

На правах рукописи



МИНЕЕВА ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ УДЛИНИТЕЛЯ ЦЕПИ
2,2'-[ПРОПАН-2,2-ДИИЛБИС(Н-ФЕНИЛЕНОКСИ)]ДИЭТАНОЛА**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
КОМПОЗИТОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бакирова Индира Наилевна

Официальные оппоненты: **Галимов Энгель Рафикович**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», кафедра материаловедения, сварки и производственной безопасности, заведующий кафедрой.
Гайдадин Алексей Николаевич, кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», кафедра «Химия и технология переработки эластомеров», доцент.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары.

Защита диссертации состоится «04» июня 2025 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, каб. А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=546082>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ауд. А-330, ученый совет и на e-mail: upak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент



Каримова Лиана Катифьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полиуретаны (ПУ) – важнейший вид высокомолекулярных соединений, мировое производство которых достигло ~22 млн. тонн в год. Объем Российского рынка ПУ незначителен и на сегодня составляет ~2,5% от емкости мирового. Одной из причин такого сильного отставания является отсутствие или дефицит исходного сырья отечественного производства, его узкий ассортимент, а также недостаток технологий, позволяющий получать материалы на основе ПУ высокого качества. Важной составляющей синтеза ПУ является удлинитель цепи, который, взаимодействуя с диизоцианатом, формирует жесткий блок полимера. Структура и размер последнего во многом определяют свойства конечного продукта. Наиболее распространенными удлинителями цепи являются алифатические диолы, диамины и гидросиламины. В качестве альтернативы указанным соединениям предлагается гидроксиэтилированный дифенилолпропан - 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол (ДФП-2). Использование ДФП-2 дает возможность ввести в жесткий блок ПУ парные ароматические фрагменты и гибкие простые эфирные связи, что позволяет надеяться на повышение термоустойчивости полимера, снижение степени его кристаллизации и улучшение способности к упругому восстановлению вследствие уменьшения фазового разделения. В этой связи разработка технологии получения ПУ с использованием в качестве удлинителя цепи предлагаемого ароматического диола является актуальной задачей, имеющей научное и практическое значение.

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных данных показывает, что ДФП-2 применяется преимущественно для синтеза ароматических полиэфиров. Известно его использование в синтезе сложных ароматических олигоэфирдиола, предназначенных для получения термостойких ПУ. В зарубежной литературе встречаются публикации об использовании ДФП-2 в качестве удлинителя цепи ПУ. Однако эта информация не систематизирована и носит в основном патентный характер. В этой связи вполне оправдана постановка специального исследования по синтезу и изучению свойств ПУ, жесткий блок которых сформирован с участием предлагаемого ароматического диола.

Целью работы является синтез ПУ с использованием в качестве удлинителя цепи ДФП-2 и исследование их свойств.

Поставленная цель достигалась решением следующих **задач**:

- синтез ароматического диола – ДФП-2;
- изучение кинетических закономерностей реакции уретанобразования с участием ароматического диола ДФП-2 в сопоставлении с алифатическим диолом – 1,4-бутандиолом (БД) и бисфенолом – дифенилолпропаном (ДФП);
- синтез сложноэфирных полиуретановых термопластов (ТПУ) конструкционного и клеевого назначения, а также литьевого монолитного ПУ с использованием в качестве удлинителя цепи ДФП-2;
- исследование влияния способа синтеза, структуры диизоцианата, соотношения [диизоцианат]/[ДФП-2] на физико-химические и эксплуатационные свойства ТПУ;
- сопоставление свойств различных ПУ, полученных с использованием ДФП-2, с аналогами на основе БД и ДФП.

Научная новизна работы. Определены кинетические параметры реакции изоцианата с ДФП-2. Показано, что превращение ДФП-2 протекает медленнее, чем аналогичная реакция с участием БД, но быстрее в сравнении с ДФП. Установлено, что в превращениях ДФП-2 оловоорганический катализатор проявляет большую активность по сравнению с аминным.

Выявлено, что жесткий блок сложноэфирных ПУ, сформированный ароматическим диизоцианатом и ДФП-2, благодаря присутствию в структуре последнего ароматических ядер, метильных групп в виде боковых ответвлений и гибких $C_{Rn}-O-C$ связей, уменьшает степень фазового разделения полимера. В результате нарушается упорядоченность упаковки макромолекул, что позволяет устранить кристаллизацию полимера и его склонность к накоплению остаточных деформаций.

Показано, что введение в структуру жесткого блока дополнительного количества ароматических ядер за счет ДФП-2 приводит к росту стойкости полимера к воздействию повышенных температур.

Теоретическая значимость работы. Исследование вносит дополнение в существующие представления о влиянии структуры жесткого блока ПУ на его свойства. Установленные закономерности изменения свойств сложноэфирных ПУ в зависимости от структуры жесткого блока, образованного предлагаемым ароматическим диолом, создают предпосылки для разработки новых материалов подобной природы с отсутствием склонности к кристаллизации, улучшенной способностью к упругому восстановлению и повышенной термоустойчивостью.

Практическая значимость работы. Разработаны технологии получения сложноэфирных низкомолекулярных ТПУ конструкционного и клеевого назначения, литьевого монолитного ПУ, которые по эксплуатационным свойствам превосходят промышленные аналоги. Предлагаемые ПУ могут быть использованы в обувной промышленности, автомобилестроении и машиностроении для изготовления изделий конструкционного назначения, а также склеивания элементов обуви.

Методология и методы исследования. Научную основу методологии исследования составляет системный подход, предусматривающий поэтапное изучение: кинетики реакции уретанообразования, влияния технологических и рецептурных факторов на структуру и эксплуатационные свойства ПУ, полученных с использованием ароматического диола, и их сравнение с промышленными аналогами. Для подтверждения химической структуры ароматического диола использовались методы ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS10) и химического анализа. Структурный анализ ПУ проводился с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser при широких углах рассеяния. Деформационно-прочностные свойства ПУ определялись в соответствии с ГОСТ на разрывной машине Testometric AT/CT. Термоустойчивость ПУ оценивалась методами термомеханического анализа (термомеханический анализатор NETZSCH TMA 402 F1 Hyperion), термогравиметрического анализа (синхронный термоанализатор «STA 6000»/Perkin-Elmer), а также динамического механического анализа (термоанализатор DMA 242C/NETZSCH).

Объектами исследования явились: ароматический диолДФП-2; ПУ, полученные с использованием удлинителя цепиДФП-2, включая ТПУ конструкционного и клеевого назначения на основе олигобутиленгликольадипината (ОБА), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) или изофорондиизоцианата (ИФДИ), а также ЛПУ на основе олигоэтиленгликольадипината (ОЭА), 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и 1,1,1-триметилпропана (ТМП); промышленные аналоги, полученные с использованием удлинителя цепи БД.

На защиту выносится научно-обоснованный и экспериментально подтвержденный способ получения ПУ с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола –ДФП-2, внедрение которого в производство позволит получать

ПУ с повышенной термоустойчивостью, низкой степенью кристаллизации и отсутствием пластической деформации.

