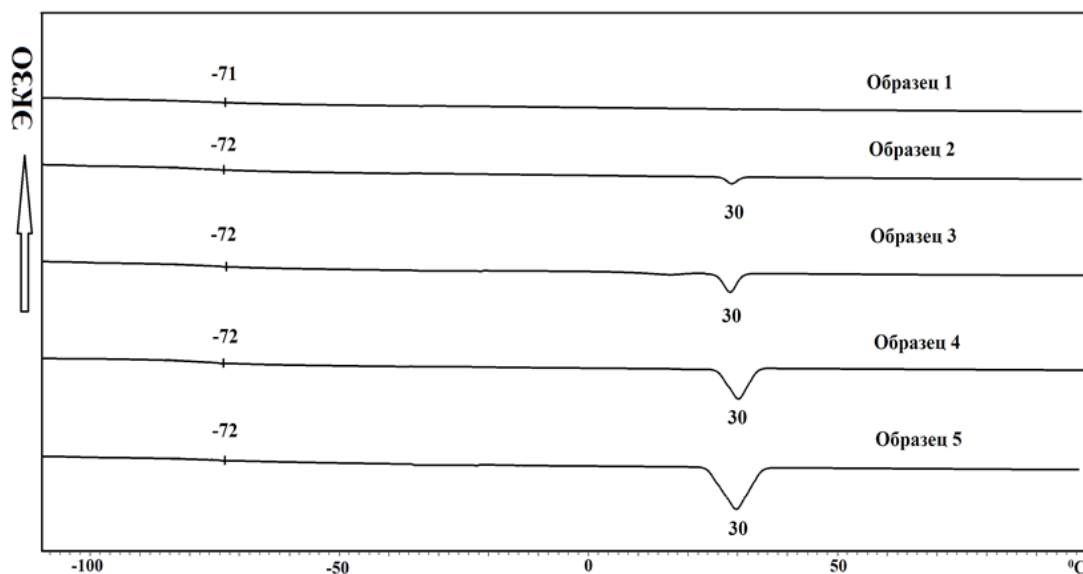


Рис. 7. ДСК-термограммы образцов 1–5

Анализ термограмм (см. рис. 7) показывает, что уже при небольшой замене изофорондиамин на ОТМО-диамин проявляется пик плавления, причем интенсивность пика плавления, проявляющегося при температуре около  $30^{\circ}\text{C}$ , закономерно увеличивается с повышением мольной доли олитотетраметилепоксид диамин в смеси отвердителей. При этом температура стеклования гибкой фазы практически не изменяется и составляет  $-71\dots-72^{\circ}\text{C}$ .

Анализ ИК спектров в области валентных колебаний карбонила (интервал волновых чисел  $\nu = 1600\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ ) позволил выявить важные особенности структурной организации синтезированных эластомеров. Известно, что степень микрофазового разделения гибких и жестких блоков эластомеров на основе эпоксиуретановых олигомеров, синтезированных на основе изофорондиизоцианата, характеризуется полосой поглощения карбонила

при  $1695\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при  $1730\text{ см}^{-1}$  соответствует поглощению карбонила свободной уретановой группы и характеризует жесткие блоки, растворенные в гибкой фазе.

Анализ спектров образцов показывает, что с уменьшением мольной доли изофорондиамин в смеси аминов понижается степень микрофазового разделения в эластомерах. При этом стоит отметить, что при использовании чистого ОТМО-диамин также происходит микрофазовое разделение, что видно по наличию в ИК спектре полосы поглощения при  $1695\text{ см}^{-1}$  для образца 5 (рис. 8). Это объясняет близкие значения температур стеклования образцов. При этом, как и ожидалось, при понижении степени микрофазового разделения происходит повышение числа растворенных жестких блоков в гибкой фазе, что проявляется по повышению интенсивности полосы поглощения при  $1730\text{ см}^{-1}$ .

