

**МОРОЗОСТОЙКИЕ ЭЛАСТОМЕРЫ
С РЕГУЛИРУЕМЫМ МИКРОФАЗОВЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИЭФИРУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

© В. Ю. Сеничев¹, А. И. Слободинюк^{1*}, Д. Г. Слободинюк¹, А. В. Савчук¹,
М. В. Кулакова¹, Т. Е. Ощепкова¹, И. А. Борисова¹, Р. М. Долинская²

¹ Институт технической химии УрО РАН —
филиал Пермского Федерального исследовательского центра УрО РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева д. 3

² Белорусский государственный технологический университет,
220006, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13а

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

Поступила в Редакцию 13 февраля 2020 г.

После доработки 17 марта 2020 г.

Принята к публикации 9 апреля 2020 г.

Изучено влияние молекулярной массы олигоэфира и строения диизоцианата — исходных соединений при синтезе эпоксиуретановых олигомеров на термическое поведение и физико-механические свойства синтезированных на их основе эластомеров. Использование изофорондиизоцианата позволило получать материалы с большей степенью микрофазового разделения по сравнению с 2,4-толуилендиизоцианатом, что привело к получению материалов с более низкой температурой стеклования.

Ключевые слова: эпоксиуретановые олигомеры; прочность; критическая деформация; микрофазовое разделение; температура стеклования

DOI: 10.31857/S0044461820080083

Уретансодержащие полимерные материалы (полиуретаны и полиуретанмочевины) находят применение в различных областях промышленности и строительной индустрии [1–3]. Свойства таких материалов могут регулироваться в широких пределах благодаря использованию при их синтезе олигомеров различного химического строения, диизоцианатов и низкомолекулярных удлинителей цепи [3, 4].

Синтез уретансодержащих эластомеров проводится наиболее часто через стадию получения олигодиизоцианатов, получаемых реакцией между исходными олигомердиолами и диизоцианатами. Для повышения адгезионных характеристик указанных

эластомеров олигодиизоцианаты подвергают химической модификации — эпоксидированию с получением эпоксиуретановых олигомеров. В отличие от олигодиизоцианатов композиции на основе эпоксиуретановых олигомеров малочувствительны к действию влаги, что важно для получения монолитных компаундов. Эластичные композиции, получаемые на основе эпоксиуретановых олигомеров, характеризуются хорошими диэлектрическими свойствами и механическими характеристиками, применяются в качестве адгезивов и основы заливочных низкомолекулярных компаундов различного назначения [5–9].

Для использования в условиях Крайнего Севера требуются материалы с повышенными требованиями к нижнему температурному пределу их эксплуатации (до -70°C). Наиболее морозостойкими материалами на основе эпоксиуретановых олигомеров являются полидиуретанэпоксиды, температура стеклования которых ниже -70°C [10]. Однако существенным недостатком таких материалов является низкая прочность — не выше 5 МПа.

Известно, что более высокие прочностные свойства отвержденных материалов на основе эпоксиуретановых олигомеров можно получить при использовании в качестве базовых олигомердиолов введением некоторого количества эпоксидиановых смол или применением при синтезе эпоксиуретановых олигомеров условий, обуславливающих образование повышенных количеств диглицидилуретана [11]. В этом случае в полимерной системе реализуется, как правило, фазовое разделение с выделением отдельной жесткой фазы, состоящей в основном из более полярных фрагментов полимерных цепей. Такое фазовое разделение позволяет не только повышать прочностные свойства, но и при определенных условиях сохранять температуру стеклования эластичной матрицы, что важно для достижения высокой морозостойкости. Однако модификация эпоксиуретановых олигомеров указанными выше методами часто приводит к существенному ухудшению деформационных характеристик [11].

