ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

на правах рукописи

Локьяева Залина Артуровна

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ РАЗНОЙ ЖЕСТКОСТИ

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
Сторожук Иван Павлович

Нальчик – 2026

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПУ	Полиуретаны
ДА-реакция	Прямая реакция Дильса-Альдера
р-ДА	Обратная реакция Дильса-Альдера
ДА-диол	Продукт реакции Дильса-Альдера между *бис*-малеимидом и фурфуриловым спиртом
$\mathbf{T_{ДА}}$	Температура протекания прямой реакции Дильса-Альдера
$\mathbf{T_{р\text{-}ДА}}$	Температура протекания обратной реакции Дильса-Альдера
Ra	Средняя шероховатость поверхности
ИК	Инфрокрасная спектроскопия
ТГА	Термогравиметрический анализ
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ТМ	Термомеханический анализ
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ЛКМ	Лакокрасочные материалы
БМИ	4,4′- (дифенилметан)*бис*-малеимид
МОКА	3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметан
X0	Нейтральный фрагмент с мостиковой метиленовой группой
X1	М-донорный фрагмент с мостиковой метиленовой группой
X2	Сопряженный акцепторный фрагмент с мостиковой $–SO_2–$ группой
Да	Дальтон
ММ	Молекулярная масса
ПТМЭГ-1000	Политетраметиленэфиргликоль с ММ=1000 Да
2,4-ТДИ	2,4-Толуилендиизоцианат
ФС	Фурфуриловый спирт
ЖС	«Жесткий» сегмент
1,4-БДО	1,4- бутандиол
ДАБКО	1,4-диазабицикло[2.2.2]октан
$\mathbf{(C_2H_5CO)_2O}$	Пропионовый ангидрид
AcONa	Ацетат натрия
ДМФА	Диметилформамид
$^{3}\boldsymbol{J}_{\mathbf{HH}}$	Вицинальная константа спин-спинового взаимодействия
$\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{прив}}$	Приведенная вязкость
$\mathbf{\Delta H_{ДА}}$	Энтальпия протекания прямой реакции Дильса-Альдера
$\mathbf{\Delta H_{р\text{-}ДА}}$	Энтальпия протекания обратной реакции Дильса-Альдера
$\mathbf{T_g}$	Температура стеклования
$\boldsymbol{\eta}_{\mathbf{E}}$	Коэффициент эффективности восстановления модуля Юнга
$\boldsymbol{\eta}_{\boldsymbol{\sigma}}$	Коэффициент эффективности восстановления предела прочности при разрыве
$\boldsymbol{\eta}_{\boldsymbol{\varepsilon}}$	Коэффициент эффективности восстановления относительного удлинения при разрыве

$\mathbf{E_{исх}}$	Модуль Юнга при растяжении исходных образцов полиуретанов
$\mathbf{E_{зал}}$	Модуль Юнга при растяжении «залеченных» образцов полиуретанов
$\mathbf{\sigma_{исх}}$	Предел прочности при разрыве исходных образцов полиуретанов
$\mathbf{\sigma_{зал}}$	Предел прочности при разрыве «залеченных» образцов полиуретанов
$\mathbf{\varepsilon_{исх}}$	Относительное удлинение при разрыве исходных образцов полиуретанов
$\mathbf{\varepsilon_{зал}}$	Относительное удлинение при разрыве «залеченных» образцов полиуретанов
Ст-3	Сталь марки 3
УП	Углепластик
СП	Стеклопластик

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 15
1.1. Механизмы самовосстановления материалов..... 15
1.2. Полимеры с эффектом самовосстановления..... 26
1.3. Полиуретаны с эффектом самовосстановления..... 30
1.4. Регулирование свойств полиуретанов с эффектом самовосстановления .. 36
1.5 Выводы к Главе 1 39
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 41
2.1. Реагенты для синтеза бис-малеимидов, ДА-диолов симметричного строения и стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров..... 41
2.2. Синтез ароматических *бис*-малеимидов и ДА-диолов симметричного строения..... 46
2.3. Синтез стимул-чувствительных полиуретановых блок- сополимеров 50
2.4. Методы исследования..... 50
2.4.1. Метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса..... 50
2.4.2. Метод инфракрасной спектроскопии 51
2.4.3. Капиллярная вискозиметрия..... 53
2.4.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия..... 54
2.4.5. Термомеханический анализ 54
2.4.6. Механические испытания на одноосное растяжение..... 55
2.4.7. Определение эффективности процесса самовосстановления 58
2.4.8 Определение адгезии методом нормального отрыва..... 59
3. СИНТЕЗ СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ..... 61
3.1. Синтез ароматических *бис*-малеимидов и ДА- диолов симметричного строения..... 62
3.2. Получение стимул-чувствительных полиуретановых блок- сополимеров **67**
4. СВОЙСТВА СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ..... 74

4.1. Динамические ДА-связи 74
4.2. Термомеханические свойства стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров 80
4.3. Механические свойства стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров 85
4.3.1. Связь микроструктуры и механических свойств стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров 85
4.3.2. Эффективность восстановления механических свойств полученных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров 88
4.4. Микроскопическое исследование процесса термоиндуцированного восстановления 91
4.5. Адгезионные свойства ЛКМ, полученных на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров 96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 102

ВВЕДЕНИЕ

Полиуретаны (ПУ) – обширный класс полимеров, характеризующихся повышенной химической стойкостью, износостойкостью и возможностью регулирования физико-механических свойств за счет изменения состава, соотношения компонентов и условий синтеза. Перечисленные свойства полиуретанов обусловлены особенностями их молекулярного строения: полиуретаны представляют собой блок-сополимеры, содержащие «жесткие» уретановые и «гибкие» полиэфирные сегменты, соотношение и распределение которых во многом определяют фазовую организацию, механические свойства и эксплуатационные характеристики материала. Однако, как и любые материалы, ПУ подвержены накоплению микроповреждений в процессе эксплуатации, что в конечном итоге приводит к их разрушению.

Одним из наиболее перспективных подходов к решению данной проблемы является разработка полимерных материалов, обладающих способностью к саморегенерации. В качестве эффективного инструмента создания стимул-чувствительных полиуретанов рассматривается использование термически обратимой реакции Дильса-Альдера (ДА-реакция), протекающей между малеимидными и фурановыми функциональными группами. Данный механизм позволяет формировать в структуре полимера динамические ковалентные связи, способные к обратимым превращениям при изменении температуры. В известных из литературы системах в качестве малеимидного компонента, как правило, используется 4,4′-(дифенилметан)*бис*- малеимид (БМИ), а в качестве фурансодержащего компонента – соединения на основе фурфурилового спирта.

При разработке стимул-чувствительных полиуретанов данного типа возникает ряд существенных ограничений. В подобных системах фурановые группы преимущественно локализуются в «жесткой» уретановой фазе, тогда как малеимидные группы сосредоточены главным образом в преобладающей «гибкой» полиэфирной фазе. Такое пространственное разделение активных

фрагментов препятствует их эффективному взаимодействию, что снижает полноту и скорость процессов термоиндуцированного восстановления. Кроме того, для подобных материалов характерно наличие противоречия между способностью к саморегенерации и физико-механическими свойствами: повышение эффективности восстановления нередко сопровождается снижением прочности и жесткости материала.

Возможным путем решения указанной задачи является использование ДА-аддукта на основе ароматического *бис*-малеимида и фурфурилового спирта, содержащего терминальные гидроксильные группы, способные вступать во взаимодействие с изоцианатами в ходе синтеза полиуретана. Реализация данного подхода позволяет вводить оба типа реакционноспособных фрагментов в домены одинаковой природы, создавая тем самым предпосылки для повышения эффективности обратимых термоиндуцированных превращений. Существенное влияние на протекание указанных процессов, фазовую организацию материала и эффективность самовосстановления оказывает строение ароматического *бис*-малеимида. В этой связи направленное варьирование его структуры может рассматриваться как способ регулирования реакционной способности системы и свойств образующегося полимера.

Наряду с этим важным фактором, определяющим свойства стимул-чувствительных полиуретанов, является соотношение «гибких» полиэфирных и «жестких» уретановых блоков. Изменение содержания «жестких» сегментов позволяет направленно регулировать степень фазового разделения, особенности морфологии, сегментальную подвижность и физико-механические характеристики материала. Кроме того, варьирование соотношения указанных сегментов оказывает влияние на распределение реакционноспособных групп в фазах полиуретановой матрицы, что имеет принципиальное значение для реализации обратимых превращений по механизму реакции Дильса-Альдера и эффективности самовосстановления материала.

Таким образом, разработка подходов к созданию стимул-чувствительных полиуретанов, обеспечивающих направленное регулирование

фазовой организации и свойств материала за счет изменения структуры ароматического *бис*-малеимида и соотношения «жестких» и «гибких» сегментов, представляет собой актуальную научную задачу.

В связи с чем**, цель диссертационной работы** заключается в разработке подходов к созданию полиуретановых блок-сополимеров с улучшенной способностью к регенерации и оценке влияния состава разработанных полиуретанов на комплекс свойств, скорость и полноту протекания процесса термоиндуцированного восстановления.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать методику синтеза новых ароматических *бис*-малеимидов и ДА-диолов на их основе, обеспечивающих реализацию термоиндуцированного восстановления;

2. Синтезировать серию стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с различным содержанием «жесткого» блока на основе полученных ДА-диолов и установить взаимосвязь между составом и их микроструктурными характеристиками;

3. Установить влияние состава и структуры синтезированных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров на температурные диапазоны процессов стеклования блоков и параметры протекания прямой реакции Дильса-Альдера и обратной (ретро-ДА) реакции, а также на кинетику и полноту восстановления ковалентных связей в материалах;

4. Исследовать взаимосвязь между структурой стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров, их термомеханическими и механическими свойствами, эффективностью восстановления механических свойств и способностью к залечиванию дефектов;

5. Оценить адгезионные свойства лакокрасочных материалов (ЛКМ), полученных на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Разработана лабораторная методика синтеза новых ароматических бис-малеимидов 4,4′-(3,3′-дихлордифенилметан)*бис*-малеимида и 4,4′-(дифенилсульфон)*бис*-малеимида с выходами целевого продукта 80 и 95 % соответственно. Впервые синтезированы ДА-диолы – аддукты реакции Дильса–Альдера указанных бис-малеимидов с фурфуриловым спиртом, содержащие концевые гидроксильные группы; подтверждена их структура и доказана пригодность в качестве низкомолекулярных удлинителей цепи для получения стимул-чувствительных полиуретанов.

Впервые получена серия стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с варьируемым содержанием «жесткого» блока (40, 50 и 60 мас. %) на основе синтезированных ДА-диолов; показана возможность получения полиуретановых материалов при комнатной температуре.

Впервые выявлена прямая взаимосвязь между степенью сегрегации «жестких» уретановых и «гибких» полиэфирных блоков с интенсивностью восстановления ДА-связей и скоростью залечивания дефектов: коэффициенты восстановления упруго-прочностных свойств составляют η_E = 79-90 %, η_σ = 62-127 %, η_ε = 76-94 %.

Установлено влияние строения новых ароматических бис-малеимидов на упруго-прочностные характеристики и эффективность термоиндуцированного восстановления полиуретанов. Показано, что объемные мостиковые заместители (–SO_2–) и стерические затруднения в структуре *бис*-малеимидов (пространственное экранирование атомами Cl) препятствуют ассоциации «жестких» блоков и фазовой сегрегации, снижая прочность материалов и полноту восстановления ДА-связей.

Показано, что предложенный подход позволяет разрешить противоречие между эффективностью самовосстановления и физико-механическими свойствами полиуретанов: синтезированные материалы сочетают высокие деформационно-прочностные характеристики (E до 1465 МПа, σ_p до 38 МПа) с высокой эффективностью термоиндуцированного восстановления (η_E до 90 %, η_σ до 127 %). Наилучшее сочетание свойств достигнуто для полиуретана на ос-

нове ДА-диола с незамещенным 4,4′-дифенилметанбис-малеимидом, характеризующегося максимальной степенью фазовой сегрегации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные данные и выявленные зависимости могут быть использованы при моделировании и прогнозировании физико-механических свойстви и эффективности самовосстановления стимул-чувствительных полиуретановых материалов.

Разработаны подходы к созданию изделий на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с заданным комплексом физико-механических свойств и высокой эффективностью их восстановления.

Практическая значимость работы подтверждена патентом на изобретение № 2796931 «Самовосстанавливающиеся полимерные материалы повышенной теплостойкости на основе тандемной реакции Дильса-Альдера».

Методология и методы исследования. В диссертационной работе применен комплекс современных физико-химических методов исследований, включающих в себя полный цикл создания полимерных материалов.

Синтез новых ароматических бис-малеимидов проводили взаимодействием ароматических диаминов (4,4′-диаминодифенилсульфона, 3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметана) с малеиновым ангидридом с последующей имидизацией образующихся *бис*-малеамидных кислот пропионовым ангидридом и ацетатом натрия. Получение трех ДА-диолов симметричного строения проводили реакцией [4+2]-циклоприсоединения (Дильса–Альдера) фурфурилового спирта с *бис*-малеимидами (в том числе коммерческим 4,4′-(дифенилметан)*бис*-малеимидом). Стимул-чувствительные полиуретановые (ПУ) блок-сополимеры с содержанием жесткого блока 40, 50 и 60 мас. % синтезировали преполимерным способом реакцией полиприсоединения (уретанообразования): на первой стадии – взаимодействием политетраметиленэфиргликоля с 2,4-толуилендиизоцианатом и 1,4-бутандиолом, на второй – удлинением цепи ДА-диолами.

Химическую структуру аддуктов и стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров подтверждали с помощью ЯМР-спектрометра AVANCE II («Bruker Corporation», Германия, 600 МГц) и ИК-спектрометра «Thermo Nicolet iS10» («Thermo Scientific», США).

Определение приведенной вязкости образцов блок-сополимеров проводили на капиллярном вискозиметре Оствальда.

Термохимические свойства образцов стимул-чувствительных полиуретанов (температуры стеклования и тепловой эффект расщепления обратимых связей) определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC 204 F1Phoenix в диапазоне от (–80) до 180 °С в режиме двух последовательных нагревов при скорости нагрева/охлаждения – 5/20 °С/мин в атмосфере аргона.

Термормеханический анализ выполняли на приборе «TA Instruments TMA Q400E» («INTERTECH Corporation», США) в режиме пенетрации в диапазоне от (–80) до 180 °С, скорость нагрева/охлажденияи – 5 °С/мин, нагрузка – 1 Н, диаметр зонда – 2,54 мм.

Упруго-прочностные свойства (модуль упругости, предел прочности и относительное удлинение) стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров до и после проведения процесса термоиндуцированного восстановления исследовали методом одноосного растяжения на универсальной испытательной машине «Zwick Z100» («Zwick GmbH & Co. KG», Германия) при скорости нагружения 50 мм/мин.

Исследование морфологии поверхности образцов пленок стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с нанесенным дефектом до и после проведения процесса термоиндуцированного восстановления проводили на сканирующем электронном микроскопе «SEM Phenom Pro X» («Phenom-World BV», Нидерланды).

Прочность адгезионного соединения ЛКМ на основе разработанных полиуретанов с подложками из стали, угле- и стеклопластика определяли мето-

дом нормального отрыва на адгезиметре «Elcometer 106» («Elcometer Limited», Великобритания).

Положения, выносимые на защиту:

1. Лабораторная методика синтеза новых ароматических *бис*-малеимидов, ДА-диолов на их основе, а также стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с варьируемым содержанием жесткого блока (40, 50 и 60 мас. %), полученных на основе разработанных ДА-диолов;

2. Микроструктурные характеристики стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров;

3. Закономерности влияния микроструктурных особенностей полученных ПУ и строения ДА-диолов на термические и термомеханические свойства материалов;

4. Взаимосвязь микроструктуры, механических свойств стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров, а также эффективности их восстановления;

5. Результаты микроскопического исследования процесса термоиндуцированного восстановления поверхности пленочных образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров;

6. Оценка адгезионной прочности ЛКМ на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров.