Степень достоверности результатов. Достоверность и обоснованность результатов исследования подтверждается воспроизводимостью экспериментов, выполненных в одних и тех же условиях, использованием взаимодополняющих современных методов физико-химического и физического анализов, отсутствием противоречий накопленным в науке знаниям. Достоверность результатов работы также подтверждается их обсуждением на конференциях и публикациями в рецензируемых журналах.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на X Всеросс. конф. «Каучук и резина – 2021: традиции и новации» (Москва, 2021); XV Межд. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2021); Межд. научно-практ. конф. «Современные тенденции в науке и образовании: новый взгляд» (Нефтекамск, 2022); Межд. научно-практ. конф. «Научная территория: технологии и инновации» (Тюмень, 2022); Межд. научно-практ. конф. «Тенденции и инновации современной науки» (Астана, 2023); Всеросс. научно-практ. конф. XXX Каргинские чтения «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2024); IX Всеросс. Каргинской конф. «Полимеры – 2024» (Москва, 2024); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, 2024).

Соответствие паспорту специальности. Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по пунктам 2 и 6.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ (4 статьи в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, 2 патента РФ на изобретение и 8 тезисов докладов).

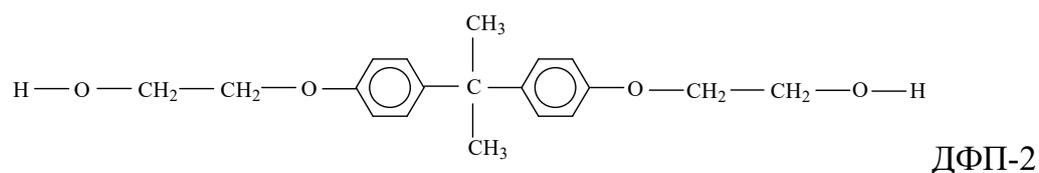
Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука в ФГБОУ ВО «КНИТУ» при финансовой поддержке государственной программы академического лидерства «Приоритет 2030».

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 135 страницах, содержит 23 таблицы, 36 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка использованной литературы, включающего 205 источников и 1 приложения, содержащего акт испытания ТПУ, полученного с использованием ДФП-2.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач исследования, поиске научно-технической литературы и написании аналитического обзора, проведении кинетических исследований, синтезе ПУ и определении их свойств, обсуждении результатов эксперимента, подготовке публикаций.

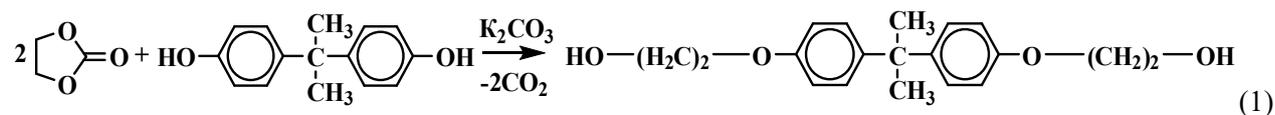
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1 Обоснование выбора 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола в качестве удлинителя цепи для синтеза ПУ. В работе предложено использовать в синтезе ПУ материалов в качестве удлинителя цепи ароматический диолДФП-2:



Предлагаемое соединение является альтернативой широко применяемым в производстве ПУ таким удлинителям цепи, как ДФП, БД и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметану (МОКА). Выбор ДФП-2 обусловлен наличием в его структуре двух спиртовых ОН- групп, взаимодействие которых с диизоцианатом приводит к росту цепи. При этом образующиеся уретановые связи по термостойкости будут превосходить таковые, сформированные при использовании ДФП. В этой связи можно ожидать, что ПУ, полученные с использованием ДФП-2 будут проявлять большую устойчивость к действию повышенных температур в сравнении с аналогами на основе ДФП. Замена БД на ДФП-2 позволяет включить в состав жесткого блока ПУ ароматические фрагменты, также способствующие термоустойчивости полимера. Наличие же простых эфирных связей и боковых метильных заместителей в ароматическом диоле должно привести к уменьшению физических взаимодействий, что соответственно увеличит эластичность полимера и понизит его твердость. Кроме того, вышперечисленные группы в совокупности с ароматическими ядрами могут привести к уменьшению степени фазового разделения, что, в свою очередь, должно снизить кристаллизацию ПУ и улучшить его способность к упругому восстановлению. Сравнение ДФП-2 с МОКА показывает, что ароматический диол относится к малотоксичным продуктам, в то время как аминный удлинитель цепи является токсичным соединением, вызывающее онкологические заболевания. Следует также отметить негативную сторону технологии получения ПУ с применением МОКА, обязательно требующей предварительной стадии синтеза уретанового форполимера.

2 Синтез 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(*n*-фениленокси)]диэтанола. ДФП-2 получали взаимодействием ДФП с избытком этиленкарбоната в присутствии катализатора K_2CO_3 (1):



В ИК-спектре продукта (рис. 1) присутствуют полосы поглощения в области 3483 см^{-1} и 3376 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям димеров и тримеров ДФП-2, образованных водородными связями спиртового гидроксила. Фиксируются также полосы поглощения, характерные для С-Н и С-С связи бензольного кольца: 3020 см^{-1} , 1608 см^{-1} , 1509 см^{-1} , 1458 см^{-1} . Наличие полос в области 2973 см^{-1} , 2868 см^{-1} и 1365 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями группы CH_3 и изопропильного радикала, а область с максимумами 1239 см^{-1} и 1047 см^{-1} соответствует валентным колебаниям простой эфирной связи.

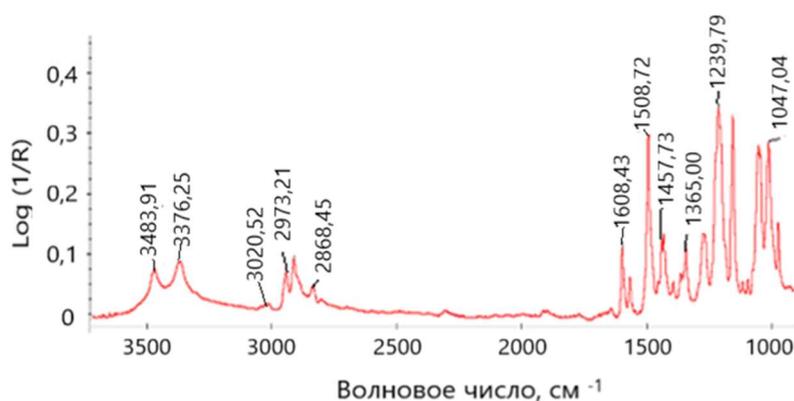


Рисунок 1 – ИК-спектр ДФП-2

Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют охарактеризовать продукт, как соединение со структурой ДФП-2. Подтверждением образования соединения со структурой ДФП-2 являются и результаты его физико-химического анализа, которые близки к справочным данным и коммерческому аналогу Sinopol BA2 (табл. 1).