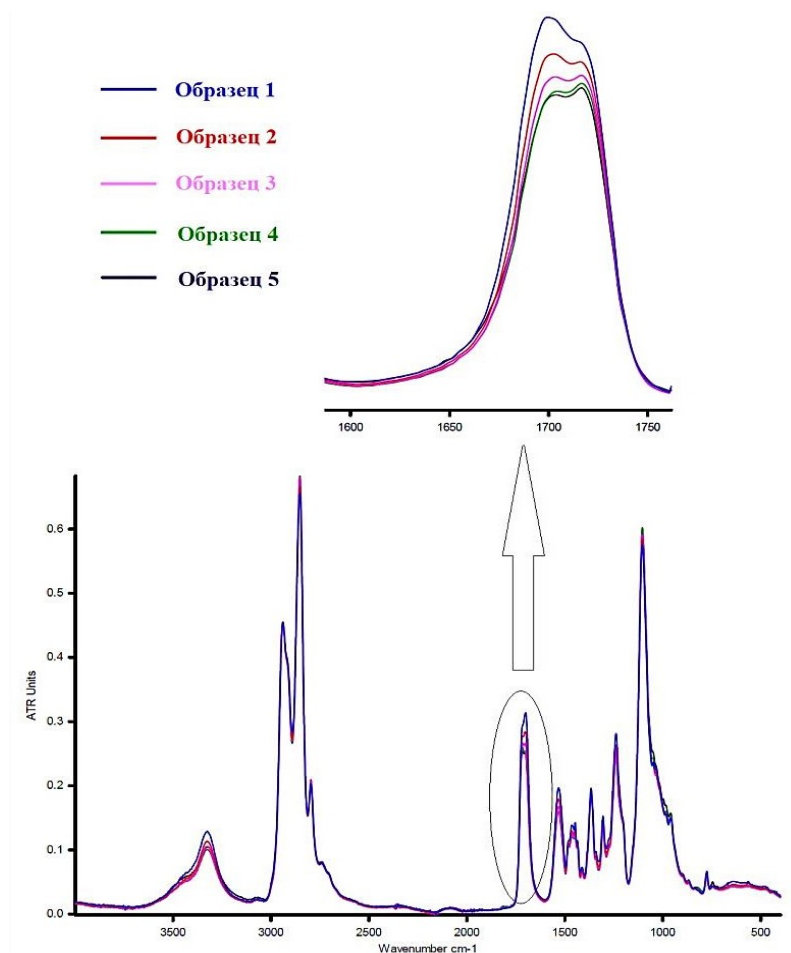


Рис. 8. ИК-спектры образцов 1–5



В табл. 2 представлены данные по физико-механическим характеристикам синтезированных эластомеров. Изменяя состав отвердителя можно регулировать деформационно-прочностные характеристики отвержденных эластомеров. Так, при повышении мольной доли ОТМО-диамин в смеси происходит повышение прочностных характеристик: условный модуль возрастает в 1,56 раза, условная прочность – в 1,86. Относительная критическая деформация монотонно возрастает.

Таблица 2  
Физико-механические характеристики синтезированных эластомеров

Номер эластомера	$\sigma_k$ , МПа	$\varepsilon_k$ , %	$E_{100}$ , МПа
1	3,5	114	3,2
2	3,7	125	3,3
3	5,1	147	4,6
4	6,3	169	4,9
5	6,4	206	5,0

### Заключение

Впервые синтезирован и охарактеризован методами ЯМР- и ИК-спектроскопии олиготетраметиленоксид с терминальными первичными аминогруппами с молекулярной массой  $\sim 1400$  г·моль<sup>-1</sup>.

На основе синтезированного амина и его смесей с изофорондиамином изготовлено 5 эластомеров с различной степенью микрофазового разделения и кристалличности.

Доказано, что температура стеклования полученных эластомеров, вне зависимости от типа отвердителя, составляет менее минус 70°C, что дает возможность использования данных эластомеров в условиях Арктики и Крайнего Севера.

Показано, что регулированием степени кристалличности и микрофазового разделения гибких и жестких блоков в полимере можно варьировать его физико-механические характеристики.