Степень достоверности результатов. Использование выбранных методик обусловлено проведенным анализом научных работ, направленных на разработку стимул-чувствительных полиуретановых материалов. Достоверность результатов и их интерпретация подтверждается применением современных физико-химических методов исследования и их базированием на существующих теоретических представлениях о структуре и свойствах полиуретановых блок-сополимеров, а также воспроизводимостью результатов. Выдвинутые теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских научных конференциях: Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (г. Москва, 2021 г.), XVII-XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения» (г. Нальчик 2021-2025 гг.), III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г. Казань, 2023 г.), 30-ая Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов" (г. Москва, 2023 г.), XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 2024 г.), XIII Международной конференции по химии для молодых ученых «Менделеев 2024» (г. Санкт-Петербург, 2024 г.), XXV-XXVII Ежегодная научная конференция отдела полимеров ФИЦ ХФ РАН "Полимеры" (г. Москва, 2024-2026 гг.).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в планировании экспериментов, изготовлении экспериментальных образцов и их испытаниях, обработке и анализе экспериментальных данных, обсуждении результатов и формулировке выводов, а также написании научных работ. Им получены аддукты реакции Дильса–Альдера и стимул-чувствительные полиуретановые блок-сополимеры на их основе, подтверждена химическая структура полученных соединений, выполнены исследования термических, адгезионных и самовосстанавливающихся свойств полиуретановых блок-сополимеров, исследована морфология поверхности образцов пленок с нанесенным дефектом до и после проведения процесса «залечивания».

Публикации. Основные положения и результаты диссертационной работы отражены в 6 научных статьях, из них 3 – в журналах Перечня изданий, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации для специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соедине-

ния, 3 публикации в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 11 – в сборниках тезисов конференций, 1 патенте на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 129 страницах, содержит 23 таблицы, 40 рисунков, 230 источников цитируемой литературы.

Автор выражает искреннюю благодарность к.т.н., заведующему отделом «Полимеры и композиционные материалы» ИХФ РАН имени Н.Н. Семенова Солодилову Виталию Игоревичу.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Механизмы самовосстановления материалов

Традиционные полимерные материалы, широко применяемые в промышленности, обладают отличными начальными характеристиками, однако в процессе работы неизбежно подвергаются износу и старению. Под воздействием регулярных механических нагрузок, температурных перепадов и агрессивных сред в их структуре накапливаются микродефекты. Подобные повреждения со временем приводят к стремительной деструкции изделий из полимеров и их преждевременному выходу из строя. В попытке продлить срок службы исследователи стали разрабатывать материалы, демонстрирующие способность к восстановлению своей функциональности и впоследствии названные самовосстанавливающимися. Данная концепция была позаимствована у живых организмов, где представлено множество механизмов самовосстановления. В таких системах первоначальная реакция организма вызвана травмой (рисунок 1а). Далее процесс восстановления структуры в живых организмах реализуется в три этапа: воспалительная реакция (немедленная), пролиферация клеток (вторичная) и ремоделирование матрикса (лимитирующая) [1-3]. В синтетических системам данный процесс протекает в упрощенном виде и с большей скоростью (рисунок 1б) [2, 3]: «залечивание» повреждений происходит за счет немедленной реакции, которая приводит в действие механизм заживления. Второй этап включает транспортировку мономеров к месту повреждения с относительно высокой скоростью. На заключительном этапе происходит восстановление связей, которое может длиться несколько часов или дней [2, 3].

Механизмы самовосстановления подразделяются на физические и химические.

Примерами физических механизмов самовосстановления являются межцепочечная диффузия [4, 5], морфология с фазовым разделением [6-9] эффект

памяти формы [10-12] и введение активных нано- или микрочастиц в полимерную матрицу (рисунок 2) [13].

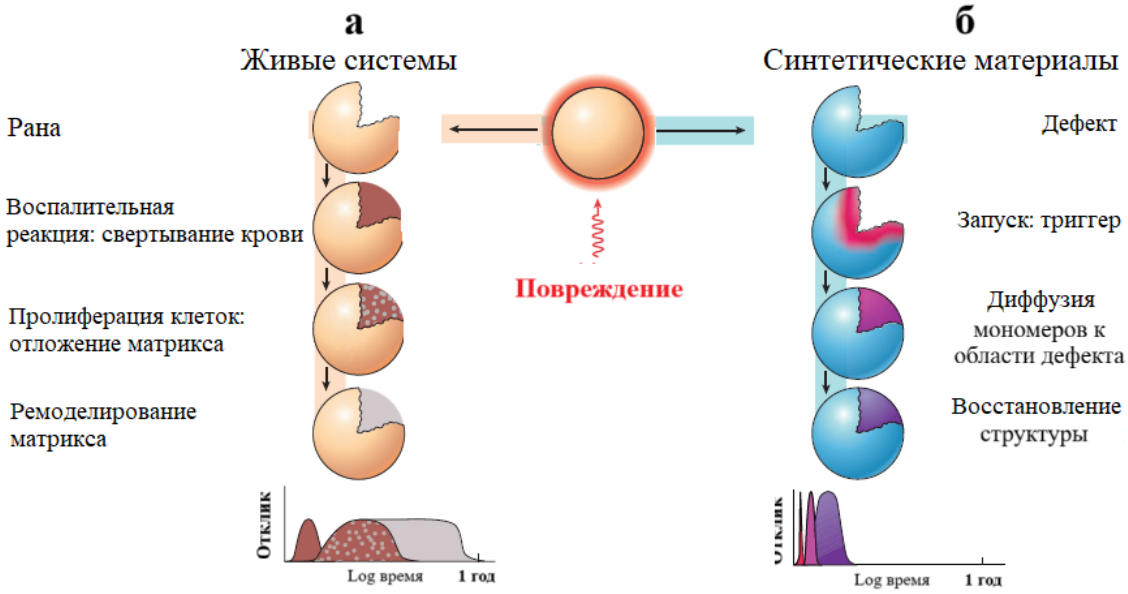


Рисунок 1 – Самовосстановление в живых (**а**) и синтетических (**б**) системах

Физические механизмы позволяют материалам регенировать после повреждений без изменения их химической структуры за счет восстановления физических связей или перемещения полимерных цепей, активируемых такими внешними воздействиями, как тепло или давление [14, 15]. Так, межцепочечная диффузия (рисунок 2а) включает перемещение полимерных цепей через границу раздела фаз в следствие низкой шероховатости поверхности и повышенной локальной подвижности [15, 16]. Морфология с разделением фаз (рисунок 2б), результатом которой также является наличие эффекта памяти формы (рисунок 2в), упорядочивает полимерные домены, препятствуя проскальзыванию цепи во время деформации и позволяя восстановить форму за счет высвобождения накопленной энтропийной энергии, приводящей края дефекта в соприкосновение подобно биологическим системам [6, 14].

Включение суперпарамагнитных наночастиц, например, γ-Fe_2O_3, в полимерную матрицу обеспечивает восстановление физически разделенных полимерных поверхностей за счет самопроизвольной миграции частиц к области

дефекта и их локального разогрева под действием колеблющегося магнитного поля (рисунок 2г) [13, 16, 17]. Этот механизм особенно полезен в композитах, армированных волокнами, где повреждения могут возникать в труднодоступных областях, например, на стыках волокна и матрицы [5].

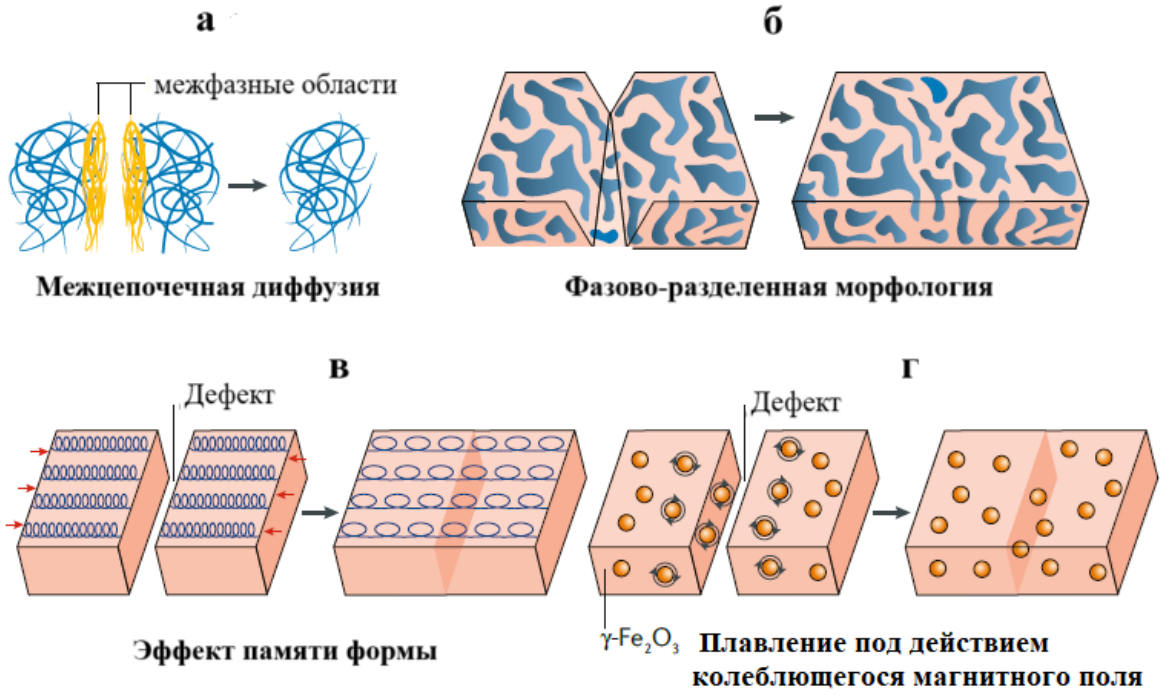


Рисунок 2 – Физические механизмы самовосстановления: **а** – межцепочечная диффузия; **б** – фазово-разделенная морфология; **в** – эффект памяти формы; **г** – введение активных наночастиц в полимерную матрицу

Преимущественно химические механизмы самовосстановления основаны на образовании связей обратимой и необратимой природы [18]. Системы с необратимой природой химических связей называются примесными (рисунок 3а); напротив, системы на основе динамических (обратимых) взаимодействий называются беспримесными (рисунок 3б) [19].

Примесные системы представляют собой полимерную матрицу с включенными в нее микрокапсулами или микротрубками, содержащими жидкие заживляющие агенты (рисунок 4) [20-23]. Мономеры высвобождаются в объем матрицы, содержащей катализатор, при повреждении капсулы или фрагмента

полого канала, диффундируют через матрицу под действием капиллярных сил к дефекту и инициируют самовосстановление посредством сшивания [24, 25].

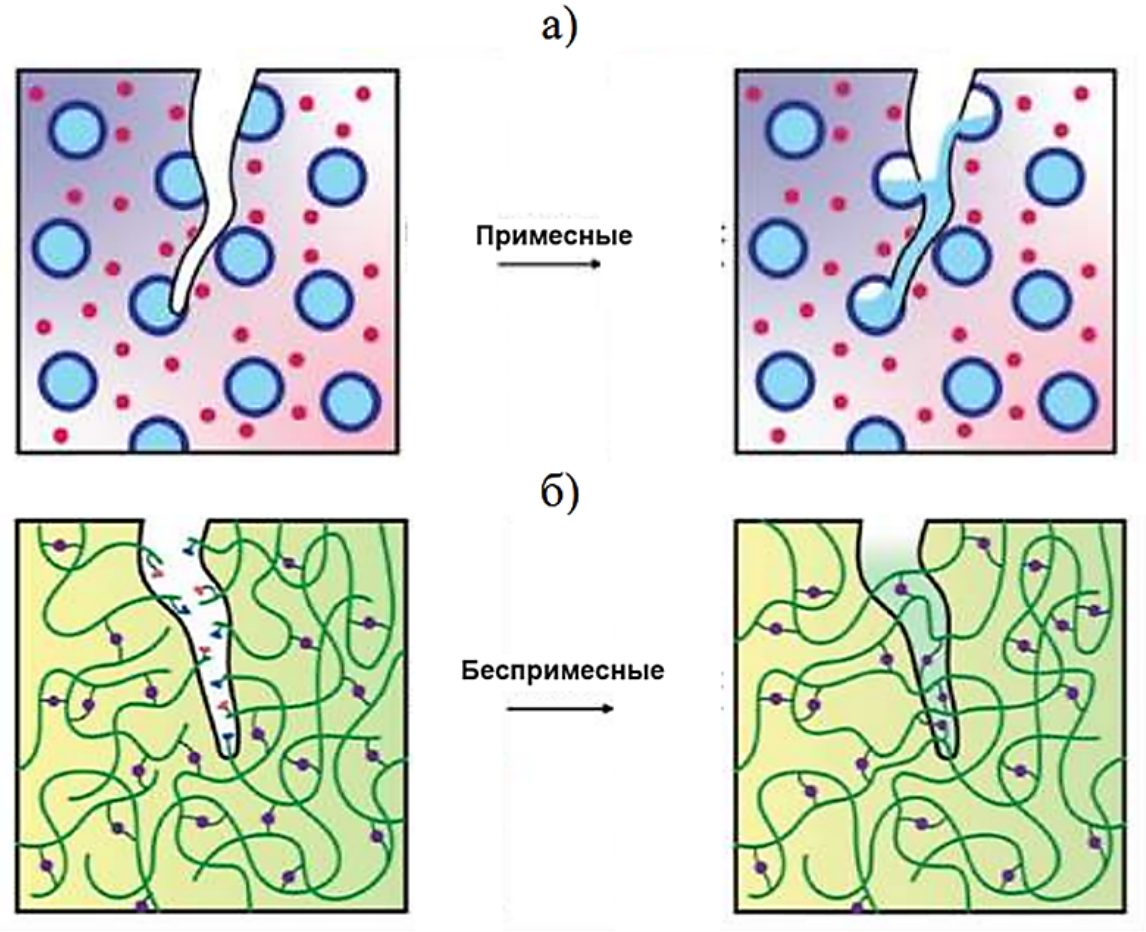


Рисунок 3 – Примесные (**а**) и беспримесные (**б**) самовосстанавливающиеся системы

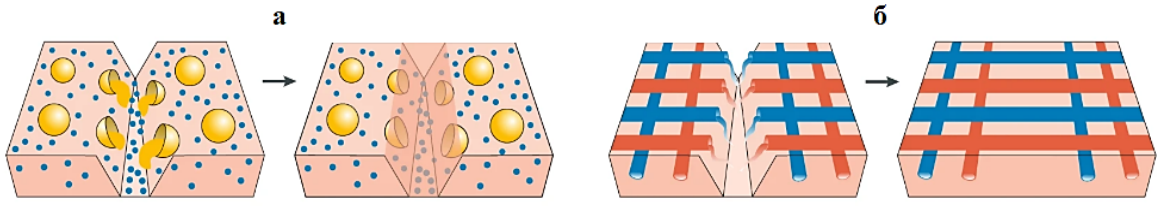


Рисунок 4 – Примесные самовосстанавливающиеся системы на основе микрокапсул (**а**) и микротрубок (**б**)

В качестве «заживляющих» агентов используются эндодициклопентадиен (ДПДН) [26-28], 5-этилиден-2-норборнен [29], гидроксифункционализиро-

ванный полидиметил-(ПДМС) [30-32] и полидиэтилсилоксан (ПДЭС) [30], а также эпоксидные смолы [34-36]. Катализаторами чаще всего выступают системы Граббса [19, 26, 36, 37].

Примесные системы — одно из перспективных направлений в разработке самовосстанавливающихся материалов. Однако существует ряд недостатков, значительно ограничивающих широкое применение таких материалов. Основными недостатками являются ограниченное число циклов залечивания и возникновение дефектов в материале, вызванных введением микрокапсул или микротрубок. Помимо этого, катализаторы, использующиеся в данных системах, отличаются токсичностью и значительной дороговизной, а также могут не присутствовать в месте образования дефекта, что приводит к низкой эффективности самовосстановления [38].

В последние десятилетия исследователи стали активно разрабатывать *беспримесные системы* на основе обратимых химических взаимодействий как ковалентной, так и нековалентной природы. Процесс самовосстановления в таких системах, как правило, инициируется действием внешнего стимула (света, тепла, электричества).

К нековалентным взаимодействиям относятся водородные [39, 40], металл-координационные [41, 42] и ионные связи [43, 44], а также ван-дер-ваальсовы взаимодействия [45-47] (рисунок 5).