Таблица 1 – Свойства ДФП-2, Sinopol BA2 и справочные данные по ДФП-2

Свойства	Соединение		
	ДФП-2	ДФП-2 справ. данные	Sinopol BA2
Внешний вид	Белый порошок	Белый порошок	Белый порошок
Содержание гидроксильных групп, % масс.	10,80	10,76	11,65
Температура плавления, °С	111	112	110
Содержание влаги, % масс.	0,22	–	0,25

3 Кинетические закономерности реакции уретанообразования с участием различных гидроксилсодержащих удлинителей цепи. Основопологающей при получении ПУ является реакция уретанообразования. В этой связи представлялось целесообразным провести сравнительную оценку реакционной способностиДФП-2,ДФП и БД с фенилизоцианатом (ФИЦ). Анализ кинетических кривых (рис. 2) показывает снижение содержания NCO-групп в системах, которое с течением времени замедляется. Обсуждаемые реакции на основном кинетическом участке подчиняются уравнению второго порядка. Согласно данным таблицы 2, реакционная способность в реакции уретанообразования возрастает в ряду ДФП, ДФП-2, БД.

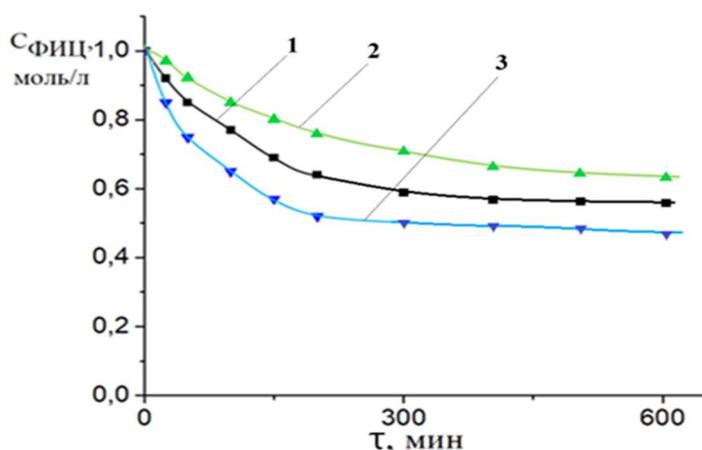


Рисунок 2 - Кинетические кривые убыли концентрации ФИЦ ($C_{\text{ФИЦ}}$) в ходе реакции с гидроксилсодержащими соединениями в циклогексаноне при 25°C: 1 – ДФП-2; 2 – ДФП; 3 – БД. Начальные концентрации $C_{\text{ФИЦ}} = 1$ моль/л; $C_{\text{ДФП-2}} = C_{\text{ДФП}} = C_{\text{БД}} = 0,5$ моль/л

Таблица 2 - Константы скорости второго порядка для реакций гидроксилсодержащих соединений с ФИЦ при 25°C; растворитель – циклогексанон

№ п/п	Реакционные системы (соотношение реагентов в молях)	$k_{II} \cdot 10^4$, л/моль·с
1	ДФП-2 – 2ФИЦ	0,61
2	ДФП – 2ФИЦ	0,26
3	БД – 2ФИЦ	2,16

Введение катализатора ускоряет процесс уретанообразования (рис. 3). При этом дибутилдилаурат олова (ДБДЛО) в большей степени ускоряет реакцию ДФП-2 с изоцианатом, в то время как триэтиламин (ТЭА) проявляет больший каталитический эффект во взаимодействии ДФП с изоцианатом.

Высокая каталитическая активность ДБДЛО в реакции уретанообразования с участием ДФП-2 объясняется образованием промежуточного комплекса изоцианат-катализатор, в котором атом углерода NCO-группы приобретает значительный положительный заряд и становится более электрофильным $R-N=C=O^{\delta+} \cdot (Sn)$. К образовавшемуся комплексу присоединяется ДФП-2, поскольку его гидроксильная группа

характеризуется большей нуклеофильностью в сравнении с фенольной. Отсюда наблюдаемая высокая скорость реакции ФИЦ с ДФП-2 в присутствии ДБДЛО.

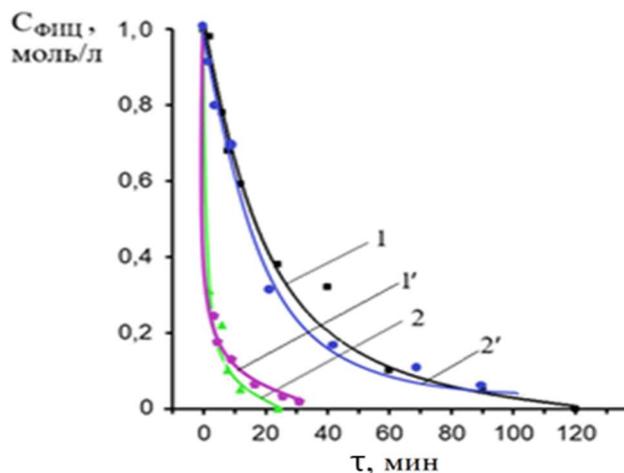


Рисунок 3 - Кинетические кривые убывли $C_{\text{ФИЦ}}$ в ходе реакции с гидроксилсодержащими соединениями в циклогексаноне в присутствии катализаторов при 25°C: 1 – ДФП-2, Кат ТЭА; 2 – ДФП, Кат ТЭА; 1' – ДФП-2, Кат ДБДЛО; 2' – ДФП, Кат ДБДЛО. Начальные концентрации $C_{\text{ФИЦ}} = 1$ моль/л; $C_{\text{ДФП-2}} = C_{\text{ДФП}} = 0,5$ моль/л; $C_{\text{ТЭА}} = C_{\text{ДБДЛО}} = 0,006$ моль/л

Более высокое каталитическое действие ТЭА в реакции изоцианата с ДФП связано с большей кислотностью водорода ОН-группы, непосредственно соединенной с ароматическим кольцом по сравнению с кислотностью аналогичного атома водорода в ДФП-2. По этой причине ДФП склонен к образованию фенолят-аниона (ArO^-) за счет частичной передачи своего протона к ТЭА, являющимся сильным основанием $\text{ArOH} + \text{R}_3\text{N} \leftrightarrow \text{ArO}^- + \text{R}_3\text{NH}^+$. Образовавшийся фенолят-анион по сравнению с производными ДФП, будет обладать большей нуклеофильностью и быстрее взаимодействовать с изоцианатом.

4 Синтез и свойства полиуретановых материалов, полученных с использованием 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(*n*-фениленокси)]диэтанола

4.1 Синтез, структура и свойства полиуретановых термопластов конструкционного назначения.

ТПУ, полученные с использованием в качестве удлинителя цепи ДФП-2, были названы ТПУ-ДФП-2. В качестве изоцианатного компонента и длинноцепного диола при синтезе полимера применялся соответственно МДИ и ОБА с ММ ~ 1800, получившие наиболее широкое применение в производстве ТПУ. Анализ влияния способа синтеза на свойства ТПУ-ДФП-2 показал, что свойства полимеров, полученных одно- и двухстадийными способами, практически идентичны. С технологической точки зрения предпочтительным является одностадийный способ, предполагающий одновременное смешение всех ингредиентов (рис. 4), в то время как двухстадийный способ требует проведения предварительной стадии синтеза форполимера с последующим введением удлинителя цепи. Поэтому в дальнейшем синтез ТПУ-ДФП-2 осуществляли по одностадийному способу.