Получение морозостойких эластомеров с высокими деформационно-прочностными характеристиками, как правило, реализуется только при высокой степени микрофазового разделения гибких и жестких блоков. В противном случае образующиеся при фазовом разделении уретангидроксильные жесткие блоки будут частично растворены в мягкой фазе матрица-

ла (эластичной матрице), что повышает межцепное взаимодействие в матрице, снижает сегментальную подвижность и неизбежно приводит к повышению температуры стеклования.

Цель работы — исследование возможности совершенствования свойств морозостойких материалов на основе эпоксиуретановых олигомеров.

Экспериментальная часть

Исходные компоненты для синтеза эластомеров: 2,4-толуилендиизоцианат, 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексизоцианат или изофорондиизоцианат (ИФДИ), 2,3-эпокси-1-пропанол (глицидол) и простые олигоэфир — олиготетраметиленоксиддиолы с молекулярной массой (ММ) 1000, 1400, 2000 г·моль⁻¹. Функциональность использованных олигомеров строго равна 2, что важно для проведения последующих синтезов. Синтез эпоксиуретановых олигомеров на базе указанных выше олигоэфиров, 2,4-толуилендиизоцианата и глицидола проводили согласно условиям, описанным в работе [5].

Характеристики синтезированных олигодиизоцианатов и эпоксиуретановых олигомеров на их основе приведены в табл. 1. Синтезированные олигомеры использовали для получения отвержденных образцов серии SPE — на основе 2,4-толуилендиизоцианата и SPF — на основе изофорондиизоцианата для исследования физико-механических и других функциональных свойств. В качестве отвердителя был использован 4,4'-диаминодифенилметан в стехиометрическом соотношении. При проведении реакции отверждения эпоксиуретановые олигомеры перемешивали с амином в течение 5 мин в вакууме (1–2 кПа) при $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Полученную реакционную

Таблица 1

Характеристики эпоксиуретановых олигомеров и промежуточных продуктов синтеза

Образец	Использованные при синтезе продукты		Содержание свободных функциональных групп в олигомере, %			
	ММ олигоэфира	диизоцианат	изоцианатных (в олигодиизоцианатах)		эпоксидных (в эпоксиуретановых олигомерах)	
			теоретическое	фактическое	теоретическое	фактическое
SPE-1	1000	2,4-Толуилендиизоцианат	6.17	6.25	5.77	5.75
SPE-2	1400	2,4-Толуилендиизоцианат	4.79	4.81	4.54	4.49
SPE-3	2000	2,4-Толуилендиизоцианат	3.60	3.65	3.51	3.41
SPF-1	1000	Изофорондиизоцианат	5.77	5.85	5.42	5.45
SPF-2	1400	Изофорондиизоцианат	4.54	4.55	4.31	4.35
SPF-3	2000	Изофорондиизоцианат	3.45	3.47	3.35	3.38

смесь термостатировали в течение 48 ч при $90 \pm 1^\circ\text{C}$ в металлических формах шелевого типа. Указанное время отверждения было установлено предварительно по полноте конверсии эпоксидных групп методом ИК-Фурье-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения при 910 см^{-1} [12].

Для анализа ИК-спектров получаемых образцов дополнительно были изготовлены модельные соединения Модель-1 и Модель-2, содержащие два вида уретангидроксильных жестких сегментов на основе 2,4-толуилنديизоцианата, глицидола и 4,4'-диаминодифенилметана, а также изофорондиизоцианата, глицидола и 4,4'-диаминодифенилметана соответственно, синтезированных в соответствии с методикой [13], с тем различием, что на первой стадии соотношение глицидола и диизоцианата было взято 2:1, а на второй стадии синтезированное соединение вступало в реакцию с 4,4'-диаминодифенилметаном, взятым в стехиометрическом соотношении.

Температуру стеклования T_g^s определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822^e фирмы Mettler Toledo при скорости сканирования $0.08\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$ (масса образца составляла от 10 до 20 мг). ИК-спектры отвержденных образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker при разрешении 1 см^{-1} при помощи приставки, позволяющей использовать метод нарушенного полного внутреннего отражения. Для удобства сравнения спектральные кривые нормировали по полосе при 1600 см^{-1} , характеристической для валентных колебаний C–C арильного кольца. Механические испытания образцов полученных эластомеров проводили на универсальной испытательной машине Instron 3365 при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ согласно ISO 37–2013.