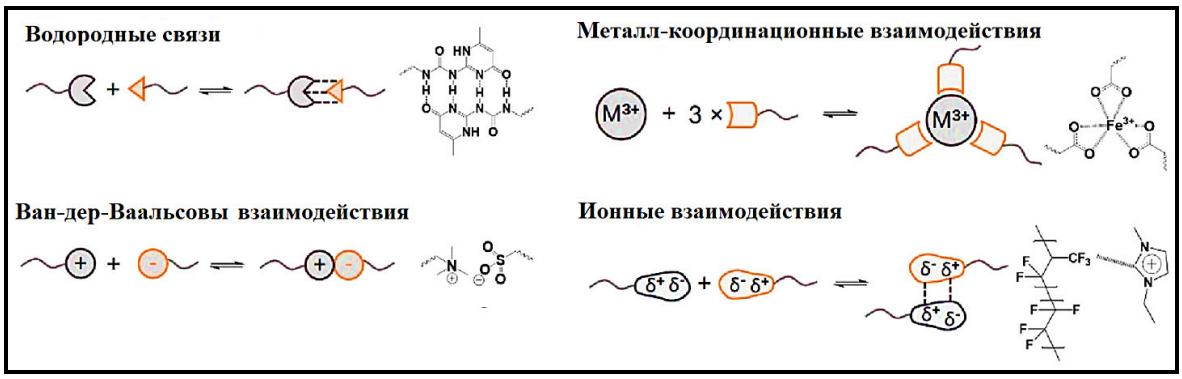


Рисунок 5 – Примеры наиболее распространенных обратимых нековалентных взаимодействий

Водородная связь – одна из наиболее часто используемых разновидностей нековалентных взаимодействий [48-52]. Образование данного типа взаимодействия происходит за счет электростатического притяжения атомов водорода (H) соседним атомом или группой атомов с более высокой электроотрицательностью, такими как атомы азота (N), кислорода (O) или фтора (F). Водородная связь характеризуется низкой прочностью (например, N–H···:O ≈ 8 кДж/моль) [53], что приводит к ее быстрому разрушению при возникновении повреждения и повторному образованию с течением времени [54]. Такие быстрые молекулярные перестройки водородных связей активно используются для создания самовосстанавливающихся эластомеров, обладающих высокой растяжимостью, энергопоглощением и способностью к самовосстановлению [39, 40, 48-56].

Однако существует проблема, связанная с разработкой материалов на основе водородных связей с одновременно высокой прочностью и повышенной эффективностью самовосстановления [57]. Использование динамических водородных связей обеспечивает эффективное восстановление структуры материала, однако сопровождается снижением механических свойств. Напротив, применение прочных водородных связей улучшает механические характеристики, но затрудняет процесс регенерации структуры без дополнительной энергии. Для достижения оптимального баланса между прочностью и способностью к самовосстановлению значительный интерес вызывают системы с многочисленными водородными связями, характеризующимися высокими значениями констант ассоциации и направленностью взаимодействия [57-59].

Металл-координационные связи представляют собой особый класс супрамолекулярных взаимодействий, основанный на взаимодействии металлов с одним или несколькими π-донорными лигандами. Данные связи характеризуются высокой чувствительностью к внешним воздействиям и энергией связи, превышающей таковую у водородных связей [60]. Данный факт увеличивает стойкость данных связей к воздействию влаги воздуха и придает материалам на их основе способность к повышенной диссипации энергии.

Металл-лигандные комплексы успешно интегрируются в различные типы полимерных матриц, такие как эластомеры и гидрогели, демонстрируя значительные перспективы для развития технологии самовосстанавливающихся материалов [61-64].

Однако сильная координация между лигандами и ионами металлов может привести к затруднению диссоциации, повышая температуру восстановления, в то время как слишком низкая энергия связи может повлиять на механические свойства [60]. С другой стороны, многие координационные соединения кинетически нестабильны и могут подвергаться быстрому обмену лигандами, процессу, способствующему восстановлению [62-64].

Ионные (или электростатические) взаимодействия – это тип физических связей, при которых противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу за счет электростатических сил. Обратимый характер данных взаимодействий придает материалам на их основе повышенную ремонтопригодность и долговечность [65].

Основой таких материалов являются полимерные сетки, содержащие ионные связи между цепочками, что обеспечивает их динамическую переборку и самовосстановление [66]. Эти системы демонстрируют способность восстанавливаться после механических повреждений в течение нескольких минут или часов при комнатной температуре. Важной особенностью самовосстанавливающихся ионных полимеров является возможность регулировки свойств за счет изменения типа и концентрации ионных связей, а также тенденции к образованию ионных кластеров за счет электростатического взаимодействия. Это позволяет разрабатывать материалы с желаемой степенью твердости и эластичности [67, 68]. Такие материалы находят применение в разработке умных сенсоров и носимых устройств, где важна высокая ремонтопригодность [43, 69-72].

Однако в условиях высокой влажности или в присутствии ионов из окружающей среды такие связи могут ослабляться, что негативно сказывается на стабильности и функциональности самовосстанавливающихся полимеров [73].

Это особенно актуально для применения в биомедицинских устройствах или при использовании в агрессивных условиях [74].

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия представляют собой слабые межмолекулярные силы, обусловленные флуктуациями электронной плотности. В отличие от ковалентных и ионных связей, ван-дер-ваальсовы взаимодействия гораздо слабее, но при этом их накопительный эффект может существенно влиять на поведение молекул в веществе [75].

Самовосстанавливающиеся полимеры на основе ван-дер-ваальсовых взаимодействий являются одними из наиболее изученных и перспективных классов материалов. Механизм регенерации в таких материалах основан на образовании свободных поверхностей, содержащих активные центры, в результате повреждения матрицы. Благодаря силам Ван-дер-Ваальса, возникающим между этими центрами, происходит постепенное сближение фрагментов материала. Это приводит к восстановлению разрушенных связей и возвращению материала к своей первоначальной структуре [76].

Один из основных недостатков материалов на основе ван-дер-ваальсовых взаимодействий заключается в низкой прочности восстановления. Это связано с ограничениями самих ван-дер-ваальсовых взаимодействий, которые недостаточно сильны для эффективного повторного закрепления молекул после значительного разрушения [77].

К ковалентным взаимодействиям чаще всего относят дисульфидные [78-81], иминовые [82, 83] и боратноэфирные связи [85-87], а также структуры, полученные на основе реакции Дильса-Альдера [88-94] (рисунок 6).

Способность *дисульфидных связей* к динамической перестройке в ответ на различные внешние воздействия, такие как фотолиз, нагревание или окисление, является существенным преимуществом реакций дисульфидного обмена [95-97]. При возникновении повреждения S–S связи могут расщепляться, что приводит к образованию свободных радикалов, которые в дальнейшем вступают в реакцию с дисульфидными связями соседних цепей, способствуя процессу восстановления. Включение динамических дисульфидных связей

увеличивает подвижность макроцепей, но снижает механические свойства полимерных материалов. Сбалансировать эти два противоположных эффекта при разработке стимул-чувствительных полимеров – до сих пор является сложной задачей [98-104].

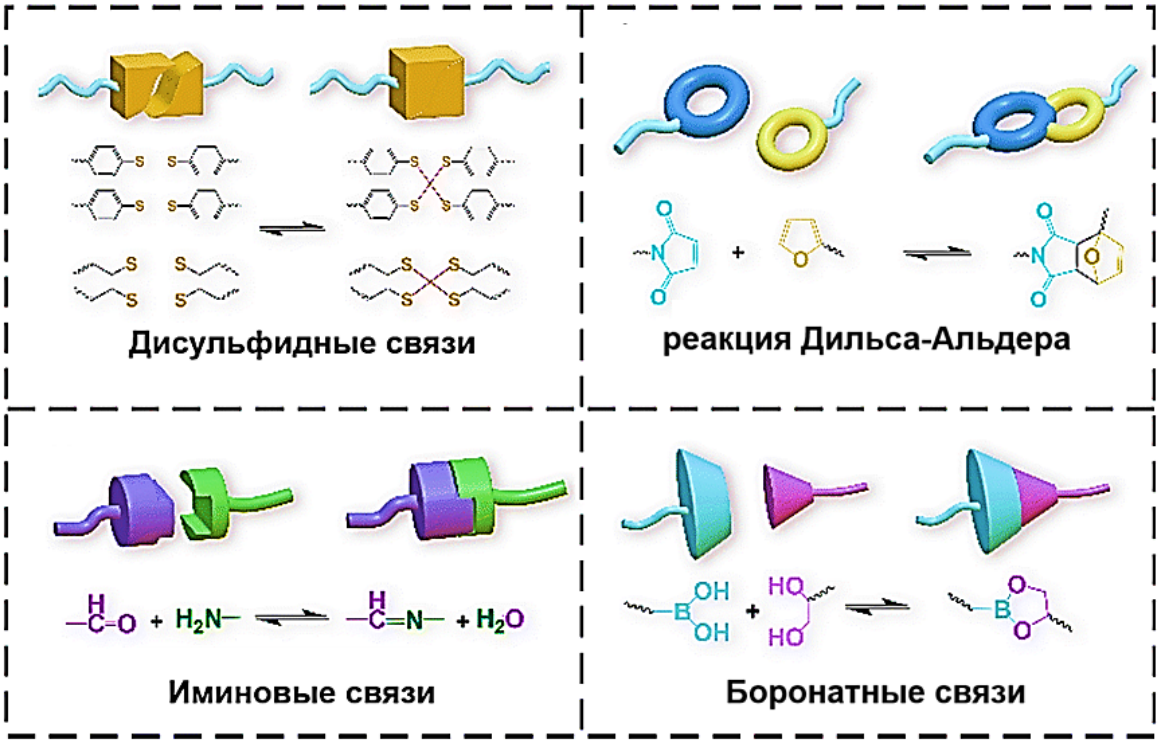


Рисунок 6 – Примеры наиболее распространенных обратимых ковалентных взаимодействий

Иминовые связи представляют собой соединения с общей структурой $R_2C{=}NR'$ ($R' \neq H$), получаемые реакцией альдегида или кетона с первичным амином [105, 106].

В отличие от других типов ковалентных взаимодействий, иминовые связи могут подвергаться трем динамическим реакциям, включая переаминирование [107], метатезис [108] и гидролиз имина [109] без добавления катализаторов, что позволило получать материалы, проявляющие свойства самовосстановления и биоразлагаемости, а также перерабатываемые методами, применяемыми для традиционных полимеров [110, 111].

Однако, материалы на основе данных динамических взаимодействий часто характеризуются низкими механическими и термодинамическими свойствами, что ограничивает их широкое применение [111-116].

Боронатные динамические ковалентные связи представляют собой пентагональные или гексагональные циклы, образованные путем комбинации бороновых кислот с цис-1,2- или 1,3-диолами [117]. Данный тип динамических связей зависит от pH: при pH окружающей среды, превышающей показатель кислотности (pKa) для борной кислоты, происходит ее связывание с диолом и образование боратного эфира. Таким образом, боронатные связи могут придавать полимерам свойства памяти формы и самовосстановления [118, 119].

Полимеры на основе динамических боронатных ковалентных связей широко используются в области тканевой инженерии и доставки лекарств, в разработке оптических устройств, полимерных электролитов и покрытий благодаря превосходной способности к переработке и самовосстановлению [120, 121].

Одним из основных недостатков является сложность синтеза и получения таких полимеров. Процессы, включающие образование боронатных связей, требуют специфических условий и часто связаны с высокой затратностью, что делает их менее доступными для массового производства [122]. Еще одним важным аспектом является чувствительность таких полимеров к влажности и агрессивным химическим средам. Воздействие влаги и ионизирующих агентов может вызывать разрушение боронатных связей и снижение эффективности восстановления структуры материалов [123].

Из всех известных обратимых ковалентных взаимодействий наиболее широко используется *термообратимая реакция Дильса-Альдера* (ДА-реакция) между донорными фуранами и акцепторными малеимидами в силу большого разнообразия дизайна таких соединений, низких значений температур протекания реакции, простоты их получения, высокой стабильности материалов на их основе, возможности получения линейных, звездчатых, трапециевидных и сетчатых полимерных материалов [124-128]. При термической обработке (>

100 °C) ДА-аддукт подвергается обратной реакции (р-ДА-реакции). Охлаждение до более низких температур (≈ 60 °C) позволяет повторить циклоприсоединение и, следовательно, повторно сформировать ДА-аддукт (рисунок 7) [128].

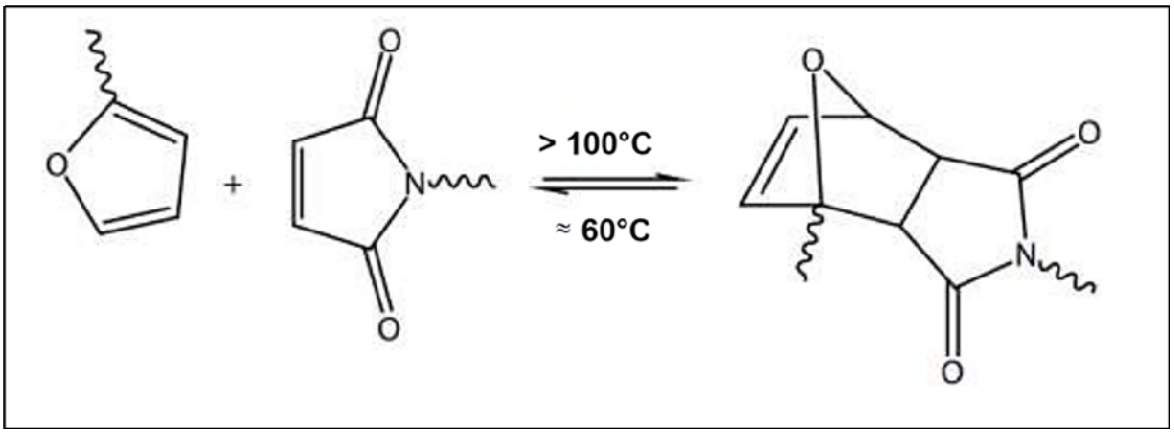


Рисунок 7 – Реакция Дильса-Альдера

Важно отметить, что аддукты реакции Дильса-Альдера устойчивы к окислению и воздействию влаги, а высокая скорость и селективность данной реакции делают ее удобной для синтеза и конструирования полимеров [37, 127-129].

Также в силу ковалентной природы данных взаимодействий, введение ДА-связей в полимеры придает данным материалам механическую прочность и сопротивление ползучести [37].

Однако материалы, построенные на таком принципе, плохо справляются с ремонтом дефектов при низких температурах, что ограничивает их использование в суровом климате или в ситуациях, когда нагрев невозможен или нежелателен [130]. Также продолжительность цикла самовосстановления может быть значительной и достигать 48 часов, а эффективность восстановления чаще всего ниже 100 %, что становится критическим недостатком в экстренных ситуациях [131].

Таким образом, термообратимая реакция Дильса-Альдера (ДА-реакция) является эффективным методом получения стимул-чувствительных материалов, обладающих высокой стабильностью и механическими свойствами. Од-

нако, несмотря на все достоинства, такие материалы имеют ряд недостатков, среди которых следует отметить низкую эффективность восстановления. Это подчеркивает актуальность данной темы исследования, так как дальнейшие исследования в этой области могут привести к созданию более эффективных решений для улучшения свойств стимул-чувствительных материалов.

1.2. Полимеры с эффектом самовосстановления

История развития полимерных материалов с эффектом самовосстановления началась относительно недавно, хотя сама идея появилась ещё в первой половине XX века. Концепция автономного самовосстановления, в том виде, в каком мы ее знаем сегодня, была представлена в начале 1990-х годов, однако окончательный импульс к разработке таких полимерных материалов был дан только после публикации работы *Уайта и др*. [36]. В данном исследовании была разработана примесная система на основе эпоксидной смолы, в которой самовосстановление было обеспечено введением заживляющего агента заключенного в микрокапсулы. Применение этой методологии в эластомерах, в частности в полидиметилсилоксане (ПДМС), было осуществлено *Келлером и др.*, которые использовали химический состав, основанный на двух типах микрокапсул [132].

Переход к беспримесным системам ознаменовался разработкой первого самовосстанавливающегося полимера на основе мультифурановых и мультималеимидных мономеров [133]. Эта работа представляла собой важное достижение в данной области, поскольку была показана высокая эффективность восстановления материала (80 %) после трех циклов «заживления» и доказана возможность многократного проведения процесса самовосстановления.

Активная модификация традиционных полимеров началась с публикации *Кордье и др.*, впервые внедривших методологию беспримесного самовосстановления в каучук, сшитый посредством динамичных водородных связей [53]. В данной работе была продемонстрирована зависимость эффективности процесса самовосстановления от времени: более длительное время означало

большую эффективность. В то же время был сформулирован вывод о том, что самовосстановление не является мгновенным процессом.