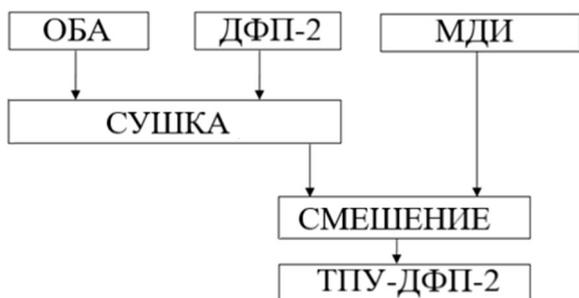


Рисунок 4 - Технологическая блок-схема получения ТПУ-ДФП-2 одностадийным способом

Для оценки влияния природы удлинителя цепи и размера жесткого блока на структуру и свойства ТПУ были синтезированы образцы по рецептурам, представленным в таблице 3.

Таблица 3 – Рецептурный состав ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД; влияние природы удлинителя, мольного соотношения реагентов на молекулярную массу жесткого блока и его процентного содержания в ТПУ при $[NCO]/[OH]=1$

Мольное соотношение исходных реагентов				Концевые функциональные группы ТПУ	ММ жесткого блока/ содержание жесткого блока в ТПУ, %
ОБА	МДИ	ДФП-2	БД		
1,0	2,0	1,0	-	-ОН, -NCO	818/32
1,0	2,0	-	1,0	-ОН, -NCO	592/25
1,0	3,0	2,0	-	-ОН, -NCO	1384/44
1,0	3,0	-	2,0	-ОН, -NCO	932/35

Результаты испытаний (табл. 4) показали, что образцы, в которых жесткий блок сформирован ДФП-2, являются аморфными. Применение БД, наоборот, привело к получению закристаллизованных полимеров. Визуальный осмотр внешнего вида ТПУ подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах обоих образцов ТПУ-ДФП-2 (рис. 5, а) наблюдается наличие одного широкого интерференционного максимума в области $2\theta = 20^\circ$, указывающего на аморфную структуру полимеров.

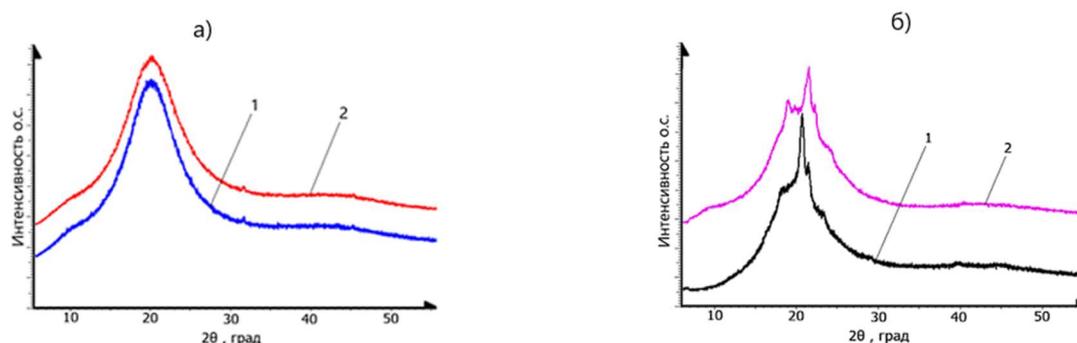


Рисунок 5 – Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы для ТПУ с различной величиной жесткого блока: а) ТПУ-ДФП-2, где 1- $[ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0$; 2- $[ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/3,0/2,0$; б) ТПУ-БД, 1- $[ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0$; 2- $[ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/3,0/2,0$

Таблица 4 - Влияние природы удлинителя цепи на физико-механические показатели ТПУ, полученных на основе ОБА, МДИ, при различных соотношениях [NCO]/[ОН]

Свойства	Удлинитель цепи			[ОБА]/[МДИ]/ [Диол]
	ДФП-2	БД	ДФП	
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный	Закристаллизованный	1,0/2,0/1,0
Условное напряжение при удлинении:				
100%, МПа	2,6	4,7	5,6	
300%, МПа	3,3	9,1	8,2	
Условная прочность при растяжении, МПа	23,2	26,5	26,5	
Относительное удлинение при разрыве, %	480	780	455	
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	80	28	
Эластичность по отскоку, %	40	45	18	
Твердость по Шору А, усл. ед	70	96	88	
Показатель текучести расплава, г/10мин	1,68	6,78	—	
Внешний вид полимера	Аморфный	Закристаллизованный		1,0/3,0/2,0
Условное напряжение при удлинении:				
100%, МПа	2,2	6,9		
300%, МПа	5,4	11,3		
Условная прочность при растяжении, МПа	26,3	29,6	—	
Относительное удлинение при разрыве, %	460	730		
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	56		
Эластичность по отскоку, %	16	40		
Твердость по Шору А, усл. ед	75	98		
Показатель текучести расплава, г/10мин	1,15	—		

В отличие от ТПУ-ДФП-2, образцы ТПУ-БД являются аморфно-кристаллическими. Об этом свидетельствует наличие нескольких узких интерференционных пиков в интервале 2θ от 19° до 24° , отвечающих за кристаллизацию олигоэфирного блока (рис. 5, б), причем, увеличение размера жесткого блока повышает степень кристалличности с 26% до 47 %.

Отсутствие кристаллической фазы у образцов ТПУ-ДФП-2 связано с введением в структуру их жесткого блока фрагментов ДФП-2: ароматических ядер, СН_3 -групп в виде боковых ответвлений и простых эфирных связей, имеющих низкий потенциальный барьер вращения. Все эти группы препятствуют образованию сильных уретан-уретановых водородных связей, вызывающих агломерацию жестких блоков. В результате уменьшается степень фазового разделения, увеличивается совместимость фаз, нарушается упорядоченность упаковки макромолекул и улучшается способность полимера к восстановлению после снятия нагрузки. Этим объясняется отсутствие кристалличности и остаточных деформаций в образцах на основе ДФП-2 (табл. 4, рис. 5, а).

Подтверждением влияния $\text{С}_{\text{Ph}}\text{—O—C}$ связи на подвижность макромолекул является сравнение свойств ТПУ-ДФП-2 со специально синтезированным для этих целей ТПУ-ДФП. В качестве удлинителя цепи при синтезе последнего использовали ДФП, в структуре которого, в отличие от ДФП-2, отсутствуют $\text{С}_{\text{Ph}}\text{—O—C}$ связи. Эта разница явилась причиной наблюдаемой кристаллизации образца на основе ДФП и накоплением в нем остаточной деформации (табл. 4).

Использование БД для формирования жесткого блока ТПУ приводит к более полному разделению фаз, поскольку в структуре указанного удлинителя цепи отсутствуют группы, затрудняющие объединение жестких блоков в ассоциаты. В результате формируется более упорядоченная структура у ТПУ-БД, благоприятствующая кристаллизации олигоэфирного блока.