Обсуждение результатов

Наиболее важные данные для разработки морозостойких полимерных материалов можно получить при анализе ДСК-термограмм. Температура стеклования образцов, синтезированных на основе 2,4-толуилنديизоцианата, понижается при повышении молекулярной массы полиэфира от -19 (SPE-1) до -46 (SPE-2) и -70°C (SPE-3) (рис. 1), для всех образцов отсутствует кристаллизация гибкой фазы. Полученный эффект характерен для аморфных полиуретанов, в которых повышение молекулярной массы исходных олигодиолов напрямую снижает конечную концентрацию полярных уретановых групп, что вызывает повышение сегментальной подвижности и соответственное снижение температуры стеклования.

Для образцов, синтезированных на основе изофорондиизоцианата (рис. 1, б), наблюдается другая картина: уже при молекулярной массе олигоэфирдиола равной 1000, температура стеклования составляет -70°C . При увеличении ММ до 1400 и далее до 2000 температура стеклования изменяется незначительно, опускаясь до -72 и далее до -78°C . При этом при ММ = 2000 наблюдается частичная кристаллизация гибкой фазы (небольшой пик плавления при 20°C). Такие эффекты обычно встречаются для сегментированных эластомеров, где большая часть полярных блоков участвует в формировании доменов жестких блоков, которые после прохождения процесса фазового разделения (обычно во время отверждения) представляют собой отдельную жесткую фазу, равномерно распределенную в эластичной матрице. При этом содержание полярных фрагментов в эластичной матрице, состоящей в основном из мягких сегментов

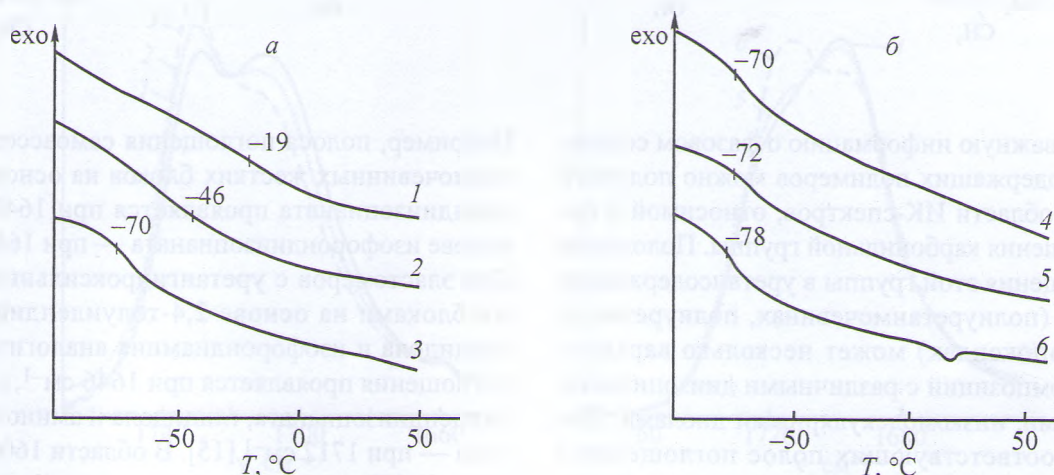


Рис. 1. Термограммы отвержденных образцов эластомеров серии SPE (а) и SPF (б).

1 — SPE-1, 2 — SPE-2, 3 — SPE-3, 4 — SPF-1, 5 — SPF-2, 6 — SPF-3.

полимерных цепей, зависит от общей концентрации этих фрагментов в полимерной системе в целом в значительно меньшей степени, чем в аморфных полимерах. Отметим, что этим же объясняется удачное применение полиэфируретанмочевин в качестве основы морозостойких материалов, перерабатываемых по литьевой технологии [10].