В дальнейшем было разработано множество полимерных материалов на основе динамических нековалентных связей, таких как самовосстанавливающийся каучук [134-136], акриловые смолы [137-139] и силиконовые эластомеры [140-142]. Например, в работе [135] авторы создали самовосстанавливающийся эпоксидированный натуральный каучук (ЭНК), включающий ионную и координационную супрамолекулярную гибридную сеть связей. Такой дизайн позволил достичь прочности на растяжение 1,33 МПа, деформации до 600 %, а также обеспечить эффективность восстановления механических свойств на уровне 92 % после 3 часов выдержки при комнатной температуре (рисунок 8).

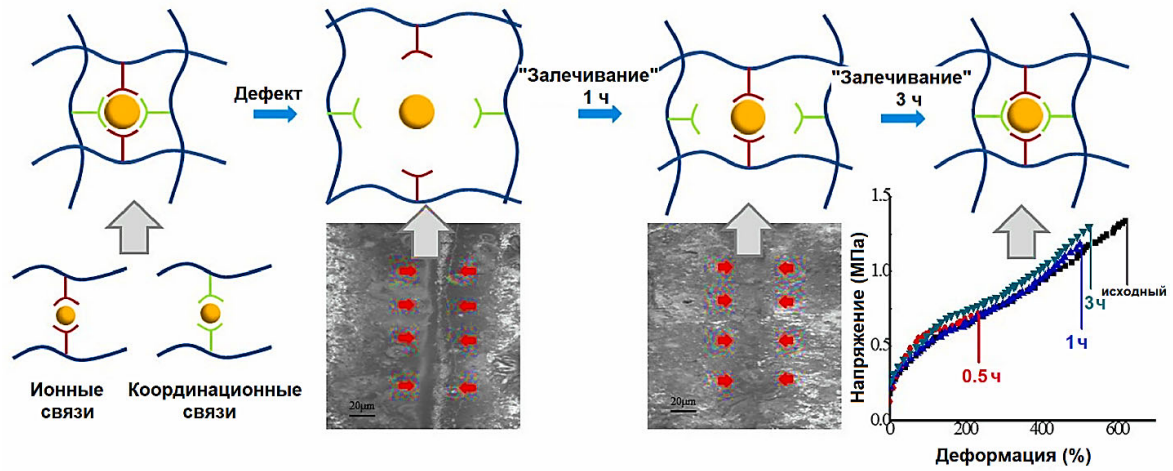


Рисунок 8 – Самовосстанавливающийся эпоксидированный натуральный каучук с ионно-координационными сшивками

В другом исследовании был получен прочный стимул-чувствительный эластомер на основе линейного полидиметилсилоксана (ПДМС) с множественными водородными связями [140]. В качестве проводящей фазы использовались углеродные нанотрубки, модифицированные 2-уреидо-4[1H]-пиримидиноном, а частицы соли применялись в качестве вымываемого шаблона для формирования токопроводящих каналов и гребневидной микроструктуры Полученный эластомер продемонстрировал высокий коэффициент пропускания – более 90 %, прочность на растяжение – 4,23 МПа, удлинение

при разрыве – 984 % и ударную вязкость – 24,83 МДж/м^2. Благодаря наличию динамических водородных связей в структуре полученного полидиметилсилоксана эффективность восстановления механических свойств составила 99,1 % после термообработки в течение 24 часов при 80 °C. Функциональный силиконовый эластомер с высокими механическими свойствами был предложен в качестве подложки для изготовления пьезорезистивного датчика давления.

В области стимул-чувствительных полимеров на основе обратимых ковалентных взаимодействий проведено значительное количество исследований, что обусловлено их более высокой стабильностью и механической прочностью по сравнению с материалами, основанными на супрамолекулярных взаимодействиях [143-145]. Среди широко используемых модифицируемых полимеров выделяются эпоксидные [107, 146-149] и акриловые смолы [150-152], натуральный каучук и его производные [153-155], полимочевина [156-158] и полидиметилсилоксан [159-161].

Особое внимание уделяется эпоксидному витримеру, основанному на иминсодержащем отвердителе, полученном путем переработки ванилина. Этот материал характеризуется высокой температурой стеклования (T_g > 120 °C), высокой прочностью на разрыв (> 60 МПа), модулем Юнга (> 2500 МПа) и хорошей стойкостью к растворителям [107]. Исследователи продемонстрировали возможность переработки такой самовосстанавливающейся эпоксидной смолы, основанной на динамической иминовой связи, с помощью методов горячего прессования и растворения (рисунок 9).

В другом исследовании были разработаны новые термореактивные системы на основе акрилатных мономеров с функцией фотоотверждения и регенерации структуры [150]. Для реализации эффекта самовосстановления использовались мономеры, содержащие динамические дисульфидные группы. Авторами были изучены различные соотношения ассоциативных обратимых обменных ковалентных связей и оценены термические и механические свойства полученных самовосстанавливающихся акрилатных смол. Было обнару-

жено повышение пластичности и эластичности полученных материалов за счет снижения температуры стеклования (T_g, от 190 °C до 135 °C), значительное улучшение твердости (от 0,2 до 0,5 ГПа) и модуля упругости (от 0,3 до 0,5 ГПа) по сравнению с типичными акрилатными термореактивными смолами. Оптимизация состава позволила достичь 95 %-ного восстановления повреждений (Средняя шероховатость поверхности (Ra)).

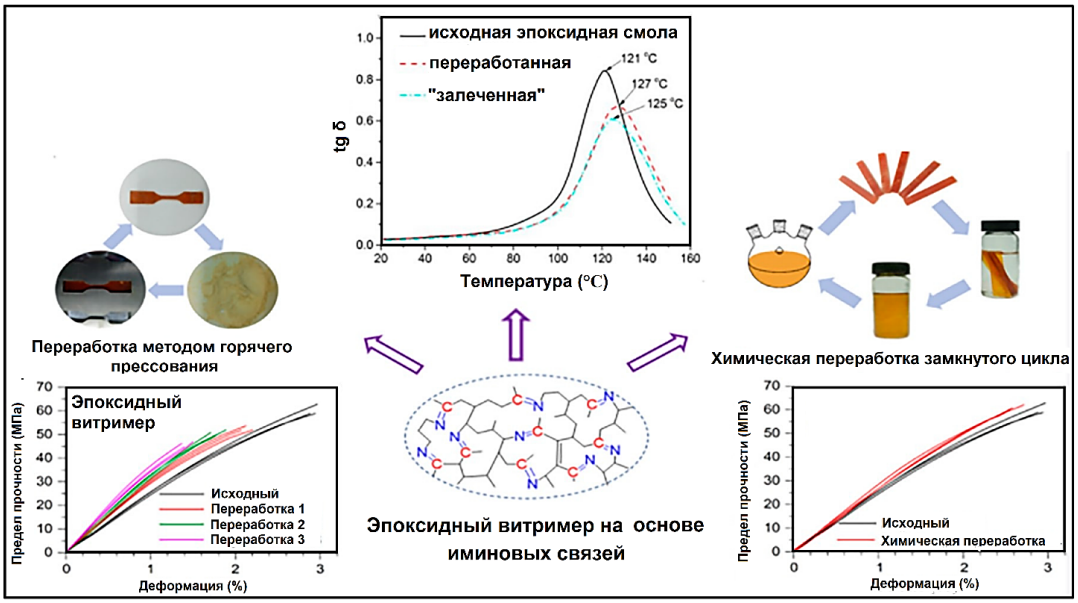


Рисунок 9 – Физические и тепловые свойства эпоксидного витримера на основе иминовых связей

Разработка полидиметилсилоксана (ПДМС) на основе двойной сети, включающей как постоянные, так и обратимые элементы, полученные на основе реакции Дильса-Альдера (рисунок 10), проводилась с целью увеличения срока службы оптических элементов, эксплуатирующихся в геостационарных условиях [161].

Введение динамичных связей в структуру полидиметилсилоксана (ПДМС) позволило создать материал с уникальными свойствами. После выдержки в течение 48 часов при температуре 70 °C материал продемонстрировал способность частично восстанавливать дефекты, что значительно повысило его долговечность и надежность. Наличие двойных связей в структуре придало ПДМС повышенную прочность (112 кПа) и модуль Юнга ($3{,}3\times10^5$ Па).

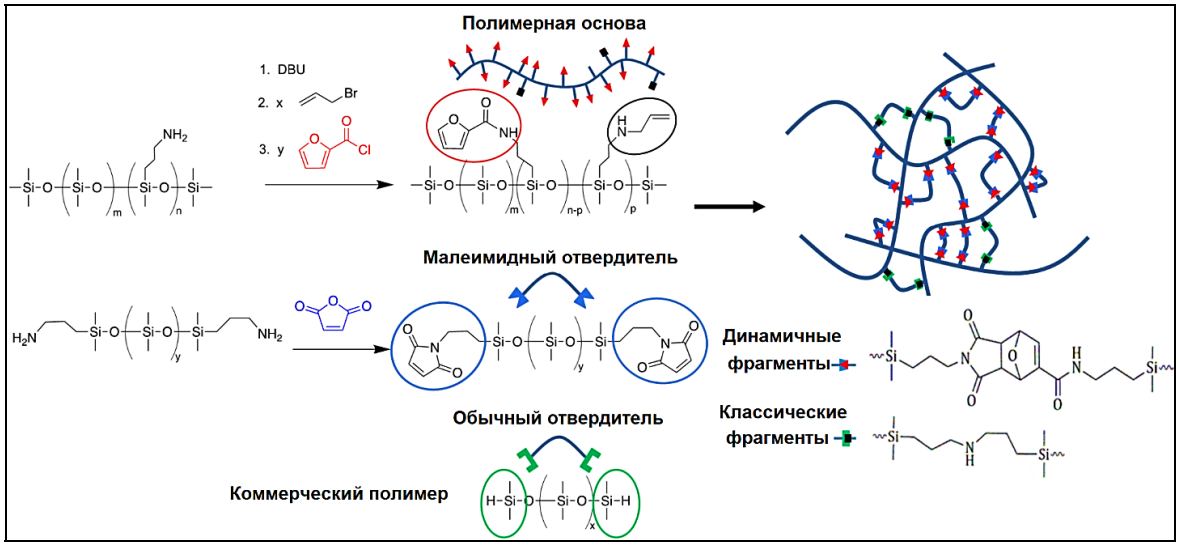


Рисунок 10 – Получение полидиметилсилоксана на основе двойной сети с повышенной стойкостью к старению под действием протонного излучения

Таким образом, полидиметилсилоксан на основе двойных полимерных сетей продемонстрировал повышенную стойкость к старению при воздействии протонного облучения. Благодаря способности «залечивать» дефекты, такой материал сохранил свои упруго-прочностные свойства даже после воздействия радиации. Данная разработка является решением актуальной проблемы химического старения изделий из ПДМС, эксплуатирующихся в условиях воздействия протонного или электронного излучения.

Несмотря на широкий ассортимент стимул-чувствительных полимеров, таких как акриловые и эпоксидные смолы, а также эластомеры, изучение полиуретанов остается важным направлением исследований. Благодаря уникальной структуре полиуретанов, включающей жесткие и гибкие сегменты, данные материалы обладают высокой механической прочностью при повышенной эластичности. Исследования в данной области могут привести к созданию инновационных решений, совмещающих в себе уникальные свойства полиуретанов с механизмами самовосстановления.

1.3. Полиуретаны с эффектом самовосстановления

Полиуретаны привлекли значительное внимание в области стимул-чувствительных материалов благодаря своим высоким механическим характе-

ристикам, возможности регулировки химической структуры и широкому спектру потенциальных применений [162, 163].

За последние годы наблюдается значительный прогресс в исследованиях самовосстанавливающихся полиуретановых материалов. Ранние разработки в основном касались примесных систем самовосстановления, однако такие системы сталкиваются с рядом проблем, включая ограниченное количество циклов «залечивания», утечку заживляющих средств и трудоемкость процесса изготовления [164, 165].

По мере увеличения спроса на стимул-чувствствительные полиуретановые материалы внимание ученых сосредоточилось на разработке беспримесных систем, обладающих высокой механической прочностью и многорежимной чувствительностью (например, к свету, теплу или растворителям) [166]. В случае беспримесных систем на основе нековалентных связей наиболее широко изучены полиуретаны на основе многочисленных водородных связей и металл-лигандных взаимодействий.

Полиуретановые материалы, содержащие значительное количество полярных групп, таких как уретановая группа, склонны к образованию водородных связей внутри системы. Синергетический эффект водородных связей способствует укреплению межмолекулярных взаимодействий, что повышает прочность, эластичность и устойчивость полиуретановых изделий [167]. Благодаря обратимости водородных связей, структура материала остается гибкой и способной к адаптации при воздействии внешних факторов, таких как температура и механические нагрузки. Эти свойства позволяют разрабатывать полиуретановые материалы с улучшенными механическими характеристиками и высокой стабильностью, а также обеспечивают заданное сочетание жесткости и эластичности, что важно для их широкого применения [168].

Например, в [169] был разработан полиуретан на водной основе, содержащий динамическую сеть из шести водородных связей, формирующихся за счет введения уретановой, амидной и мочевинной связей (рисунок 11а). Данный факт обеспечил формирование межмолекулярных взаимодействий, спо-

собствующих высокой прочности и самовосстановлению: предел прочности пленки при растяжении достигал 36,58 МПа, а ее ударная вязкость составила 125,82 МДж/м^2. Для реализации механизма восстановления был использован этанол, выступающий в качестве пластификатора, усиливающего диффузию и запутывание молекулярных цепей на границах раздела.

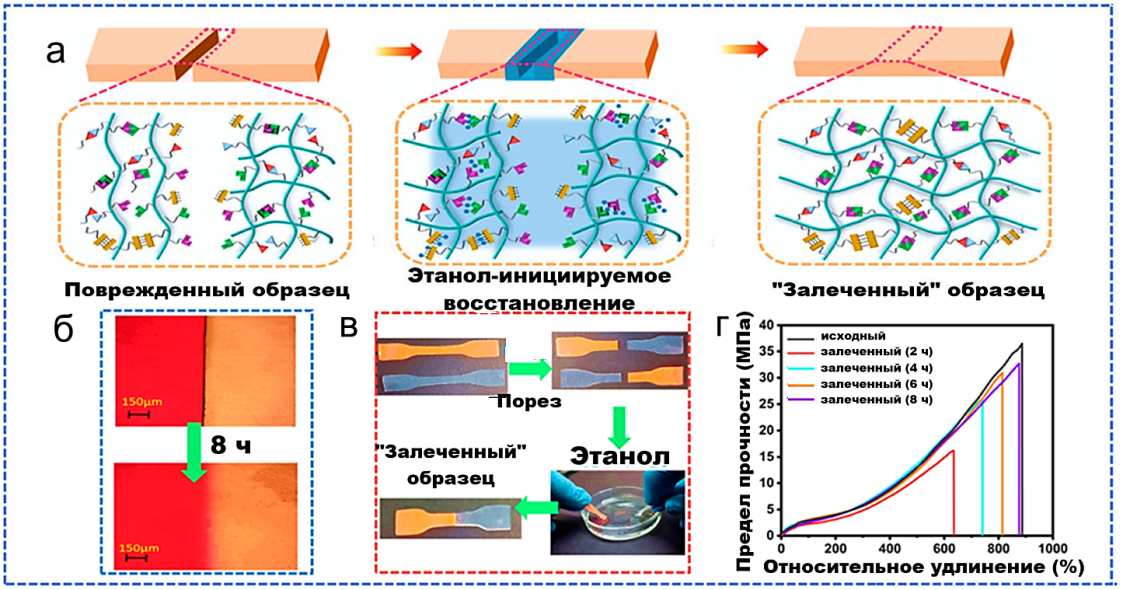


Рисунок 11 – Получение стимул-чувствительного полиуретана на водной основе, содержащего динамическую сеть из шести водородных связей

После воздействия этанола, при его испарении происходило повторное формирование водородных связей, что привело к высокой эффективности восстановления механических свойств материала: предела прочности с 36,58 до 32,93 МПа и ударной вязкости – с 125,82 до 115,75 МДж/м^2 (≈ 90 %) после 8-ми часовой выдержки при комнатной температуре (рисунок 11б-г).