Анализ влияния структуры удлинителя цепи на прочностные свойства полимеров (табл. 4) показывает, что по модулю упругости и прочности аморфные образцы, синтезированные с использованием ДФП-2, уступают закристаллизованному, выполненному с применением БД. Объяснением полученных закономерностей служит кристаллизация олигоэфирного блока ТПУ-БД, которая при растяжении увеличивает прочностные свойства полимеров за счет дополнительного усиления полимера образующимися кристаллитами. Однако по значениям прочности ТПУ-ДФП-2 незначительно уступают ТПУ-БД. При этом наличие в структуре ТПУ-ДФП-2 простых эфирных связей обеспечивает таким полимерам отсутствие остаточной деформации после снятия нагрузки.

Увеличение протяженности жесткого блока ТПУ-ДФП-2 с 32% до 44%, а у ТПУ-БД с 25% до 35% (табл. 3) приводит в обоих типах ПУ к повышению модуля упругости, прочности и твердости (табл. 4) вследствие повышения содержания уретан-уретановых водородных связей. Подобная закономерность сохраняется при переходе от линейных полимеров к редкосетчатым.

Для изучения влияния природы изоцианата на свойства ТПУ-ДФП-2 использовался ароматический МДИ и циклический ИФДИ. Кинетические исследования показали низкую реакционную способность ИФДИ в превращениях с ОБА. Поэтому синтез ТПУ-ДФП-2 с участием циклического диизоцианата проводили в присутствии Кат ДБДЛО.

Сравнительный анализ свойств ТПУ (табл. 5) показывает, что образец на основе МДИ является аморфным и по деформационно-прочностным свойствам, твердости он уступает закристаллизованному аналогу, полученному с использованием ИФДИ. Это объясняется различиями в структуре используемых диизоцианатов. МДИ, в отличие от ИФДИ, является соединением с громоздкими структурными элементами в виде двух ароматических ядер, которые снижают кристаллизацию олигоэфирного блока и способствует формированию аморфной структуры полимера. ИФДИ в силу более компактного строения практически не препятствует кристаллизации. В свою очередь, кристаллизация улучшает ориентацию макромолекул при растяжении, что обуславливает более высокий уровень прочностных показателей ТПУ-ДФП-2 на основе ИФДИ. Следует отметить отсутствие остаточной деформации у всех исследуемых ТПУ-ДФП-2, что обусловлено формированием их жесткого блока с участием ароматического диола.

Таблица 5 - Влияние природы диизоцианата на физико-механические показатели ТПУ-ДФП-2 при [ОБА]/[МДИ или ИФДИ]/[ДФП-2] = 1/2/1

Свойства	Диизоцианат	
	МДИ	ИФДИ
Внешний вид	Аморфный	Закристаллизованный
Условное напряжение при удлинении:	100%, МПа	6,6
	300%, МПа	8,3
Условная прочность при растяжении, МПа	23,2	30,9
Относительное удлинение при разрыве, %	480	580
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	0
Эластичность по отскоку, %	40	25
Твердость по Шору А. усл. ед.	70	87

Оценка температурного диапазона эксплуатации проводилась методом ТМА. Протестированный образец ТПУ-ДФП-2 ([ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0) показывает

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

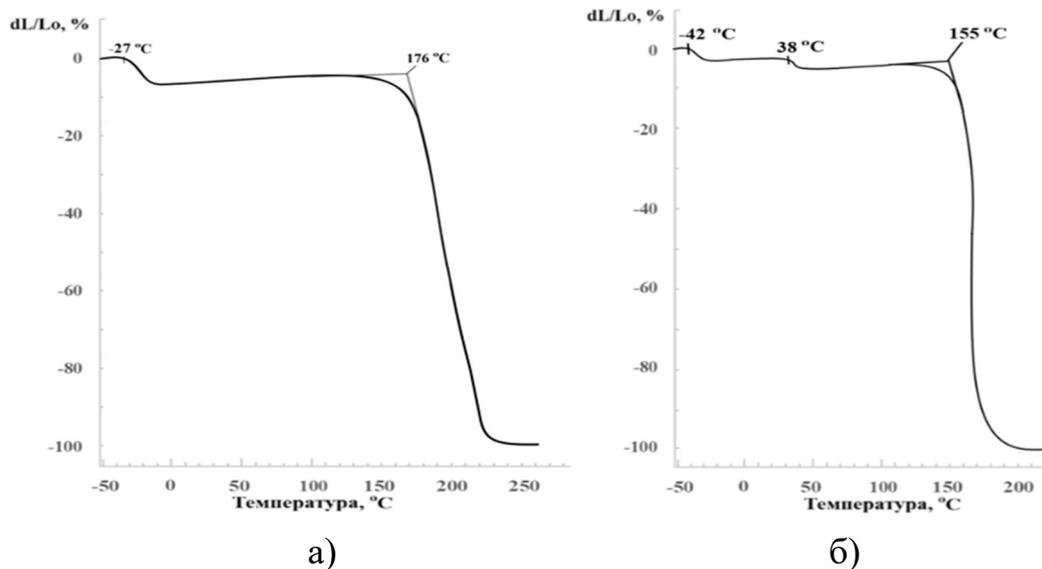


Рисунок 6 – ТМ-кривые: а) ТПУ-ДФП-2: 1 - [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2]= 1,0/2,0/1,0; 2 - [ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2]= 1,0/3,0/2,0; б) ТПУ-БД : 1 - [ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0; 2 - [ОБА]/[МДИ]/[БД]= 1,0/3,0/2,0

Увеличение размера жесткого блока не изменяет профиля ТМ-кривых, но смещает релаксационные переходы в область повышенных температур (табл. 6).

Таблица 6 - Данные испытания образцов ТПУ методом ТМА

Диол	Изоцианат	[ОБА]/[Изоцианат]/ [Диол]	T_c , °C	$T_{крст.}$, °C	T_t , °C
ДФП-2	МДИ	1/2/1	Минус 27	Не выявлено	176
ДФП-2	МДИ	1/3/2	Минус 12	Не выявлено	186
БД	МДИ	1/2/1	Минус 42	38	155
БД	МДИ	1/3/2	Минус 24	42	163

Сопоставляя значения температурных переходов, можно констатировать, что у ТПУ-ДФП-2 температуры стеклования (T_c) и температуры текучести (T_t) находятся в зоне более высоких температур в сравнении с аналогами ТПУ-БД. Наблюдаемое обусловлено наличием в структуре первых образцов большей концентрации относительно

термостойких ароматических ядер, которые с одной стороны способствуют повышению теплостойкости полимеров, а с другой стороны понижают морозостойкость вследствие ограничения подвижности олигоэфирных цепей (табл. 6).