Для более детального изучения фазовой организации разработанных эластомеров были синтезированы два модельных соединения, структура которых

представляла собой фактически такие же уретангидроксильные жесткие сегменты (блоки), которые формируются при отверждении эпоксиуретановых олигомеров, синтезированных с использованием диизоцианатов и глицидола и отвержденных амином: HS-1 — на основе глицидола, 2,4-толуилеидиизоцианата и 4,4'-диаминодифенилметана и HS-2 на основе глицидола, изофорондиизоцианата и 4,4'-диаминодифенилметана. Структурные формулы этих блоков приведены ниже (схемы 1, 2):

Схема 1

Структурная формула жесткого блока HS-1 в модельном соединении Модель-1

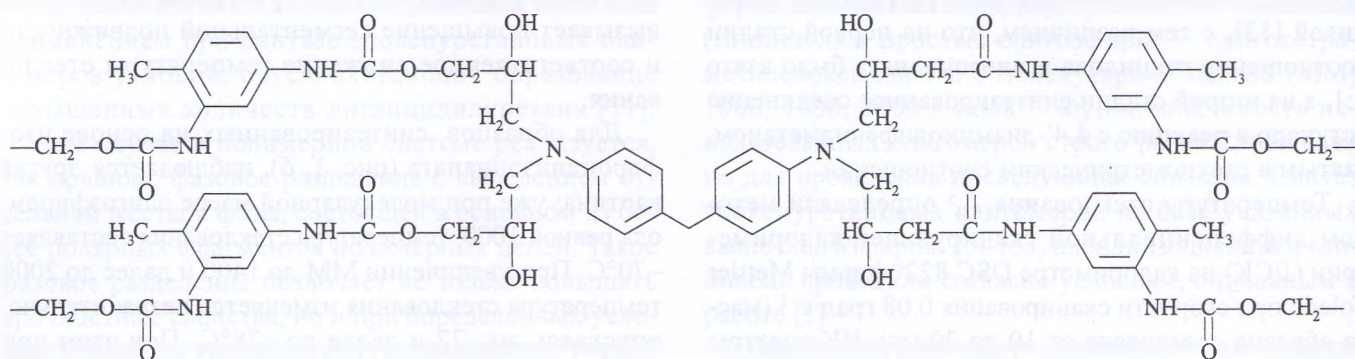
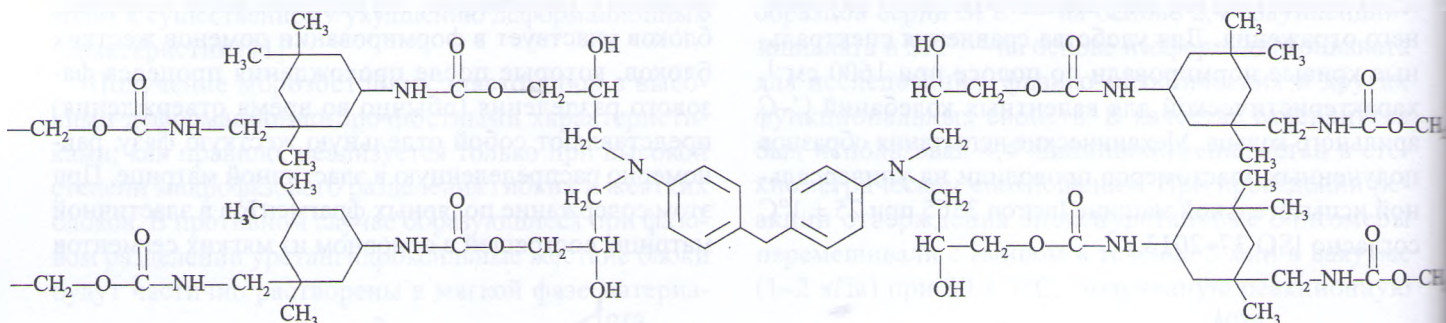