В другом исследовании [170] предложена методика получения высокопрочного стимул-чувствительного полиуретана на основе четырехкратной водородной сети. Для получения данного материала были использованы 2,6-диаминопиридин, поли(ε-капролактон) с терминальными изоцианатными группами и 4-метоксипиридин-2,6-диамин. Этот материал показал высокий предел прочности (105,2 МПа), значительно увеличенное относительное уд-

линение при разрыве (897,8 %) и 100 %-ую эффективность восстановления механических свойств после выдержки в течение 36 часов при 100 °С.

При разработке динамических полиуретановых материалов использование координационных связей позволяет достичь уникальных свойств.

Так с целью достижения высокой скорости восстановления полиуретановых материалов в [171] были использованы катионы меди Cu^{2+} в качестве координационного центра для взаимодействия с пиридиновой группой в основной цепи. В результате этого взаимодействия материал приобрел способность к фототермическому преобразованию. При облучении поврежденного участка лазером в ближнем инфракрасном диапазоне с длиной волны 785 нм был зафиксирован локальный нагрев до 69,6 °С. Такой нагрев способствовал активации процесса самовосстановления, в результате чего эффективность восстановления предела прочности превысила 90 % (4,95 МПа) всего за 2 минуты.

Для получения самовосстанавливающихся полиуретанов на основе динамических ковалентных связей чаще всего используются дисульфидные и иминовые связи, а также реакция Дильса-Альдера [166]. Такие системы характеризуются наличием конкурентных факторов: с одной стороны, высокая эффективность восстановления обеспечивает быстрый и надежный восстановительный эффект, с другой – механические свойства материала, такие как прочность и жесткость, могут быть снижены из-за наличия динамических связей. В связи с этим все последние исследования в данной области были сосредоточены на оптимизации баланса между способностью к восстановлению и механическими характеристиками для разработки полиуретановых материалов с подходящими для практического применения свойствами.

Для достижения стабильных свойств полиуретанового материала на основе дисульфидных связей авторы исследования [172] успешно синтезировали поли (карбонат-циклогексан-уретановый полимер) путем интеграции циклогексана в конформации «кресла» и динамической дисульфидной связи в основную цепь полиуретана. Синтезированный полиуретан обладал высокой

прочностью на разрыв – 15,09 МПа, относительным удлинением при разрыве – 910 % и эффективностью самовосстановления – > 90 % (предел прочности при разрыве – 13,58 МПа и относительное удлинение – 844 %).

Используя чувствительную к внешним воздействиям природу динамической иминовой связи, исследователи создали полиуретановые материалы с рядом интеллектуальных свойств благодаря молекулярному дизайну.

В исследовании [173] был разработан водорастворимый полиуретановый материал, полученный на основе ароматического основания Шиффа, полученного из ванилина. Этот мономер реагирует на фототермическое воздействие посредством реакции Манниха, что позволяет материалу изменять свойства под воздействием света и тепла. Эффективность восстановления предела прочности при разрыве достигла 92,43 % (10,59 МПа) после 30 минут фототермического воздействия.

Стимул-чувствительные полиуретаны с механизмом «залечивания», основанном на реакции Дильса-Альдера между фуранами и малеимидами (ПУ-ДА), получают с применением одного из двух общих подходов (рисунок 12) [174].

Первый подход подразумевает предварительный синтез полиуретанов с концевыми фурановыми группами с последующим их отверждением *бис*- малеимидом, чаще всего с применением 4,4′-(дифенилметан)*бис*-малеимида (БМИ) (рисунок 12а) [174].

Так, разработанный авторами полиуретан [175] на основе политетраметиленэфиргликоля (ПТМЭГ-1000), изофорондиизоцоцианата (ИФДИ), фурфуриламина (ФА) и 4,4′-(дифенилметан)*бис*-малеимида (БМИ) при эквимольном соотношении фурановых и малеимидных групп продемонстрировал предел прочности при растяжении ≈ 17 МПа и эффективность самовосстановления 72,8 % (12,4 МПа) после выдержки в течение 30 минут при температуре 130 °C и 24 часа при 60 °C.

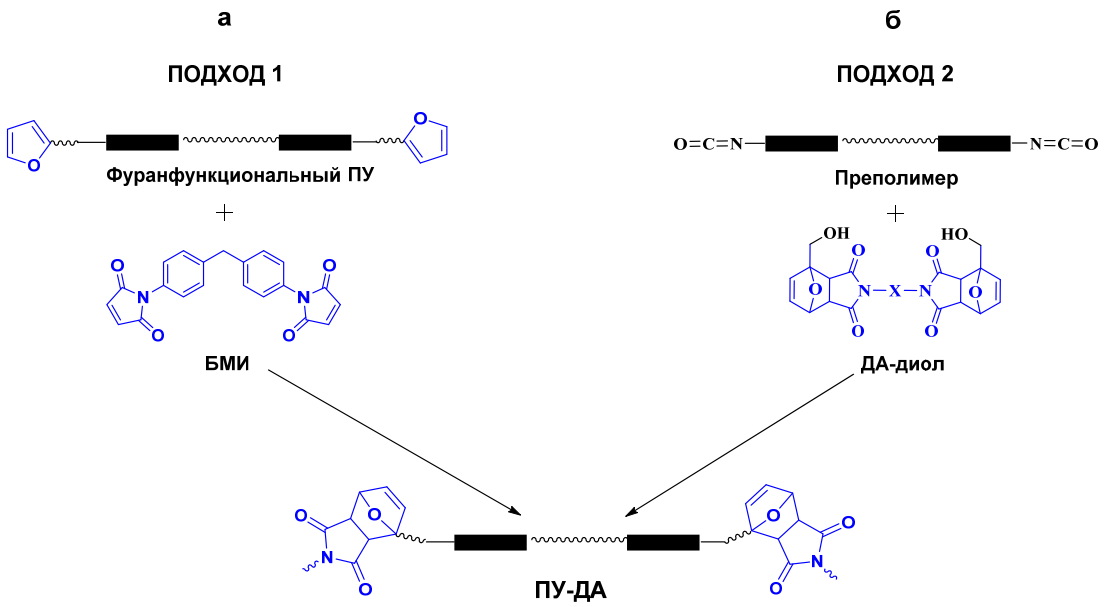


Рисунок 12 – Синтетические подходы, используемые для получения стимул-чувствительных ПУ: **а** – Взаимодействие линейных фуранфункциональных ПУ с БМИ, **б** – Реакция удлинения цепи диизоцианатного преполимера с применением ДА-диола

Второй подход основывается на внедрении в макроцепи полиуретанов ДА-диолов, полученных взаимодействием *бис*-малеимида с фурфуриловым спиртом (рисунок 12 б).

Например, в [176] для получения самовосстанавливающегося полиуретана был использован ДА-аддукт на основе симметричного трималеимида (ТМИ) и фурфурилового спирта, что привело к достижению более высокой эффективности самовосстановления предела прочности при разрыве 98,7 % (25,1 МПа) и относительной деформации 98,5 % (1357,3 %) после выдержки в течение 30 минут при температуре 130 °С и 24 часа при 70 °С, по сравнению с материалами, полученными с применением первого подхода.

Использование ДА-диолов в качестве строительного блока, в идеале, обеспечивает более точный контроль количества аддуктов в полимерной макроцепи, которая образуется в ходе реакции полиприсоединения или поликонденсации. Кроме того, взаимодействие между изоцианатными группами преполимера и гидроксильными группами ДА-диолов происходит с большей ско-

ростью (особенно в присутствии катализаторов) в отличие от взаимодействия фурансодержащего преполимера и *бис*-малеимида [175, 177].

Введение ДА-диолов в структуру стимул-чувствительных полиуретанов представляет собой эффективный подход для повышения их механических и самовосстанавливающихся характеристик. Несмотря на достигнутые успехи, проблема низкой эффективности термоиндуцированного восстановления остается актуальной и требует дальнейшего исследования. Это подчеркивает необходимость разработки новых подходов к оптимизации структуры и свойств стимул-чувствительных полиуретанов.

1.4. Регулирование свойств полиуретанов с эффектом самовосстановления

Отсутствие катализатора и побочных процессов делает реакцию Дильса-Альдера идеальным выбором для разработки самовосстанавливающихся полиуретановых материалов. Особенно подробно исследованы полиуретаны на основе классического *бис*-малеимида (БМИ), так как данные материалы часто характеризуются высоким модулем Юнга и повышенной прочностью, и, что немаловажно, имеют практическое применение, благодаря доступности и малой стоимости реагентов, используемых для их получения [178].

Однако, как правило, высокая механическая прочность и способность к самовосстановлению, обеспечиваемая обратимостью связей и гибкостью цепи, являются взаимоисключающими характеристиками для такого рода материалов, что до сих пор ограничивает их широкое применение [179].

Так, например, в [179] был получен многофункциональный самовосстанавливающийся полиуретан на основе четвертичных водородных связей и термообратимых ДА-фрагментов, созданный на основе доступного БМИ. Несмотря на наличие комбинации обратимых взаимодействий, полученный эластомер демонстрировал невысокую прочность на разрыв (6,30 МПа), относительное удлинение (1957,84 %) и ударную вязкость (84,48 МДж/м^2) при отличной эффективности восстановления > 90 % (предел прочности при разрыве

– 5,86 МПа, относительное удлинение – 1781,63 % и ударная вязкость – 76,3 МДж/м^2).

Наоборот, в другом исследовании [180], водорастворимый самовосстанавливающийся полиуретановый эластомер на основе соевого масла, ИФДИ и ДА-диола, полученного путем взаимодействия фурфурилового спирта (ФС) с БМИ (БМИ-ФС), продемонстрировал высокую эффективность восстановления (≈ 100%) после выдержки при температуре 130 °C в течение 30 мин и 75 °C в течение 24 ч. Однако исходные значения прочности и относительного удлинения на разрыв полученного ПУ оказались достаточно низкими и составили 5,3 МПа и 149,70 %, соответственно.

Наблюдаемые ограничения в самовосстановлении обусловлены двумя основополагающими факторами, определяющими кинетику и топологию процесса заживления. Во-первых, скорость массопереноса лимитируется твердофазным состоянием, что значительно снижает мобильность полимерных цепей и, следовательно, замедляет рекомбинацию разрушенных связей [181, 182]. Во-вторых, пространственное распределение функциональных групп, зависящее от стратегии синтеза, играет критическую роль: фурановые группы, в силу особенностей полимеризации, преимущественно сосредоточены в эластичных полиэфирных сегментах полиуретана, в то время как малеимидные группы, образующиеся при использовании ароматического *бис*-малеимида (БМИ), концентрируются в жестких изоцианатных доменах. Такое фазовое разделение реагентов также оказывает влияние на скорость и степень самовосстановления материала [183, 184].

Перспективным подходом к решению задачи повышения долговечности материалов является разработка полиуретановых композиций с улучшенными свойствами регенерации. Достижение этой цели возможно посредством целенаправленного концентрирования аддуктов Дильса–Альдера в пределах «жесткой», изоцианатной фазы, характеризующейся минимальным различием в параметрах растворимости с указанными фрагментами. Данный подход обеспечивает оптимальную пространственную доступность функциональных

групп, необходимую для эффективной реализации механизма самовосстановления повреждений [185, 186].

Для обеспечения высоких упруго-прочностных характеристик, сопоставимых с традиционными материалами, предлагается формирование фазово-разделенной структуры. В такой структуре жесткие блоки, объединенные посредством разветвленной сети водородных связей, играют роль армирующего «наполнителя», в то время как гибкие блоки формируют эластичную «матрицу». Эта «матрица» обеспечивает общую сегментальную подвижность, обуславливающую высокую скорость массопереноса жестких сегментов к области повреждения [187, 188]. Необходимо подчеркнуть, что динамические водородные связи выполняют двойную функцию: не только упрочняют материал, но и катализируют процесс самовосстановления. Разрыв этих связей в зоне дефекта приводит к эффективной релаксации напряжений и, что особенно важно, способствует дополнительной ориентации и направлению реакционноспособных групп, облегчая их взаимодействие и ускоряя восстановление целостности материала [168, 189, 190].

На формирование фазово-разделенной структуры в полиуретанах можно повлиять с помощью термодинамических факторов, которые являются результатом различий в структуре жестких и гибких сегментов. Так, ПУ, полученные из ароматических диизоцианатов, демонстрируют более высокую степень разделения блоков [191], кроме того, микрофазовое разделение, как правило, более заметно в полиэфируретанах на основе полиолов с молекулярной массой 1000 Да в качестве «гибкого» блока, в частности полиола ПТМЭГ-1000 [192, 193]. Кроме того, более высокая степень разделения может наблюдаться при использовании алифатических удлинителей цепи с четным количеством метиленовых групп, как в случае 1,4-бутандиола, а также в случае использования низкомолекулярных диолов, содержащих бензольные кольца с симметрично расположенными заместителями [194, 195]. Также сегментированная структура гораздо более четко выражена в полиуретанах, синтезированных преполимерным методом с добавлением удлинителей цепи после формирования про-

дукта взаимодействия избытка диизоцианата и полиола. Данная стратегия способствует разделению фаз, что, в свою очередь, влияет на физические и механические свойства получаемых полиуретановых материалов [196].

Из обзора литературы ясно, что низкая эффективность восстановления структуры и свойств полиуретанов связана с низкой мобильностью полимерных цепей и труднодоступностью функциональных групп для протекания процесса термоиндуцированного восстановления. Перспективным решением является концентрация аддуктов реакции Дильса-Альдера в «жесткой» изоцианатной фазе, что обеспечит оптимальную пространственную доступность малеимидных и фурановых циклов, а формированием фазово-разделенной структуры и выбор компонентов поспособствует улучшению механических свойств и эффективности их восстановления. Однако, на данный момент в научной периодике недостаточно информации о степени влияния структуры *бис*-малеимидного агента, соотношения блоков и степени фазовой сегрегации на эффективность и скорость процесса термоиндуцированного восстановления, что делает наше исследование актуальным.

1.5. Выводы к ГЛАВЕ 1

На основании вышеизложенного можно сделать следующие заключения:

1. Реакция Дильса-Альдера представляет собой широко используемый подход к созданию стимул-чувствительных полиуретанов. Для преодоления существующих ограничений и достижения оптимального сочетания механической прочности и эффективности самовосстановления необходимо дальнейшее изучение влияния соотношения, структуры блоков и *бис*-малеимидного агента на свойства получаемых материалов.

2. Выбор ДА-диолов в качестве строительного блока позволит обеспечить более упорядоченную и предсказуемую интеграцию функциональных групп в полимерную цепь.

3. Концентрирование функциональных групп в "жесткой" фазе и оптимизация фазово-разделенной структуры является перспективным направлени-

ем для создания полиуретановых композиций с улучшенной долговечностью и способностью к регенерации.

4. В научной литературе влияние структуры *бис*-малеимидного связующего агента на процесс самовосстановления изучено недостаточно. Авторы, как правило, используют 4,4′-(дифенилметан)*бис*-малеимид, пренебрегая изучением соединений иного строения, что оставляет широкое поле для дальнейших исследований в данной области.

Таким образом, несмотря на большое количество работ в области разработки стимул-чувствительных полиуретанов, полученных на основе аддуктов реакции Дильса-Альдера, выявлено, что влияние структуры *бис*- малеимидного агента и содержания «жесткого» уретанового блока на эффективность и скорость процесса термоиндуцированного восстановления остается малоизученным, что делает исследование особенно актуальным, поскольку оно направлено на выяснение этих ключевых факторов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе являются самовосстанавливающиеся полиуретановые термоэластопласты блок-сополимерного строения на основе политетраметилэфиргликоля с молекулярной массой 1000 Да (Дальтон), аддуктов реакции Дильса-Альдера, содержащих динамические ковалентные связи, толуилендиизоцианата и 1,4-бутандиола.

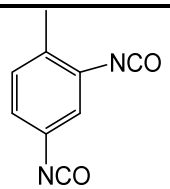
Аддукты были получены на основе трех типов ароматических *бис*-малеимидов, содержащих фрагменты с различными донорно-акцепторными свойствами: нейтральный несопряженный фрагмент с метиленовым мостиком, несопряженный М-донорный фрагмент с мостиковой метиленовой группой и сопряженный акцепторный фрагмент с мостиковой -SO_2- группой. Второй составной частью аддуктов является фурфулировый спирт.

2.1. Реагенты для синтеза бис-малеимидов, ДА-диолов симметричного строения и стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Мономеры и реактивы

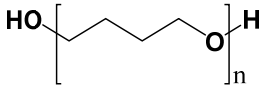
2,4-Толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ, «Acros») – очищали методом вакуумной перегонки. Основные свойства реагента представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные свойства 2,4-Толуилендиизоцианата (ТУ 113-38-95-90.)