Данные ТМА подтверждаются результатами ДМА. Анализ кривых образца ТПУ-ДФП-2 ([ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0) (рис. 7, кривая 1) показывает относительную стабильность значений E' и $\tan \delta$ по мере роста температуры до 230 °С, что указывает на аморфную структуру исследуемого полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии. Увеличение температуры выше 230 °С приводит к снижению E' и подъему $\tan \delta$ в связи с переходом полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее. Поведение ТПУ-БД кардинально отличается от ТПУ-ДФП-2. Для образца [ОБА]/[МДИ]/[БД] = 1,0/2,0/1,0 на ДМ-кривых (70 ÷ 80) °С наблюдается резкое падение значений E' и возрастание $\tan \delta$ с последующим выходом их на плато постоянных значений, свидетельствующее о переходе полимера из кристаллического состояния в высокоэластическое. Нагрев полимера выше 205 °С способствует его вязкому течению (рис. 7, кривая 2). Аналогичные зависимости E' и $\tan \delta$ от температуры прослеживаются для ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД с большим размером жесткого блока. При этом температурные переходы полимеров сдвигаются в высокотемпературную область.

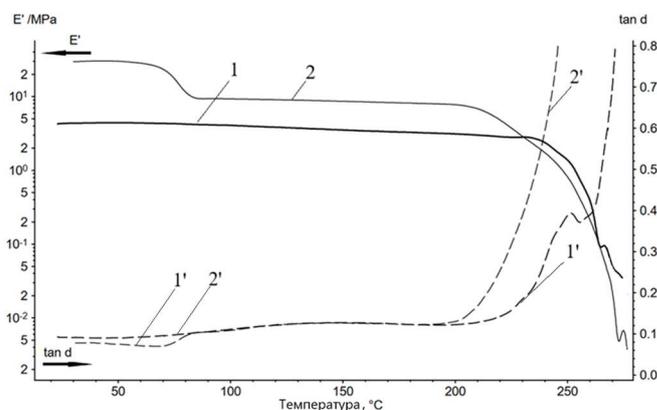


Рисунок 7 – ДМ-кривые: 1 – ТПУ-ДФП-2 ([ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0); 2 – ТПУ-БД ([ОБА]/[МДИ]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/1,0)

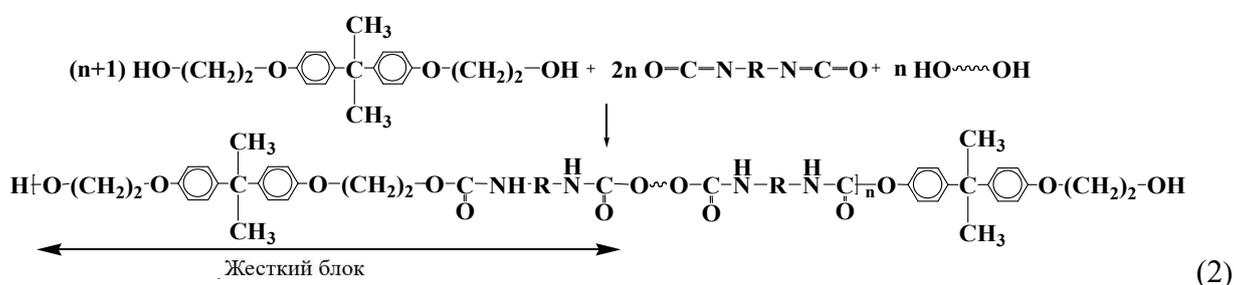
ТГ исследования показали, что образцы ТПУ-ДФП-2, благодаря большей концентрации ароматических ядер, по термостойкости превосходят ТПУ-БД. Причем, чем больше размер жесткого блока ТПУ, тем выше термостойкость полимера (табл. 7).

Таблица 7 – Данные ТГА образцов ТПУ

Диол	Соотношение [ОБА]/[МДИ]/[Диол]	Температура начала деструкции, °С	Температура полупериода этапа разложения, °С	Завершающая температура деструкции, °С
ДФП-2	1/2/1	330	380	410
БД	1/2/1	320	375	400
ДФП-2	1/3/2	340	400	430
БД	1/3/2	325	380	410

По светостойкости, определяемой по йодометрической шкале, было выявлено, что пленка, сформированная ТПУ-ДФП-2 на основе ИФДИ, превосходит таковую, полученную с использованием МДИ. Более интенсивное окрашивание ТПУ-ДФП-2, образованного с участием ароматического диизоцианата, является результатом фотоокисления ди(уретанофенил)метиленовых групп с образованием хинонимидных структур, обуславливающих изменение цвета образца.

4.2 Синтез, структура и свойства термопластичного полиуретана клеевого назначения. Выбор рецептуры ТПУ-ДФП-2 клеевого назначения обусловлен тем, что конечный продукт должен представлять собой линейный сополимер с концевыми -ОН группами, состоящий из повторяющихся гибких (олигоэфирный остаток ОБА) и жестких (продукт взаимодействия МДИ, ДФП-2 и ОН-групп ОБА) сегментов. При этом жесткий сегмент должен иметь небольшой размер и невысокую концентрацию в полимерной матрице. Указанные условия обеспечивают стабильность свойств полимера при хранении и его растворимость. С учетом вышеперечисленных требований процесс получения ТПУ-ДФП-2 осуществлялся при соотношении реагентов $[OBA]/[MДИ]/[ДФП-2] = 1/2/1,1$, обеспечивающем недостаток изоцианатных групп в системе ($[NCO]/[OH]=0,95$) и формирование линейного полимера с концевыми -ОН группами (2):



Для сопоставления свойств по аналогичной технологии получен ТПУ-БД с использованием в качестве удлинителя цепи БД, нашедшего широкое применение в синтезе ТПУ клеевого назначения.

Оценка влияния природы удлинителя цепи на ТПУ (табл. 8), показывает следующее. Образец, в котором роль удлинителя цепи выполняет ДФП-2, является аморфным и в нем отсутствует остаточная деформация, в то время как применение БД приводит к формированию закристаллизованного полимера с высокой величиной остаточной деформации и твердостью. Кроме того, ароматический диол приводит к получению низкомодульного, а БД – высокомодульного ТПУ. Наблюдаемые зависимости можно объяснить введением в жесткий блок ТПУ-ДФП-2 дополнительного количества

ароматических ядер, метильных групп и $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O-C}$ связей. Перечисленные фрагменты способствуют нарушению упорядоченности упаковки макромолекул и повышают их релаксирующую способность. Отсюда отсутствие кристалличности, склонности к накоплению остаточной деформации и сравнительно низкие значения модуля упругости в образцах на основе ДФП-2.

Таблица 8 - Влияние структуры удлинителя на физико-механические свойства ТПУ, полученного при $[\text{ОБА}]/[\text{МДИ}]/[\text{Диол}] = 1/2/1,1$

Свойства	ДФП-2	БД
Внешний вид	Аморфный	Закристаллизованный
Условное напряжение при удлинении: 100%, МПа	2,1	6,4
300%, МПа	5,2	10,2
Условная прочность при растяжении, МПа	29,6	23,5
Относительное удлинение при разрыве, %	500	660
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0	80
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	90
Эластичность по отскоку, %	43	45

Структура удлинителя цепи сказывается и на величине разрывной прочности полимера, которая у ТПУ-ДФП-2 выше, чем у ТПУ-БД. По-видимому, включение в жесткий блок первого образца дополнительного количества ароматических фрагментов за счет ароматического диола, способствует не только аморфизации полимера, но увеличению его прочности (табл. 8).

ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД были апробированы в синтезе клеевых композиций. Первоначально исследовали растворимость полимеров в условиях перемешивания при комнатной температуре в среде этилацетата, традиционно используемого для получения ПУ клеев. Выявлено, что ТПУ-ДФП-2 в три раза быстрее растворяется, чем аналоги. Наблюдаемое, очевидно, связано с меньшей плотностью физической сетки ТПУ-ДФП-2 по сравнению с кристаллическими образцами, полученными с использованием БД (табл. 8). В свою очередь, сокращение продолжительности приготовления раствора приведет к снижению энергозатрат и, как следствие, удешевлению стоимости конечной продукции.

Клей получали взаимодействием предварительно растворенного в этилацетате ТПУ с ПИЦ. Клеевые композиции на основе ТПУ-ДФП-2 и ТПУ-БД соответственно назвали PUR-ТПУ-ДФП-2 и PUR-ТПУ-БД. Исследование влияние концентрации ПИЦ показало, что оптимальной дозировкой ПИЦ является 14% от массы ТПУ-ДФП-2. Разработанный

состав PUR-ТПУ-ДФП-2 относится к клеям холодного отверждения, поскольку повышение температуры отверждения не влияет на прочность склеивания.

Сравнение прочности клеевых соединений показывает превосходство предлагаемого PUR-ТПУ-ДФП-2 над PUR-ТПУ-БД и клеем бытового назначения торговой марки УКБ, получаемого на основе ТПУ-УК-1 (табл. 9).

Таблица 9 - Влияние структуры ТПУ на продолжительность растворения и прочность клеевых соединений

Свойства	Клей на основе ТПУ		
	ТПУ-ДФП-2	ТПУ-БД	ТПУ-УК-1*
Время растворения ТПУ в этилацетате, ч	6	20	22
Прочность при отрыве (сталь3-сталь3), МПа	1,8	1,4	1,3
Прочность при сдвиге, МПа	1,8	1,6	1,6
Прочность при расслоении (кирза-кирза), кН/м	9,6	4,5	3,5

*Продукт взаимодействия ОБА, ТДИ и БД

4.3 Синтез и свойства литьевого полиуретана. К числу литевых ПУ (ЛПУ), освоенных в промышленных масштабах, относится ЛПУ торговой марки СКУ-6, который хорошо противостоит абразивному износу, характеризуется прочностью и стойкостью к действию нефтепродуктов. В то же время склонность к кристаллизации, приводящая к утрате данным полимером эластичности, а также относительно низкая устойчивость к действию повышенных температур являются существенными недостатками СКУ-6. Перечисленные слабые стороны являются причиной снижения востребованности полимера на рынке потребления. Для решения проблемы предложено провести химическую модификацию СКУ-6 путем замены в его составе удлинителя цепи БД на ДФП-2: [ОЭА с ММ 1900]/[ТДИ]/[ТМП]/[ДФП-2] = 1,0/2,0/0,32/0,24. Модифицированный ЛПУ назван СКУ-ДФП-2.

Результаты испытаний показали, что использование в рецептуре ДФП-2 приводит к получению аморфного полимера, в то время как применение БД способствует формированию закристаллизованного ЛПУ (табл. 10). Выявленные закономерности подтверждаются результатами широкоугольной рентгенографии. Анализ профиля интенсивности рассеяния рентгеновских лучей СКУ-ДФП-2 позволяет выявить один интерференционный максимум с углом рассеяния $2\theta = 20,16^\circ$ (рис. 8, а), соответствующий аморфной структуре полимера с ближним порядком расположения макромолекул. На рентгеновской дифрактограмме СКУ-6 на фоне аморфного гало с максимумом $2\theta = 20,41^\circ$ фиксируются пики при $2\theta = 21,60^\circ$ и $2\theta = 24,32^\circ$, которые свойственны кристаллической

решетке ОЭА с дальним порядком упаковки полимерных цепей (рис. 8, б). Коэффициент кристалличности СКУ-6 составляет ~ 6 %.

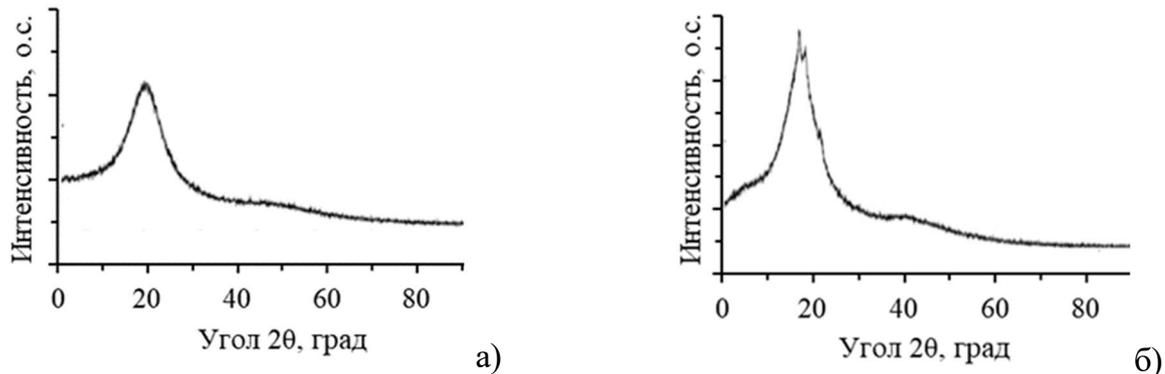


Рисунок 8 - Широкоугольная рентгеновская дифрактограмма СКУ-ДФП-2 (а) и СКУ-6 (б)

Таблица 10 – Влияние структуры удлинителя цепи на свойства ЛПУ

Свойства	СКУ-ДФП-2	СКУ-6	
	ДФП-2	Удлинитель цепи	
		ДФП-2	БД
Внешний вид	Аморфный	Закристаллизованный	Аморфизированный*
Условное напряжение при удлинении: 100%, МПа 300%, МПа	2,4	4,5	1,9
	6,2	11,4	3,9
Условная прочность при растяжении, МПа	32,2	28,5	27,3
Относительное удлинение при разрыве, %	390	370	410
Относит. ост. деформация после разрыва, %	0	4	0
Твердость по Шору А, усл. ед.	57	77	57
Эластичность по отскоку, %	41	36	42
Жизнеспособность, мин.	130	120	120
Температура начала потери массы, °С	345	325	325

*Аморфизация закристаллизованного образца проводилась при 80 °С с последующей выдержкой при комнатной температуре в течении часа

Отсутствие кристалличности у СКУ-ДФП-2 обусловлено введением в его структуру боковых метильных заместителей и простых эфирных связей С-О-С, нарушающих упорядоченность упаковки макромолекулярных цепей.

Исследование влияния природы удлинителя цепи на физико-механические показатели полимеров показало, что по прочности СКУ-ДФП-2 превосходит аналог (табл. 10). Очевидно, эффективная плотность сетки полимера, формируемая с участием ДФП-2, благоприятно сказывается на ориентационных процессах олигоэфирного блока при растяжении.