Схема 2

Структурная формула жесткого блока HS-2 в модельном соединении Модель-2



Не менее важную информацию о фазовом состоянии уретансодержащих полимеров можно получить при анализе области ИК-спектров, относимой к полосам поглощения карбонильной группы. Положение полос поглощения этой группы в уретансодержащих эластомерах (полиуретанмочевинах, полиуретанах, полиуретанэпоксидах) может несколько варьироваться для композиций с различными диизоцианатами, диаминами, низкомолекулярными диолами. Для отнесения соответствующих полос поглощения в исследованных полимерах использовали результаты спектральных исследований реальных и модельных композиций с уретангидроксильными группами.

Например, полоса поглощения самоассоциатов уретанмочевинных жестких блоков на основе 2,4-толуилеидиизоцианата проявляется при 1640 см^{-1} , а на основе изофорондиизоцианата — при 1660 см^{-1} [14]. Для эластомеров с уретангидроксильными жесткими блоками на основе 2,4-толуилеидиизоцианата, глицидола и изофорондиамина аналогичная полоса поглощения проявляется при 1646 см^{-1} , а для 2,4-толуилеидиизоцианата, глицидола и аминоэтилпиперазина — при 1712 см^{-1} [15]. В области $1600\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ (рис. 2) ИК-спектров синтезированных модельных соединений полоса поглощения самоассоциатов сегментов HS-1 появляется при 1660 см^{-1} , а сегмен-

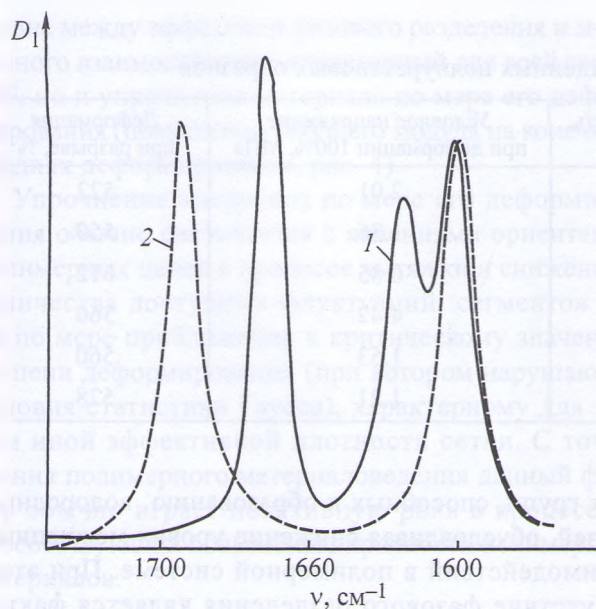


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра модельных соединений Модель 1 (1) и Модель 2 (2).

тов HS-2 — при 1698 см^{-1} . Стоит отметить, что в ИК-спектре Модели 1 появляется также полоса поглощения при 1612 см^{-1} , относимая к колебаниям бензольного кольца с некоторыми заместителями. Она характерна для уретансодержащих эластомеров, синтезированных на основе 2,4-толуилنديзизоцианата [16].

Установленные для модельных соединений отношения характерных полос были использованы в дальнейшем при анализе соответствующих фрагментов спектров синтезированных эластомеров.

В области $1600\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, а) ИК-спектров эластомеров, содержащих сегменты HS-1, для всех образцов практически отсутствует полоса поглощения при 1660 см^{-1} , характеризующая, как показано выше, самоассоциаты уретангидроксильных жестких блоков. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что образцы, синтезированные на основе 2,4-толуилنديзизоцианата, однофазны.