Структурная формула	Брутто формула	M, г/моль	$T_{кип}$, °C	Плотность, г/см^3	Чистота, %
	$C_9H_6N_2O_2$	174,20	251	1,214	99

Политетраметиленэфиргликоль (ПТМЭГ-1000, М=1000 Да, «Макромер») – очищали методом вакуумной осушки. Основные свойства реагента представлены в таблице 2.

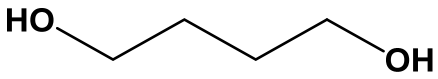
Таблица 2 – Основные свойства ПТМЭГ-1000

Структурная формула	Брутто формула	Mn и ПДИ *)	Гидроксильное число, мгКОН/г	Функциональность
	$H(C_4H_8O)nOH$	1027 1,65	54,5–57,5	1,95

*) где ПДИ – полидисперсность

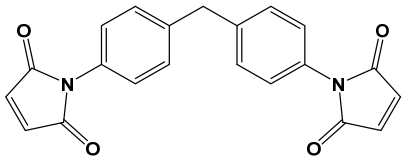
1,4-Бутандиол (**1,4-БДО**, «Компонент-реактив») – очищали методом вакуумной дистилляции. Основные свойства реагента представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные свойства 1,4-БДО (ТУ 6-02-1375-87)

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см^3
	$C_4H_{10}O_2$	90,121	235	1,017

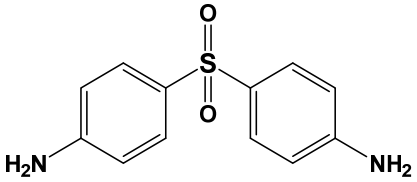
4,4′-(дифенилметан)*бис*-малеимид (**БМИ,** «Sigma-Aldrich») – использовали без предварительной очистки. Основные свойства реагента представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Основные свойства БМИ

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{плав}$, °С	Чистота, %
	$C_{21}H_{14}N_2O_4$	358,35	157	97

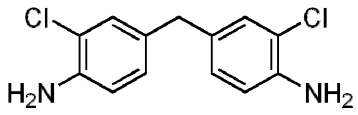
4,4′-диаминодифенилсульфон («Sigma-Aldrich») – использовали без предварительной очистки. Основные свойства реагента представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные свойства 4,4'-диаминодифенилсульфона

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{плав}$, °С	Чистота, %
	$C_{12}H_{12}N_2O_2S$	248,29	178	99

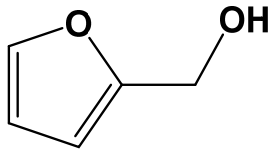
3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметан (**МОКА,** «Sigma-Aldrich»**)** — использовали без предварительной очистки. Основные свойства реагента представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные свойства МОКА (ТУ 6-14-980-84)

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{плав}$, °С	Чистота, %
	$C_{13}H_{12}Cl_2N_2$	267,15	104-109	98

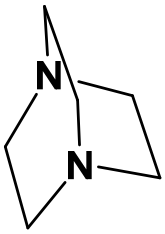
Фурфуриловый спирт («Acros») – очищали методом вакуумной дистилляции. Основные свойства реагента представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Основные свойства фурфурилового спирта (ГОСТ Р 57243-2016)

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{кип}$, °С	Чистота, %
	$C_5H_6O_2$	98,10	170	99,5

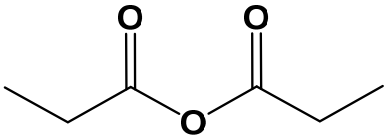
1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (**ДАБКО,** «Sigma-Aldrich») – использовали без предварительной очистки. Основные свойства реагента представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Основные свойства ДАБКО

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{плав}$, °С	Чистота, %
	$C_6H_{12}N_2$	112,20	156–160	99

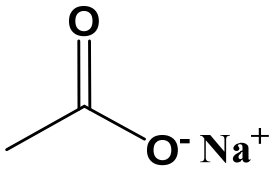
Пропионовый ангидрид («Sigma-Aldrich») – использовали без предварительной очистки. Основные свойства реагента представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Основные свойства Пропионового ангидрида

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{кип}$, °С	Чистота, %
	$C_6H_{12}N_2$	130,14	167	99

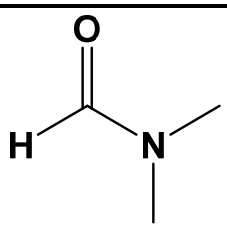
Ацетат натрия (**AcONa,** «Sigma-Aldrich») – предварительно измельчали и сушили в вакууме при 100 °С. Основные свойства реагента представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Основные свойства AcONa (ГОСТ 2080-76)

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{плав}$, °С	Чистота, %
	$C_2H_3O_2Na$	82,03	328	98

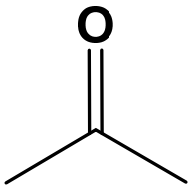
Диметилформамид (ДМФА, «Acros») – высушивали над CaH_2 и очищали методом вакуумной дистилляции. Свойства растворителя представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Основные свойства ДМФА (ГОСТ 20289-74)

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см^3
	C_3H_7NO	73,10	153	0,9445

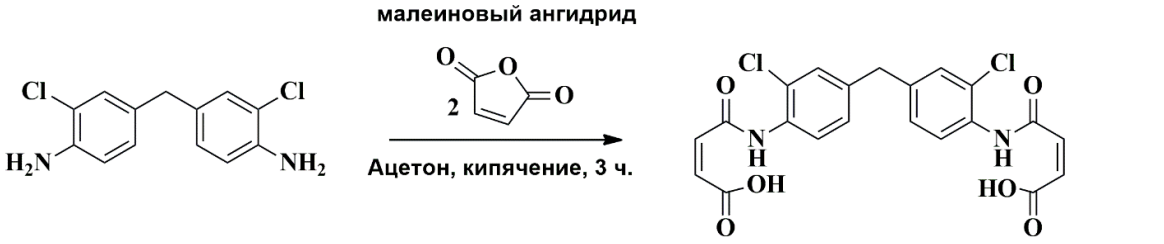
Ацетон («Компонент-реактив») – выдерживали над оксидом фосфора (V) в течение суток, с последующей перегонкой. Свойства растворителя представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Основные свойства ацетона (ГОСТ 2768-84)

Структурная формула	Брутто формула	М, г/моль	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см^3
	C_3H_6O	58,1	56,1	0,7899

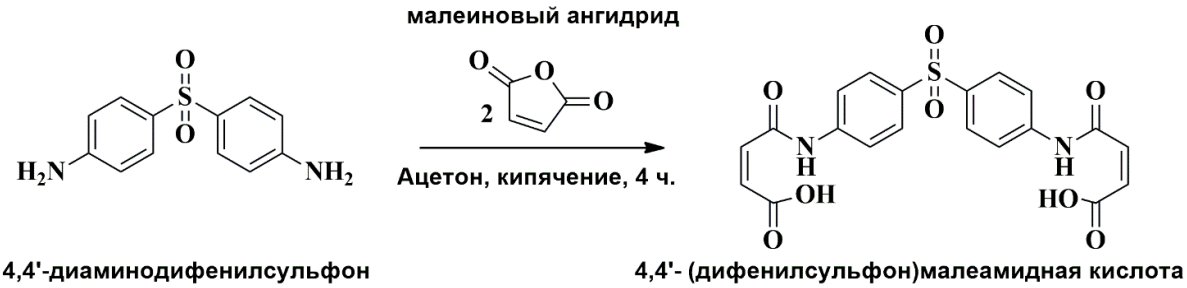
2.2. Синтез ароматических *бис*-малеимидов и ДА- диолов симметричного строения

а) Синтез малеамидной кислоты с фрагментом X1



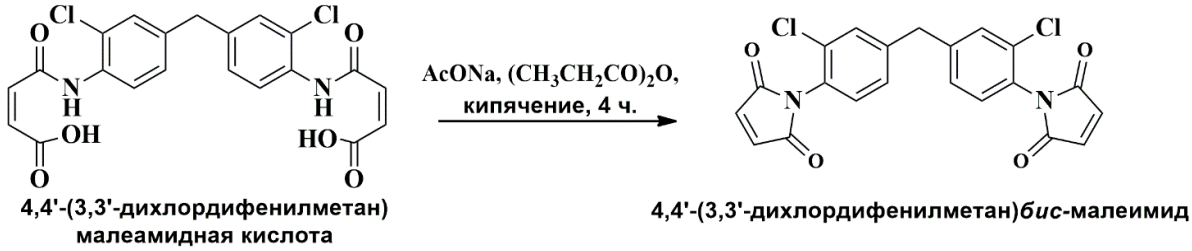
3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметан (МОКА) массой 15,00 г (56,15 ммоль) и малеиновый ангидрид массой 15,00 г (152,97 ммоль) растворяли в сухом ацетоне (450 мл). Раствор нагревали при 60 °С в течение 3 часов до выпадения осадка. Осадок отделяли от реакционной смеси фильтрованием, трижды промывали холодным ацетоном и подвергали сушке в вакуум-эксикаторе над NaOH в течение 24 ч. Малеамидная кислота получена в виде желтого порошка с выходом 85 %.

б) Синтез малеамидной кислоты с фрагментом X2



4,4′-диаминодифенилсульфон массой 15,00 г (60,41 ммоль) и малеиновый ангидрид массой 15,00 г (152,97 ммоль) растворяли в безводном ацетоне (300 мл). Раствор нагревали при 60 °С в течение 4 часов до момента выпадения осадка. Осадок отделяли от реакционной смеси фильтрованием, трижды промывали холодным ацетоном и подвергали сушке в вакуум-эксикаторе над NaOH в течение 24 ч. Малеамидная кислота получена в виде желтого порошка с выходом 94 %.

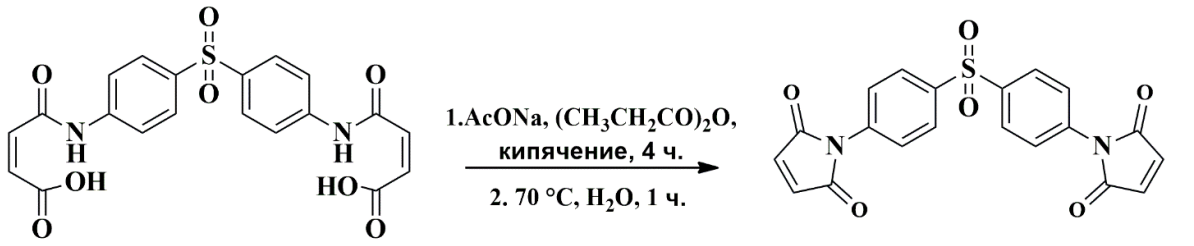
в) Синтез 4,4′-(3,3′-дихлордифенилметан)*бис-малеимида*



4,4′-(3,3′-дихлордифенилметан)малеамидная кислота массой 22,11 г (47,73 ммоль) растворяли в пропионовом ангидриде (200 мл), затем добавляли ацетат натрия массой 14,05 г (269,54 ммоль). Раствор нагревали при 170 °С в течение 4 часов Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с примененем системы растворителей петролейный эфир–этилацетат (5:1) по исчезновению пятна, соответствующего малеамидной кислоте. По окончанию реакции, смесь медленно выливали на колотый лед при перемешивании и давали осадку скоагулироваться в течение 48 часов. Продукт тщательно отделяли от жидкой фазы фильтрованием, многократно промывали дистиллированной водой для удаления остатков реагентов, подвергали сушке в вакуум-эксикаторе над NaOH в течение 24 ч и дальнейшей перекристаллиза-

ции из смеси изопропанола и дихлорметана в соотношении 1:2. *Бис*-малеимид получен в виде белого порошка с выходом 80 %.

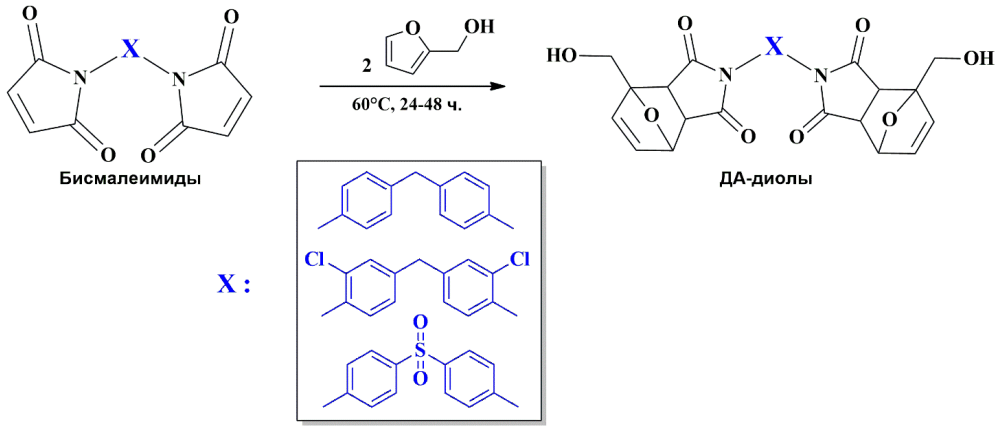
г) Синтез 4,4'-(дифенилсульфон)бис-малеимида



4,4'-(дифенилсульфон)малеамидная кислота **4,4'-(дифенилсульфон)бис-малеимид**

4,4′-(дифенилсульфон)малеамидную кислоту массой 25,24 г (56,80 ммоль) растворяли в пропионовом ангидриде (200 мл), затем добавляли ацетат натрия массой 25,24 г (307,70 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 170 °С в течение 4 ч. Затем смесь охлаждали до 70 °С, добавляли холодную дистиллированную воду и выдерживали 1 ч. Полноту протекания реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) в системе петролейный эфир-этилацетат (5:1) по исчезновению пятна исходной малеамидной кислоты. Реакционную массу медленно выливали на колотый лёд при перемешивании и оставляли на 48 ч для полной коагуляции осадка. Продукт отфильтровывали, многократно промывали дистиллированной водой для удаления остатков реагентов и очищали перекристаллизацией из смеси диметилсульфоксида и воды (1:3). Соединение сушили в вакуум-эксикаторе над NaOH в течение 24 ч. *Бис*-малеимид получен в виде белого порошка с выходом 95 %.

Синтез ДА-диолов



Бисмалеимиды **ДА-диолы**

а) Синтез ДА-диола на основе 4,4′(дифенилметан)бис-малеимида

4,4′-(дифенилметан)*бис*-малеимид массой 20,00 г (55,81 ммоль) и фурфуриловый спирт массой 16,43 г (167,43 ммоль) растворяли в 250 мл толуола и нагревали при 60 °С в течение 24 часов до момента выпадения осадка. Полученный аддукт перекристаллизовывали из смеси метиленхлорида и диэтилового эфира в соотношении 1:4. Осадок отделяли от реакционной смеси фильтрованием, трижды промывали диэтиловым эфиром и подвергали сушке в вакуумном шкафу при 60 °С в течение 8 часов. ДА-диол получен в виде порошка бежевого цвета с выходом 75 %.