Сопоставление свойств закристаллизованного с аморфизированным СКУ-6 показывает, что по значениям модуля упругости, прочности и твердости

закристаллизованный ПУ превосходит аморфизированный, а по эластичности и относительному удлинению ему уступает. Жизнеспособность ПУ композиций практически не зависит от структуры удлинителя цепи (табл. 10). По термостойкости СКУ-ДФП-2 превосходит СКУ-6, что обусловлено включением в структуру полимера парных ароматических ядер за счет удлинителя цепи ДФП-2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Разработан способ получения сложноэфирных ТПУ и ЛПУ, предусматривающий использование в качестве удлинителя цепи ароматического диола $-2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола$.

2 Определены кинетические параметры реакции изоцианата с ДФП-2 в сравнении с аналогичным превращением БД и ДФП. Установлено, что реакционная способность ароматического диола ниже алифатического диола, но выше бисфенола. В превращениях ДФП-2 оловоорганический катализатор проявляет большую активность по сравнению с аминным.

3 Установлено, что жесткий блок ПУ, сформированный МДИ и ДФП-2, благодаря присутствию в структуре последних ароматических ядер, метильных групп в виде боковых ответвлений и гибких $Sr-О-S$ связей, уменьшает степень фазового разделения полимера. В результате ослабляется кристаллизация олигоэфирного блока, нарушается упорядоченность упаковки макромолекул и улучшается способность полимера к упругому восстановлению.

4 Выявлены и обобщены закономерности, связывающие изменение физико-химических и физико-механических свойств ПУ на основе кристаллизующегося олигоэфира в зависимости от природы удлинителя цепи, диизоцианата, размера жесткого и соотношения $[NCO]/[OH]$. Использование ДФП-2 взамен БД приводит к получению аморфных низкомолекулярных полимеров, уменьшению значений их твердости, отсутствию остаточных деформаций после снятия нагрузки, к незначительному снижению прочности, а также к повышению термоустойчивости. Увеличение протяженности жесткого блока, а также переход от линейных к редкосетчатым полимерам обуславливает повышение модуля упругости, прочности и твердости материала.

5 Разработанные ТПУ конструкционного и клеевого назначения, литьевой монолитный ПУ с использованием в качестве удлинителя цепи ДФП-2, выгодно отличаются от промышленных аналогов на основе кристаллизующихся олигоэфиров: стойкостью к действию повышенных температур, отсутствием кристаллизации,

повышенной адгезионной прочностью, отсутствием склонности к накоплению остаточных деформаций.

Перспективным направлением дальнейших работ является расширение спектра диизоцианатов и олигоэфирдиолов различной природы и молекулярной массы, увеличение диапазона изменения мольного соотношения исходных реагентов и разработка новых газонаполненных, лакокрасочных и герметизирующих ПУ, полученных с участием в качестве удлинителя цепи ДФП-2.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации, и рецензируемых зарубежных журналах:

1 **Минеева, Т.А.** Динамика мирового и российского рынка полиуретанов, сырья для его производства. Прогнозы роста и проблемы в условиях санкций и энергетического кризиса / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75. – № 7. – С. 31-39. **(К2)**. DOI 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-7-31.

2 **Минеева, Т.А.** Кинетические закономерности реакции уретанообразования с участием различных гидроксилсодержащих удлинителей цепи / Т.А. Минеева, Н.В. Галкина, И.Н. Бакирова // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75. – № 9. – С. 90-96. **(К2)**. DOI 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-9-90.

3 **Минеева, Т.А.** Cast Molded Polyurethane Elastomer Prepared by Using Aromatic Diol as a Chain Extender / Т.А. Mineeva, I.N. Bakirova, T.R. Safiullina // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – V. 94. – № 4. – P. 866-871. **(Q4)**. DOI 10.1134/S1070363224040133.

4 Бакирова, И.Н. Синтез термопластичного полиуретана с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола и разработка на его основе клеевых композиций / И.Н. Бакирова, **Т.А. Минеева** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2024. – Т. 67. – Вып. 11. – С. 106–113. **(К1)**. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040. [Bakirova, I.N. Synthesis of thermoplastic polyurethane using aromatic diols as a chain extender and development of adhesive compositions based on it // I.N. Bakirova, **Т.А. Минеева** // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. – 2024. – V. 67. – N 11. – P. 106-113. **(Q3)**. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040].

Патенты:

5 Пат. 2771899 РФ, МПК С08G 18/42, С08G 18/66, С08G 18/76. Способ получения термопластичного полиуретана / Бакирова И.Н., **Минеева Т.А.**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – № 2021117898; заявл. 21.06.2021; опубл. 13.05.2022, Бюл. № 14.

6 Пат. № 2790020 С1 РФ, МПК С09J 175/06. Клеевая полиуретановая композиция / Бакирова И.Н., **Минеева Т.А.**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – № 2022116445; заявл. 20.06.2022; опубл. 14.02.2023. Бюл. № 5.

Тезисы докладов и материалы конференции:

7 **Минеева, Т.А.** Полиуретановый клей / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Материалы XV Межд. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» – Казань, 2021.– С 181.

8 Бакирова, И.Н. Использование ароматического диола в синтезе литьевого полиуретана / И.Н. Бакирова, **Т.А. Минеева** // Сб. материалов X Всеросс. конф. «Каучук и резина - 2021: традиции и новации». – Москва, 2021. – С. 106.

9 **Минеева, Т.А.** Синтез клея на основе термопластичного полиуретана / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Материалы Межд. научно-практ. конф. «Научная территория: технологии и инновации». – Тюмень, 2022. – С. 118-120.

10 **Минеева, Т.А.** Полиуретановый клей бытового назначения / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Материалы Межд. научно-практ. конф. «Современные тенденции в науке и образовании: «Новый взгляд». – Нефтекамск, 2022. – С. 38-39.

11 **Минеева, Т. А.** Состояние рынка полиуретанов и сырья для его производства в условиях санкций / Т.А. Минеева // Материалы Межд. научно-практ. конф. «Тенденции и инновации современной науки». – Нефтекамск, 2023. – С. 14-15.

12 **Минеева, Т.А.** Химическая модификация литьевого полиуретана ароматическим диолом / Т.А. Минеева // Сб. тезисов докладов Всеросс. науч.-техн. конф. XXX Каргинские чтения «Физика, химия и новые технологии». – Тверь, 2024. – С. 138

13 **Минеева, Т.А.** Влияние структуры диизоцианата на свойства полиуретановых термопластов, полученных с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола / Т.А. Минеева, И.Н. Бакирова // Сб. тезисов девятой всероссийской Каргинской конф. «Полимеры – 2024». – Москва, 2024. – С. 523.

14 **Минеева, Т.А.** Влияние природы жесткого блока уретановых термопластов на основе сложного олигоэфира. / Т.А. Минеева, Д.В. Еганов., И.Н. Бакирова // Сб. тезисов докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Федеральная территория «Сириус», Россия. – 2024. –Т. 3. - С. 178.