### Библиографический список

1. *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.
2. *Sebenik U., Krajnc M.* Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers // *Int. J. Adhes. Adhes.* – 2007. – Vol. 27. – № 7. – P. 527–535.
3. *Jung Y.C., Kim J.H., Hayashi T., Kim Y.A., Endo M., Terrones M., Dresselhaus M.S.* Fabrication of transparent, tough, and conductive shape-memory polyurethane films by incorporating a small amount of high-quality grapheme // *Macromol. Rapid Commun.* – 2012. – Vol. 33. – № 8. – P. 628–634.
4. *Deka H., Karak N., Kalita R.D., Buragohain A.K.* Biocompatible hyperbranched polyurethane/multi-walled carbon nanotube composites as shape memory materials // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – № 7. – P. 2013–2022. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.02.009.
5. *Kaushik A., Ahuja D., Salwani V.* Synthesis and characterization of organically modified clay/castor oil based chain extended polyurethane nanocomposites // *Composites, Part A*. – 2011. – Vol. 42. – № 10. – P. 1534–1541. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.07.009.
6. *Kasprzyk P., Benes H., Donato R.K., Datta J.* The role of hydrogen bonding on tuning hard-soft segments in bio-based thermoplastic poly (ether-urethane)s // *J. Cleaner Prod.* – 2020. – Vol. 274. – P. 122678. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122678.
7. *Wenning C., Schmidt A.M., Leimenstoll M.C.* Evolution of Reaction-Induced Phase Segregations in Bi-Soft Segment Urethane Oligomers // *Macromol. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 221. – № 5. – P. 1900458. DOI: 10.1002/macp.201900458.
8. *Ospina A.C., Orozco V.H., Giraldo L.F., Fuensanta M., Martín-Martínez J.M., Mateo-Oliveras N.* Study of waterborne polyurethane materials under aging treatments. Effect of the soft segment length // *Prog. Org. Coat.* – 2020. – Vol. 138. – P. 105357. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105357.
9. *Que Y.H., Shi Y., Liu L.Z., Wang Y.X., Wang C.C., Zhang H.C., Han X.Y.* The Crystallisation, Microphase Separation and Mechanical Properties of the Mixture of Ether-Based TPU with Different Ester-Based TPUs // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 20. – P. 3475. DOI: 10.3390/polym13203475.
10. *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. – Vol. 66. – № 11. – P. 1546–1554. DOI: 10.1002/pi.5412.
11. *Izadi M., Mardani H., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., Khezri K.* Hyperbranched Poly (amidoamine)-Grafted Graphene Oxide as a Multifunctional Curing Agent

- for Epoxy-Terminated Polyurethane Composites // ChemistrySelect. – 2021. – Vol. 6. – № 11. – P. 2692–2699. DOI: 10.1002/slct.202004307.
12. *Byczyński L., Dutkiewicz M., Maciejewski H.* Synthesis and properties of high-solids hybrid materials obtained from epoxy functional urethanes and siloxanes // Prog. Org. Coat. – 2015. – Vol. 84. – P. 59–69. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.02.017.
  13. *Levchik S.V., Weil E.D.* Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature // Polym. Int. – 2004. – Vol. 53. – № 12. – P. 1901–1929. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.02.017.
  14. *Levchik S., Piotrowski A., Weil E., Yao Q.* New developments in flame retardancy of epoxy resins // Polym. Degrad. Stab. – 2005. – Vol. 88. – № 1. – P. 57–62. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.019.
  15. *Wang J. S., Liu Y., Zhao H. B., Liu J., Wang D. Y., Song Y. P., Wang Y. Z.* Metal compound-enhanced flame retardancy of intumescent epoxy resins containing ammonium polyphosphate // Polym. Degrad. Stab. – 2009. – Vol. 94. – № 4. – P. 625–631. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.006.
  16. *Dogan M., Unlu S.M.* Flame retardant effect of boron compounds on red phosphorus containing epoxy resins // Polym. Degrad. Stab. – 2014. – Vol. 99. – P. 12–17. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.017.
  17. *Senichev V.Y., Slobodinyuk A.I., Slobodinyuk D.G., Savchuk A.V., Kulakova M.V., Oshchepkova T.E., Borisova I.A., Dolinskaya R.M.* Frost-Resistant Elastomers with Controllable Microphase Segregation, Based on Epoxy–Ether–Urethane Oligomers // Russ. J. Appl. Chem. – 2020. – Vol. 93. – № 8. – P. 1172–1178. DOI: 10.1134/S1070427220080091.
  18. *Slobodinyuk A.I., Strelnikov, V. N., Senichev V. Y., Slobodinyuk D. G.* Preparation, Structure and Properties of Urethane-Containing Elastomers Based on Epoxy Terminal Oligomers // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 3. – P. 524. DOI: 10.3390/polym14030524.
  19. *Zalipsky S.* Functionalized poly (ethylene glycols) for preparation of biologically relevant conjugates // Bioconjugate chemistry. – 1995. – Vol. 6. – № 2. – P. 150–165. DOI: 10.1021/bc00032a002.
  20. *Yang K., Zhang S., Zhang G., Sun X., Lee S.T., Liu Z.* Graphene in mice: ultrahigh in vivo tumor uptake and efficient photothermal therapy // Nano letters. – 2010. – Vol. 10. – № 9. – P. 3318–3323. DOI: 10.1021/nl100996u.
  21. *Beniah G., Heath W.H., Jeon J., Torkelson J.M.* Tuning the properties of segmented polyhydroxyurethanes via chain extender structure // J. Appl. Polym. Sci. – 2017. – Vol. 134. – № 45. – P. 44942. DOI: 10.1002/app.44942.
  22. *Das S., Yilgor I., Yilgor E., Inci B., Tezgel O., Beyer F.L., Wilkes, G.L.* Structure–property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: effect of soft segment molecular weight // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – № 1. – P. 290–301. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.10.029.
  23. *Yan J., Marina P.F., Blencowe A.A.* Facile Strategy for the High Yielding, Quantitative Conversion of Polyglycol End-Groups to Amines // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – № 9. – P. 1403. DOI: 10.3390/polym13091403.
  24. *Duval J.M., Delestre C., Carré M.-C., Hubert P., Dellacherie E.* Synthesis and characterization of some covalent dextranpolyoxyethyleneglycol derivatives // Carbohydr. Polym. – 1991. – Vol. 15. – P. 233–242. DOI: 10.1016/0144-8617(91)90038-E.
  25. *Brandl F., Henke M., Rothschenk S., Gschwind R., Breunig M., Blunk T., Teßmar J., Göpferich A.* Poly (ethylene glycol) based hydrogels for intraocular applications // Adv. Eng. Mater. – 2007. – Vol. 9. – P. 1141–1149. DOI: 10.1002/adem.200700221.
  26. *Harris J.M., Struck E.C., Case M.G., Al H.E.T.* Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) derivatives // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. – 1984. – Vol. 22. – № 2. – P. 341–352. DOI: 10.1002/pol.1984.170220207.