Кроме того, на ИК-спектрах в описываемой области колебаний карбонила появляются полосы поглощения при 1730 см^{-1} , относимые к колебаниям свободного карбонила, и при 1702 см^{-1} , относимые к водородной связи между NH-группой уретановой группы и кислородом эфирной связи, поэтому интенсивность последней полосы может служить мерой межцепных взаимодействий в полимере [15]. Следует отметить, что при переходе ММ олигоэфира от 1000 к 2000 интенсивность полосы поглощения при 1734 см^{-1} уменьшается, а при 1702 см^{-1} увеличивается.

В области $1600\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, б) ИК-спектров образцов эластомеров, содержащих сегменты HS-2 (Модель 2), присутствуют две полосы поглощения: при 1698 см^{-1} с высокой интенсивностью, характеризующая, как показано выше, самоассоциаты уретангидроксильных жестких блоков, и полоса при 1730 см^{-1} , характерная для колебаний свободной группы C=O. При этом для образцов SPF-1 и SPF-2 интенсивность полосы поглощения при 1698 см^{-1} (а следовательно, и уровень микрофазового разделения) практически одинакова. При переходе к SPF-3 (ММ 2000) интенсивность полосы при 1698 см^{-1} уменьшается, а при 1730 см^{-1} увеличивается. Таким

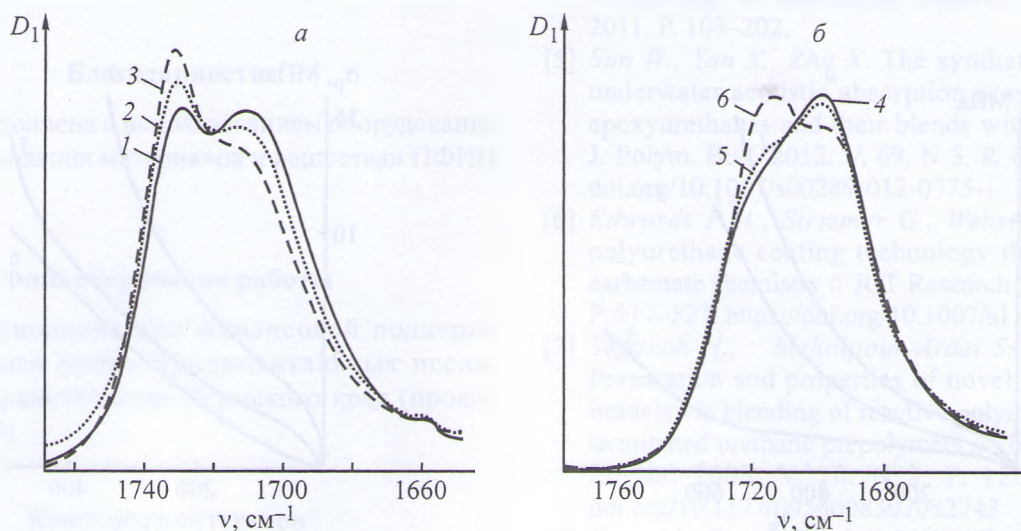


Рис. 3. Фрагмент ИК-спектров образцов серий SPE (а) и SPF (б). 1 — SPE-1, 2 — SPE-2, 3 — SPE-3, 4 — SPF-1, 5 — SPF-2, 6 — SPF-3.

Таблица 2
Физико-механические характеристики отвержденных полиуретановых образцов

Образец	Тип жесткого сегмента	ММ использованного при синтезе олигоэфира	Прочность, МПа	Условное напряжение при деформации 100%, МПа	Деформация при разрыве, %
SPE-1	HS-1	1000	14.6	2.01	522
SPE-2	HS-1	1400	9.2	1.36	550
SPE-3	HS-1	2000	5.5	0.85	612
SPF-1	HS-2	1000	15.2	4.42	360
SPF-2	HS-2	1400	18.2	1.53	560
SPF-3	HS-2	2000	10.8	1.21	528

образом, образцы серии SPF в отличие от образцов серии SPE, синтезированных на основе 2,4-толуиленидиоцианата, характеризуются более высоким уровнем микрофазового разделения гибких и жестких блоков. Эти данные коррелируют с данными ДСК.