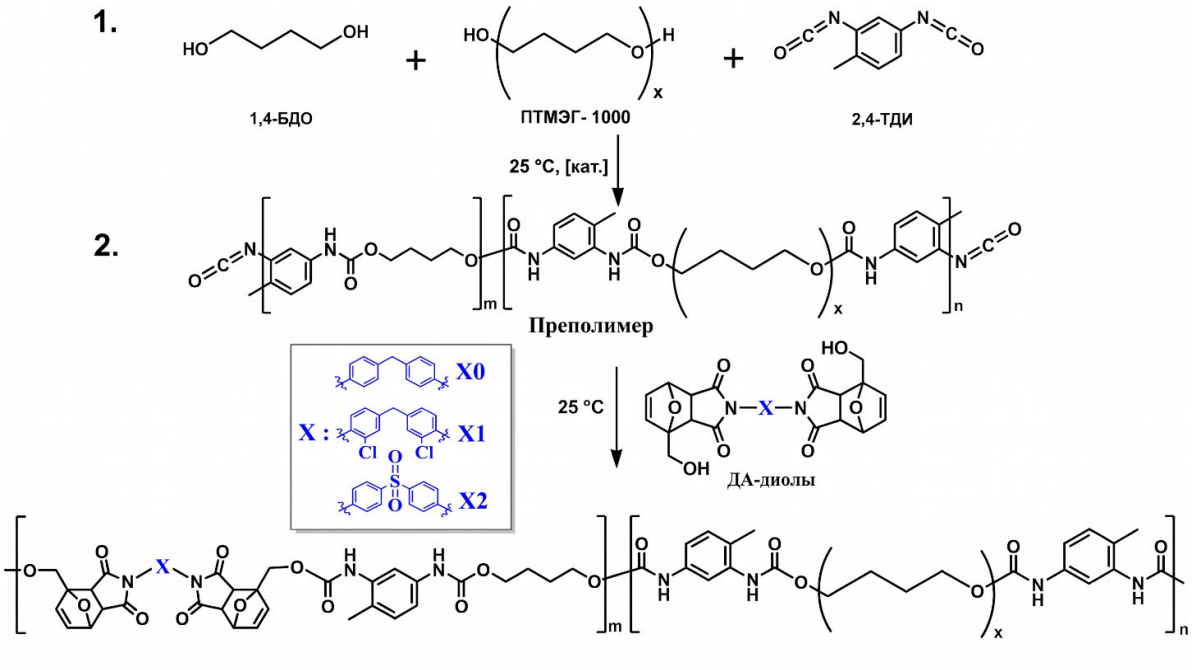
б) Синтез ДА-диола на основе 4,4′-(3,3′-дихлордифенилметан)бис-малеимида

4,4′-(3,3′-дихлордифенилметан)*бис*-малеимид массой 16,83 г (39,40 ммоль) растворяли в фурфуриловом спирте в качестве растворителя (30 мл) и нагревали при 60 °С в течение 48 часов. Продукт выделяли из реакционной массы добавлением смеси метиленхлорида и диэтилового эфира в соотношении 1:4. Осадок отделяли от реакционной смеси фильтрованием, трижды промывали диэтиловым эфиром и подвергали сушке в вакуумном шкафу при 60 °С в течение 8 часов. ДА-диол получен в виде белого порошка с выходом 60 %.

в) Синтез ДА-диола на основе 4,4′-(дифенилсульфон)бис-малеимида

4,4′-(дифенилсульфон)*бис*-малеимид массой 22,00 г (58,87 ммоль) растворяли в фурфуриловом спирте в качестве растворителя (30 мл) и нагревали при 60 °С в течение 48 часов. Продукт выделяли из реакционной массы добавлением смеси метиленхлорида и диэтилового эфира в соотношении 1:4. Осадок отделяли от реакционной смеси фильтрованием, трижды промывали диэтиловым эфиром и подвергали сушке в вакуумном шкафу при 60 °С в течение 8 часов. ДА-диол получен в виде белого порошка с выходом 54 %.

2.3. Синтез стимул-чувствительных полиуретановых блок- сополимеров



На первом этапе в растворе ДМФА проводили реакцию взаимодействия смеси 1,4 бутандиола (1,4-БДО) и политетраметиленэфиргликоля с ММ = 1000 Да (ПТМЭГ-1000) с расчетным избытком 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) в присутствии катализатора ДАБКО при (23±2) °С в среде аргона с получением преполимера с концевыми изоцианатными группами. На втором этапе (рисунок 24, схема 2) к преполимеру приливали раствор ДА-диолы в ДМФА. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения при 3500 $см^{-1}$ (характерна для групп –ОН) на первом этапе и полосы при 2270 $см^{-1}$ (характерна для групп –N=C=O) – на втором.

2.4. Методы исследования

2.4.1. Метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса

^{1}H- и ^{13}C ЯМР-спектры были получены при помощи спектрометра «AVANCE II» («Bruker Corporation», Германия).

Образцы для испытаний: растворы образцов в ДМСО-d6 концентрацией 7,1 мас. %.

Условия испытаний: частота прибора – 600 МГц, в качестве эталона был использован остаточный сигнал протона дейтерированного растворителя ДМСО-d6 (^{1}H 2.50 м.д., ^{13}C 39.5 м.д.).

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использовали с целью определения химической структуры ароматических *бис*-малеимидов из 3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметана и 4,4′-диаминодифенилсульфона, а также ДА-диолов, полученных из соответствующих *бис*-малеимидов.

2.4.2. Метод инфракрасной спектроскопии

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) получали на спектрометре «Thermo Nicolet iS10» («Thermo Scientific», США) с Фурье-преобразователем, оснащенным кристаллом германия (Ge).

Метод ИК-спектроскопии использовали для контроля полноты конверсии аддуктов при реакции Дильса–Альдера и подтверждения их структуры, а также для исследования структурных особенностей полученных полиуретанов.

Образцы для испытаний: порошкообразные и пленочные образцы.

Условия эксперимента: диапазон волн – от 650 до 4000 см$^{-1}$, разрешающая способность – не менее 0,4 см$^{-1}$, число сканирований фона и пробы – 32. Для качественного анализа спектров полиуретановых материалов было проведено нормирование по полосе при ν = 1200 см$^{-1}$. Для обработки результатов использовали программу «OMNIC».

В данной работе ориентировались на полосы поглощения (таблицы 13 и 14), характеризующие колебательные моды ключевых функциональных групп внутри молекул, с целью характеристики структуры синтезированных соединений, а также установления взаимосвязи между химическим строением и функциональными характеристиками разработанных полиуретановых материалов.

Таблица 13 – Полосы поглощения спектров ароматических диаминов, *бис*-малеимидов, ДА-диолов [189, 194-201]

Диапазон поглощения, $см^{-1}$	Функциональная группа	Характеристика колебаний
3490–3482	$\nu_{str}(OH)$	Валентные колебания гидроксильной группы в ДА-диолах
3430–3395	$\nu_{as}(NH_2)$	Асимметричные валентные колебания аминогруппы в ароматических диаминах
3350–3345	$\nu_{s}(NH_2)$	Симметричные валентные колебания аминогруппы в ароматических диаминах
1782–1778	$\nu_{str}(C=C)$	Валентные колебания двойной связи в ДА-цикле
1777–1770	$\nu_{str}(C=C)$	Валентные колебания двойной связи в малеимидном цикле
1712–1706	$\delta(C=O)$	Деформационные колебания карбонильной группы в малеимидном и ДА-циклах
832–824	$\delta(C=C)$	Деформационные колебания двойной связи в малеимидном цикле
694–692	δцикл	Деформационные колебания малеимидного цикла

Таблица 14 – Полосы поглощения спектров стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров [189, 194, 196, 197, 200, 201]

Диапазон поглощения, $см^{-1}$	Функциональная группа	Характеристика колебаний
3300–3315	ν_{str}(NH связанная)	Валентные колебания вторичной амидной группы уретановой связи
≈ 2948	$\nu_{as}(CH_2)$	Асимметричные валентные колебания метиленовых групп полиэфира
≈ 2853	$\nu_{s}(CH_2)$	Симметричные валентные колебания метиленовых групп полиэфира
2270	ν_{str}(N=C=O)	Валентные колебания изоцианатной группы
1730–1720	ν_{str}(C=O)	Валентные колебания карбонильной группы в составе уретановой связи(свободная)
1715–1720	ν_{str}(C=O)	Валентные колебания карбонильной группы в составе уретановой связи (связанная водородными связями, неупорядоченная)
1711–1700	ν_{str}(C=O)	Валентные колебания карбонильной группы в составе уретановой связи (связанная водородными связями, упорядоченная)
1540–1537	δ(N–H)	Деформационные колебания вторичной амидной группы уретановой связи
1110–1107	ν_{str}(C–O–C)	Валентные колебания простой эфирной связи в полиэфире

2.4.3. Капиллярная вискозиметрия

Исследование приведенной вязкости проводили на капиллярном вискозиметре Оствальда марки «ВПЖ-2» с диаметром капилляра 0,56 мм согласно ГОСТ 18249-72.

Образцы для испытаний: растворы образцов самовосстанавливающихся полиуретановых блок-сополимеров в ДМФА концентрацией 0,5 г/дл.

Вычисления значений приведенной вязкости проводили с использованием формулы (1):

$$\eta_{прив.} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 C} \quad (1)$$

где τ и τ_0 [с] – время истечения раствора полиуретана и растворителя соответственно; С [г/дл] – концентрация раствора полиуретана.

2.4.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальную сканирующую калориметрию выполняли с применением термоанализатора «DSC 204 F1 Phoenix» («NETZSCH-Geratebau GmbH», Германия). Условия испытаний представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Условия проведения ДСК-анализа для образцов ДА-диолов и самовосстанавливающихся полиуретановых блок-сополимеров

Обр-цы	Диапазон Т, °С	Кол-во циклов	Скорость нагрева/охлаждения, °С/мин	Атм-ра	Масса навески, мг
ДА-диолы	0–300	2	5/20	Ar	3–8
ПУ (пленки)	(–80)–180	2	5/20	Ar	9–15

В данной работе для всех образцов ДА-диолов были определены значения температуры протекания прямой и обратной реакции Дильса-Альдера ($\mathbf{T_{ДА}}$ и $\mathbf{T_{р\text{-}ДА}}$). Для образцов блок-сополимеров были определены значения температур стеклования ($\mathbf{T_{g1}}$ и $\mathbf{T_{g2}}$), наличие протекания процесса прямой и обратной реакции Дильса–Альдера ($\mathbf{T_{ДА}}$ и $\mathbf{T_{р\text{-}ДА}}$) и соответствующие значения энтальпии данного процесса ($\mathbf{\Delta H_{ДА}}$ и $\mathbf{\Delta H_{р\text{-}ДА}}$).

2.4.5. Термомеханический анализ

Термомеханический анализ выполняли на приборе «TA Instruments TMA Q400E» («INTERTECH Corporation», США) в режиме пенетрации.

Образцы для испытаний: диски диаметром 6 мм.

Условия испытаний: интервал температур – от (–80) до 180 °С, скорость нагрева/охлаждения – 5 °С/мин, нагрузка – 1 Н, диаметр зонда – 2,54 мм.

По термомеханическим кривым для всех образцов полиуретанов были определены температуры стеклования «гибкой» (T_{g1}) и «жёсткой» (T_{g2}) фаз методом пересечения касательных к соответствующим участкам перегиба, а также характеристические температуры деформационного поведения: температура начала деформации $\mathbf{T_{3\%}}$ (ε = 3 %), температура начала интенсивной деформации $\mathbf{T_{10\%}}$ (ε = 10%), а также температуры $\mathbf{T_{50\%}}$ и $\mathbf{T_{90\%}}$ (ε = 50 и 90%), соответствующие области максимальной скорости деформации, развивающейся в процессе протекания обратной реакции Дильса-Альдера.

2.4.6. Механические испытания на одноосное растяжение

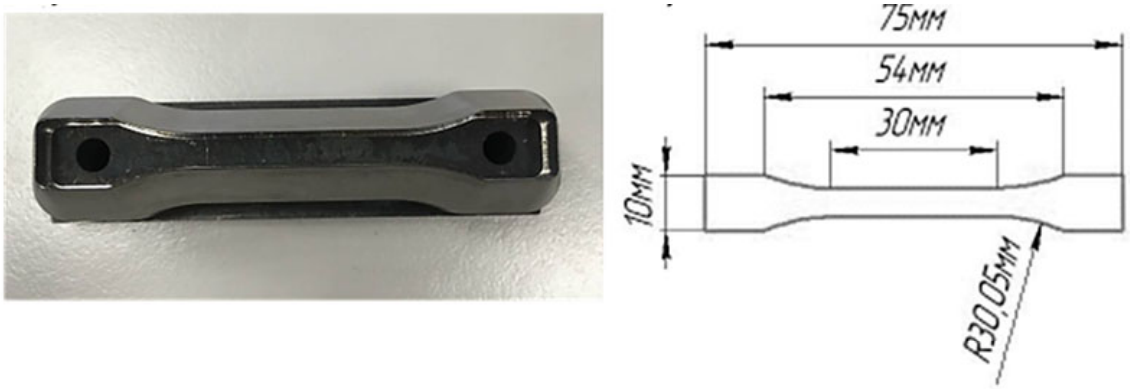
Для определения физико-механических свойств исходных и подвергнутых «залечиванию» образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров в условиях статической нагрузки был использован метод одноосного растяжения.

Физико-механические свойства исходных и «залеченных» образцов определяли на разрывной машине «Zwick Roell Z100» («Zwick GmbH & Co. KG», Германия).

Испытания контрольных образцов:

Образцы для испытаний: образцы для испытаний в виде двусторонних лопаток, полученных вырубкой из полиуретановых пленок. Приспособление для вырубки и размеры испытываемых образцов представлены на рисунке 13.

Условия испытаний: преднагрузка – 0,05 Н, скорость нагружения – 50 мм/мин, температура – (23±2) °С.



а **б**

Рисунок 13 – Нож, предназначенный для вырубки образцов для испытаний на одноосное растяжение (**а**) и размеры испытываемых образцов (**б**)

Испытания подвергнутых «залечиванию» образцов:

1. Образцы для испытаний: образцы для испытаний в виде лопаток, полученные вырубкой из полиуретановых пленок. Приспособление для вырубки и размеры испытываемых образцов представлены на рисунке 13.

2. Пробоподготовка: образцы повреждали лезвием посередине рабочей зоны и выдерживали 1 ч при 130 °С и 24 ч при 70 °С (рисунок 14);

3. Условия испытаний: преднагрузка – 0,05 Н, скорость нагружения – 50 мм/мин, температура (23±2) °С.

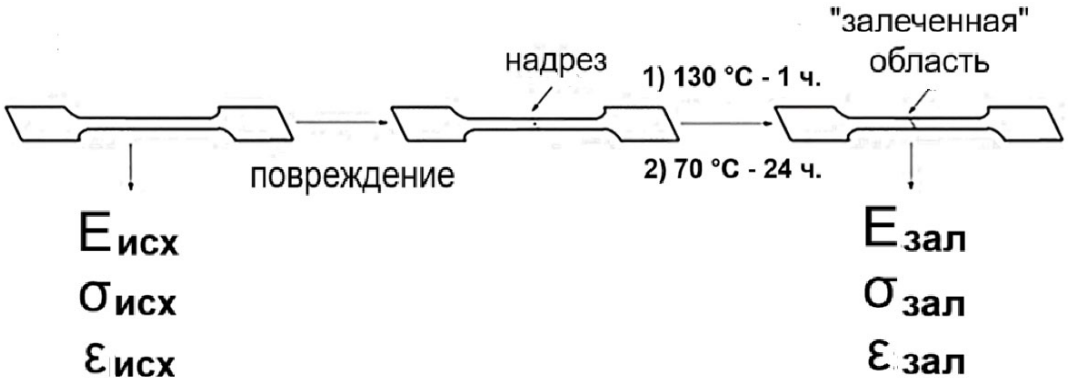


Рисунок 14 – Схематическое изображение процесса «залечивания» образцов для их дальнейшего испытания на одноосное растяжение

Предельная прочность (разрушающее напряжение) при разрыве σ_p, МПа, определяли по формуле (2):

$$\sigma_p = \frac{P}{bh} \quad (2)$$

где P [Н] – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, b [мм] – ширина образца, h [мм] – толщина образца.

Для оценки модуля упругости в каждой группе образцов (контрольная и «залеченная») использовали усредненную кривую по всем образцам данной группы на участке, где деформация находится в интервале от 0,25 % до 2,50 %.

Для каждой группы образцов оценивали модуль упругости при помощи метода наименьших квадратов, где целевую функцию определяли по формуле (3):

$$\sigma(\varepsilon) = E\varepsilon\,, \quad (3)$$

где σ [МПа] – напряжение; ε [от. ед.] – относительная деформация при растяжении; E [МПа] – модуль Юнга.

Для оценки эффективности процесса восстановления предложено использовать коэффициент восстановления модуля Юнга η_E [%] (4), коэффициент восстановления предела прочности при разрыве η_σ [%] (5) и коэффициент восстановления относительного удлпнения при разрыве η_ε [%] (6):

$$\eta_E = \left(1 - \frac{E_{исх} - E_{зал}}{E_{исх}}\right) \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$\eta_\sigma = \left(1 - \frac{\sigma_{исх} - \sigma_{зал}}{\sigma_{исх}}\right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$\eta_\varepsilon = \left(1 - \frac{\varepsilon_{исх} - \varepsilon_{зал}}{\varepsilon_{исх}}\right) \cdot 100\%, \quad (6)$$

где η_E, η_σ и η_ε [%] — коэффициент восстановления модуля Юнга, предела прочности при разрыве и относительной предельной деформации; $E_{исх}$ и $E_{зал}$

[МПа] — модуль Юнга при растяжении исходных и «залеченных» образцов; $\sigma_{исх}$ и $\sigma_{зал}$ [МПа] — предел прочности при разрыве исходных и «залеченных» образцов; $\varepsilon_{исх}$ и $\varepsilon_{зал}$ [%] — относительное удлинение при разрыве исходных и «залеченных» образцов.