**BLOCK COPOLYMERS WITH URETHANE HYDROXY HARD SEGMENTS BASED ON OLIGOETHERTETRAURETHANEDIEPOXIDE AND A BINARY HARDENER**

A.I. Slobodinyuk, N.V. Elchisheva, D.M. Kiselkov, G.V. Chernova, D.G. Slobodinyuk

*Institute of Technical Chemistry UB RAS*

**For citation:**

*Slobodinyuk A.I., Elchisheva N.V., Kiselkov D.M., Chernova G.V., Slobodinyuk D.G.* Block copolymers with urethane hydroxy hard segments based on oligoethertetraurethanediepoxyde and a binary hardener // Perm Federal Research Center Journal. – 2022. – № 2. – P. 36–46. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.2.4>

The paper describes a method for controlling the physical and mechanical properties of elastomers with urethane hydroxyl rigid blocks. For this, an epoxyurethane oligomer was obtained on the basis of oligotetramethylene oxide diol, isophorone diisocyanate, and glycidol. Oligoetherdiamine was proposed as a hardener, that was synthesized for the first time from oligotetramethylene oxide diol with molecular weight of 1400 through the stage of bromination followed by amination. Molecular structure was determined by NMR and FTIR spectroscopy. On the basis of the synthesized amine and its mixtures with isophoronediamine, 5 new elastomers with different degrees of microphase separation and crystallinity were fabricated. Using differential scanning calorimetry, it was proved that the glass transition temperature of the obtained elastomers, regardless of the hardener type, is less than minus 70°C, which makes it possible to use these elastomers in the conditions of the Arctic and the Far North. It was shown that the degree of crystallinity and microphase separation of soft and hard segments in elastomers with urethane hydroxyl hard blocks can be used to control physical and mechanical characteristics of epoxyurethane elastomers.

*Keywords: amination; bromination; curing agent; epoxyurethane oligomer; oligotetramethylene oxide diol.*

**Сведения об авторах**

*Слободинюк Алексей Игоревич*, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИТХ УрО РАН»), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева 3; e-mail: [slobodinyuk.aleksey.ktn@mail.ru](mailto:slobodinyuk.aleksey.ktn@mail.ru)

*Ельчищева Надежда Владимировна*, младший научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: [env-1981@mail.ru](mailto:env-1981@mail.ru)

*Кисельков Дмитрий Михайлович*, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: [dkiselkov@yandex.ru](mailto:dkiselkov@yandex.ru)

*Чернова Галина Викторовна*, кандидат технических наук, ученый секретарь, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: [info@itcras.ru](mailto:info@itcras.ru)

*Слободинюк Дарья Геннадьевна*, кандидат химических наук, научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: [selivanovadg@gmail.com](mailto:selivanovadg@gmail.com)

*Материал поступил в редакцию 18.04.2022 г.*