Анализ деформационного поведения и физико-механических характеристик в целом позволяет выявить ряд закономерностей. Во-первых, при прочих равных условиях условный модуль (табл. 2), или напряжение при деформации 100%, для образцов серии SPF на основе изофорондиизоцианата в 1.5–2.0 раза выше, чем у аналогичных образцов серии SPE. Такой эффект можно объяснить усиливающим действием микрофазного наполнителя, образующегося в образцах серии SPF, что коррелирует с данными ИК-спектроскопии и ДСК. Во-вторых, прочность образцов SPE последовательно понижается при повышении молекулярной массы использованного олигоэфира. Такая зависимость легко объясняется соответствующим снижением относительной концентрации поляр-

ных групп, способных к образованию водородных связей, обуславливая снижение уровня межцепных взаимодействий в полимерной системе. При этом отсутствие фазового разделения является фактором, способствующим усилению данного эффекта; в противном случае концентрация полярных групп в эластичной матрице не должна быть обязательно пропорционально связана с концентрацией таких же групп в полимерной системе в силу выделения большей части полярных сегментов в жесткие блоки выделяющейся жесткой фазы.

В целом среди исследованных эластомеров образцы серии SPF продемонстрировали более высокий уровень прочностных характеристик, чему способствовало как повышение модуля, так и остающийся высоким уровень разрывных деформаций. Максимальные прочностные показатели реализуются для образца SPF-2 при молекулярной массе использованного полиэфира 1400. По мнению авторов, для этого образца реализуется не только оптимальный

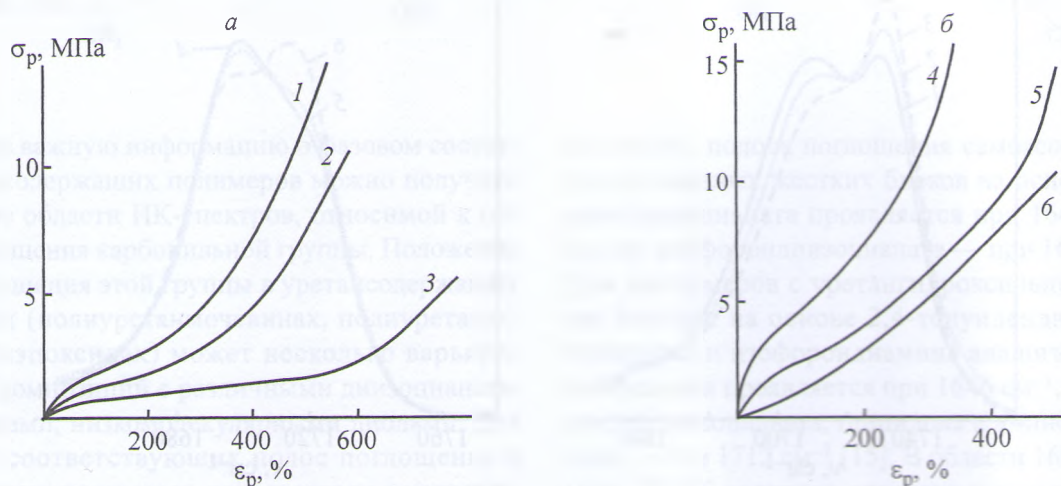


Рис. 4. Зависимость напряжения от деформации для образцов эластомеров серии SPE (а) и SPF (б).
1 — SPE-1, 2 — SPE-2, 3 — SPE-3, 4 — SPF-1, 5 — SPF-2, 6 — SPF-3.

баланс между эффектами фазового разделения и межцепного взаимодействия, характерный для всей серии SPF, но и упрочнение материала по мере его деформирования (повышение текущего модуля на конечных стадиях деформирования, рис. 4).

Упрочнение материала по мере его деформирования обычно связывается с явлениями ориентации полимерных цепей в процессе вытяжки и снижением количества доступных флуктуаций сегментов цепи по мере приближения к критическому значению степени деформирования (при котором нарушаются условия статистики Гаусса), характерному для той или иной эффективной плотности сетки. С точки зрения полимерного материаловедения данный фактор обычно играет позитивную роль в процессах, способствующих повышению прочности полимерных материалов.

Выводы

Получены две серии полиуретановых эластомеров на основе олигоуретанэпоксидных олигомеров, синтезированных на базе олиготетраметиленоксиднолов с различной молекулярной массой, толуиленизоцианата, изофорондиизоцианата и глицидола. Установлено, что при использовании в качестве отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана полиуретановые системы на основе изофорондиизоцианата отличаются более высокой степенью микрофазового разделения; данный факт обуславливает повышенную морозостойкость указанных материалов в силу сдвига нижней границы температурного диапазона высокоэластичности в сторону более отрицательных температур.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Пермского края (проект 19-43-590005).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

- 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>
- Слободинюк Дарья Геннадьевна*, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6640-1566>
- Савчук Анна Викторовна*,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0474-9735>
- Кулакова Мария Викторовна*,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0657-6102>
- Ощепкова Тамара Евгеньевна*,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3122-0757>
- Борисова Ирина Алексеевна*,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0731-3400>
- Долинская Раиса Моисеевна*, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2696-8429>

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. N 22. 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] *Prisakariu 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 // *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 Functional Polym.* 2019. V. 139. P. 60–74.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.008>
- [9] *Елчуева А. Д., Назипов М. М., Табачков А. А., Лиакумович А. Г.* Герметики на основе олигодиеуретанэпоксидов // *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>].
- [10] *Макарова М. А., Слободинюк А. И., Терешатов В. В., Волкова Е. Р., Кисельков Д. М.* Упругие влагостойкие компаунды на основе смесей олиготетрауретандиепоксидов, эпоксидиановой смолы и ароматического диамин // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2013. № 6. С. 15–18 [*Makarova M. A., Slobodinyuk A. I., Tereshatov V. V., Volkova E. R., Kisel'kov D. M.* Elastic and moisture-resistant compounds based on mixtures of oligotetraurethane diepoxide, epoxy-diane resin, and aromatic diamine // *Polym. Sci. Ser. D.* 2014. V. 7. N 3. P. 166–169. <https://doi.org/10.1134/S1995421214030137>].
- [11] *Strel'nikov V. N., Senichev V. Y., Slobodinyuk A. I., Savchuk A. V., Volkova E. R.* Frost-resistant epoxy-urethane binders containing diglycidyl urethane // *Int. J. Polym. Sci.* 2019. V. 2019. Article ID 5670439.
<https://doi.org/10.1155/2019/5670439>
- [12] *Guadagno L., Vertucci L., Sorrentino A., Raimondo M., Naddeo C., Vittoria V., ErikaCalvi G., 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>
- [13] *Zhang S., Ren Z., He S., Zhu Y., Zhu C.* FTIR spectroscopic characterization of polyurethane-urea model hard segments (PUUMHS) based on three diamine chain extenders // *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2007. V. 66. N 1. P. 188–193.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.02.041>
- [14] *Ahn T. O., Jung S. U., Jeong H. M., Lee S. W.* The properties of polyurethanes with mixed chain extenders and mixed soft segments // *Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. N 1. P. 43–49.
<https://doi.org/10.1002/app.1994.070510105>
- [15] *Senichev V. Y., Slobodinyuk A. I., Makarova M. A., Savchuk A. V., Pogoreltsev E. V.* The effect of hard segments structure on the functional properties of polyurethane elastomers based on oligoesterurethane epoxides // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1399. N 4. P. 044060.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1399/4/044060>
- [16] *Kothandaraman H., Nasar A. S.* The thermal dissociation of phenol-blocked toluene diisocyanate crosslinkers // *Polymer.* 1993. V. 34. N 3. P. 610–615.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90558-R](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90558-R)