2.4.7. Определение эффективности процесса самовосстановления

Морфологию поверхности образцов пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «SEM Phenom Pro X» («Phenom-World BV», Нидерланды) при ускоряющем напряжении 10 и 15 кВ. Изображение формировали на вторичных электронах.

Пробоподготовка и анализ проводили двумя способами.

Первый способ:

1. Образцы для испытаний: образцы пленок с размерами 10×10 мм.

2. Пробоподготовка: на образцы наносили линейные механические дефекты лезвием под углом 30 градусов при погружении лезвия на глубину от 50 до 100 мкм и получали СЭМ-изображения механических дефектов поверхности;

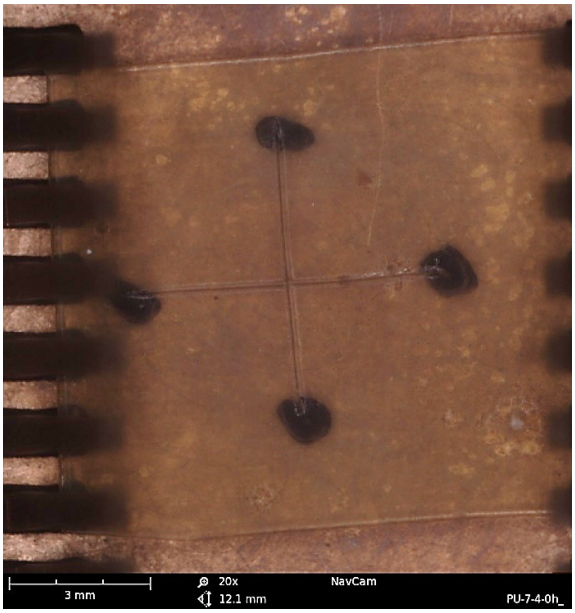
3. Условия испытаний: образцы термостатировали при 130 °С в течение 1 часа, затем 24 часа при 70 °С и исследовали морфологические изменения на поверхности образцов в области нанесенных дефектов.

Второй способ:

1. Образцы для испытаний: образцы пленок с размерами 10×10 мм.

2. Пробоподготовка: на образцы наносили линейные механические дефекты лезвием под углом 30 градусов при погружении лезвия на глубину от 50 до 100 мкм и получали СЭМ-изображения механических дефектов поверхности (рисунок 15а);

3. Условия испытаний: образцы термостатировали при 135 °С в течение 30 минут с помощью строительного фена (рисунок 15б) с контролем температуры поверхности ИК-пирометром, затем 24 часа при (23±2) °С и исследовали морфологические изменения на поверхности образцов в области нанесенных дефектов.





а **б**

Рисунок 15 – Внешний вид образца (ПУ-60Х0) с крестообразным дефектом (**а**), первый этап процесса термического «залечивания», осуществляемый с помощью технического фена (**б**)

Сравнение СЭМ-изображений и размеров поверхностных дефектов образцов до и после термообработки позволяло оценивать эффективность самозалечивания структуры объектов исследования.

2.4.8. Определение адгезии методом нормального отрыва

Для измерения отрывного напряжения был выбран адгезиометр «Elcometer 106» («Elcometer Limited», Великобритания).

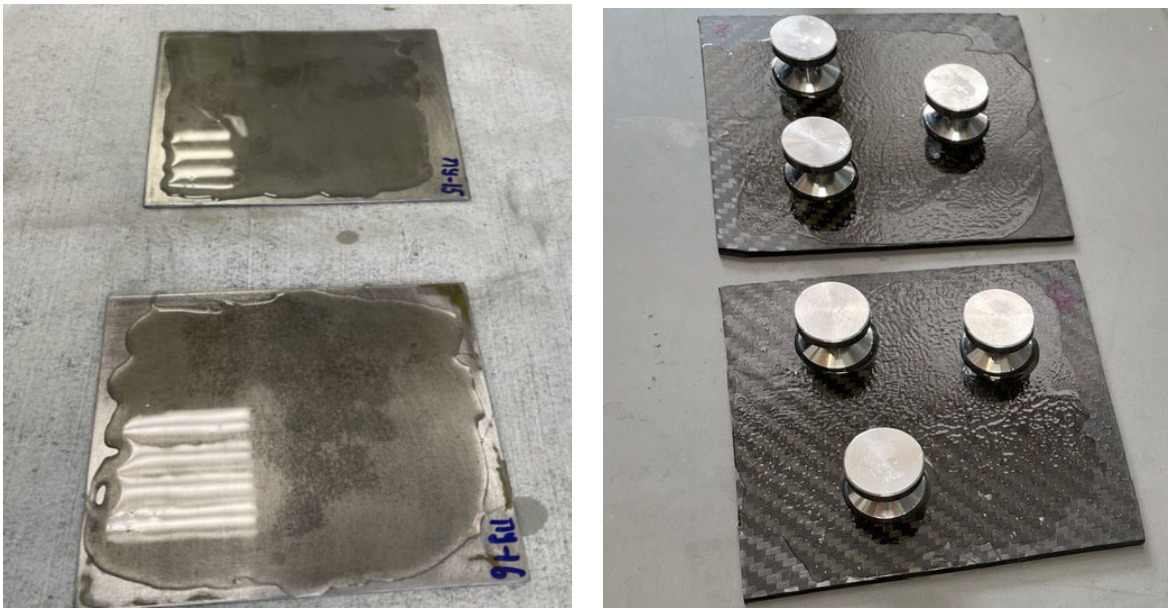
Образцы для испытаний: полиуретановое покрытие толщиной – (50±2) мкм, пластины из углепластика, стеклопластика и стали размерами – 200×200 мм. Образцы угле- и стеклопластика были изготовлены на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и тканевого армирующего наполнителя методом вакуумной инфузии с последующим прессованием при 80 °С.

Пробоподготовка и анализ: для проведения испытаний на заранее очищенную и обезжиренную поверхность подложек наносили покрытие методом полива из 7%-го раствора полиуретана в ацетоне (рисунок 16а). Образцы подложек с нанесенным раствором полиуретанов выдерживали 24 ч при темпера-

туре (23±2) °С. На отвержденное полиуретановое покрытие приклеивали «грибки», покрытые ровным слоем эпоксидного двухкомпонентного клея (рисунок 16 б). Для отверждения клея образцы выдерживали 24 ч при 60 °С.

Условия испытаний: минимальное количество измерений внутри одной серии образцов – не менее пяти, скорость нагружения – не более 1 МПа/с, температура испытаний – (23±2) °С, диаметр «грибков» – 2 см.

Данный метод использовали для количественной оценки величины адгезионного взаимодействия лакокрасочных материалов на основе полученных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с материалом подложки. В ходе измерений определяли характер разрушения покрытия и значение минимального разрывного напряжения.



а **б**

Рисунок 16 – Внешний вид образцов для испытаний после нанесения растворов полиуретанов на стальные пластины (**а**) и после отверждения покрытия, нанесенного на пластины из углепластика, с приклеенными «грибками» (**б**)

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Как было выяснено из литературы, влияние структуры *бис*-малеимидного связующего агента на процесс термоиндуцированного восстановления изучено недостаточно. Авторы, как правило, используют коммерчески доступный 4,4′-(дифенилметан)*бис*-малеимид для получения стимул-чувствительных полиуретанов. В связи с этим, для оценки влияния строения *бис*-малеимидного агента и ДА-диола на его основе на степень термодинамической несовместимости блоков, а также на скорость и полноту протекания процесса термоиндуцированного восстановления, принято решение синтезировать несколько ароматических ДА-диолов, содержащих фрагменты с различными донорно-акцепторными свойствами: нейтральный фрагмент с мостиковой метиленовой группой (рисунок 17 а), М-донорный фрагмент с мостиковой метиленовой группой (рисунок 17 б) и сопряженный акцепторный фрагмент с мостиковой -SO_2- группой (рисунок 17 в).

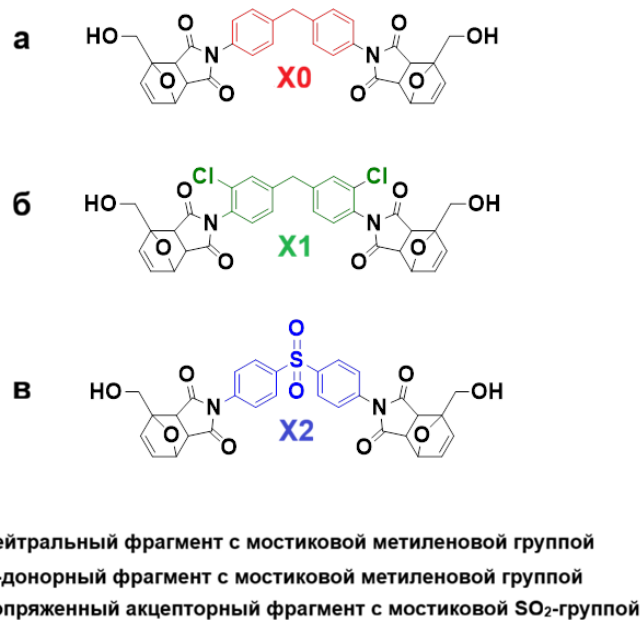


Рисунок 17 – Структура полученных ДА-диолов, содержащих фрагменты с различными донорно-акцепторными свойствами: **а** – нейтральный фрагмент; **б** – М-донорный фрагмент; **в** – сопряженный акцепторный фрагмент

3.1. Синтез ароматических *бис*-малеимидов и ДА-диолов симметричного строения

Для получения аддуктов реакции Дильса-Альдера с фрагментами X0, X1, X2 использована двухстадийная методика синтеза, включающая получение симметричных *бис*-малеимидов с фрагментами X0, X1, X2 и их дальнейшее превращение в ДА–диолы (рисунок 18). Для получения соединения с фрагментом X0 использован 4,4′-(дифенилметан)бис-малеимид (БМИ) (X0). Для синтеза двух других *бис*-малеимидов (X1 и X2) выбраны коммерческие симметричные диамины, такие как 3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметан (МОКА) (X1) и 4,4′-диаминодифенилсульфон (X2).

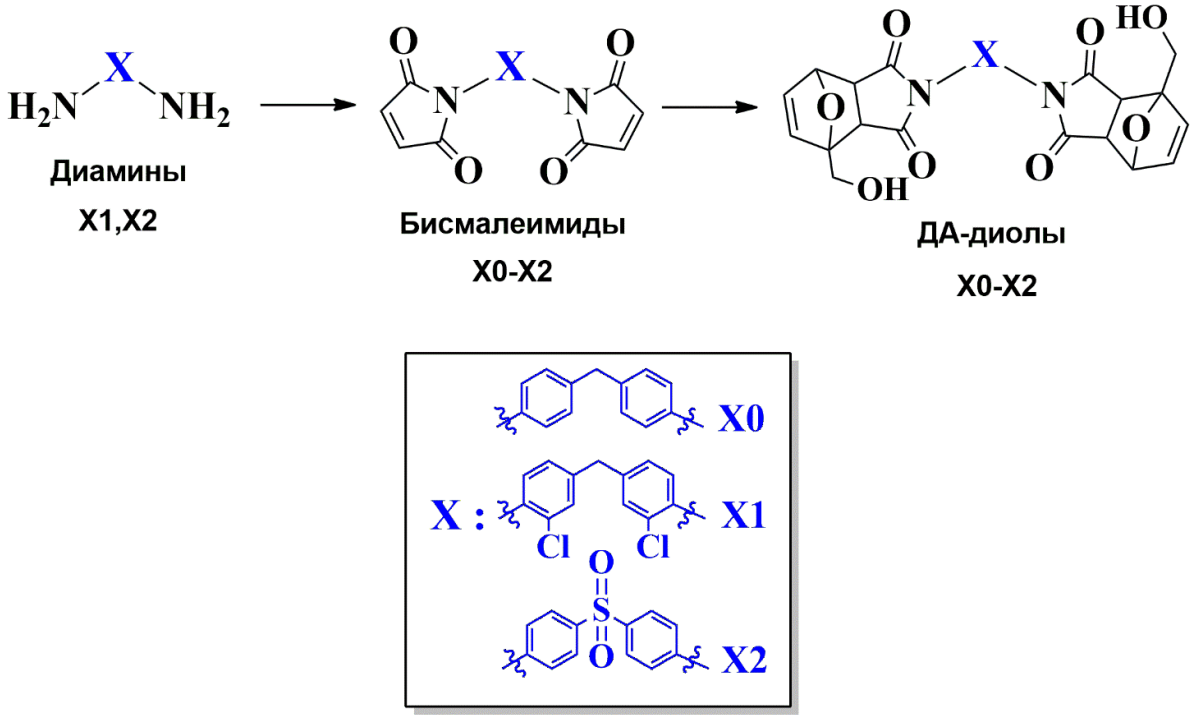


Рисунок 18 – Двухстадийный синтез аддуктов Дильса–Альдера с фрагментами X0, X1, X2 на основе *бис*-малеимидов и фурфурилового спирта

Бис-малеимиды с фрагментами X1 и X2 получены в два этапа (рисунок 19). Промежуточные малеамидные кислоты (X1' и X2') выделены, трижды промыты ледяным ацетоном и высушены для проведения последующей реакции циклизации.

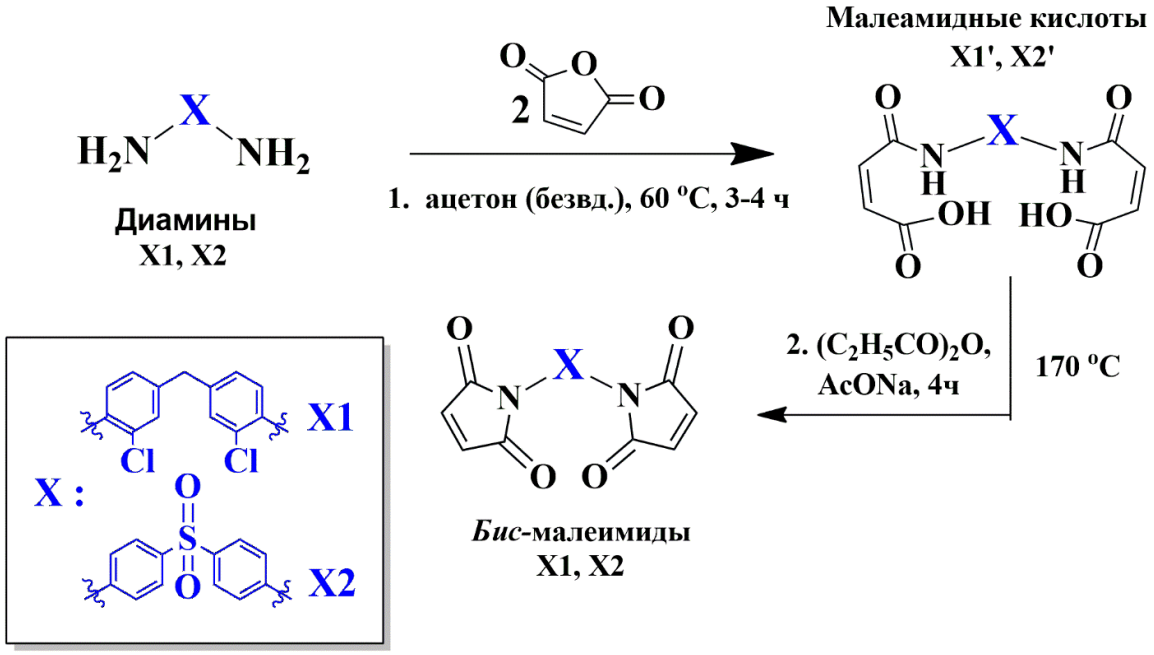


Рисунок 19 – Синтез 4,4′-(3,3′-дихлородифенилметан)*бис*-малеимида (X1) и 4,4′-(диаминодифенилсульфон)*бис*-малеимида (X2)

ДА-диолы (**X0, X1, X2**) получены реакцией Дильса–Альдера из *бис*- малеимидов (**X0, X1, X2**) и избытка фурфурилового спирта при температуре 60 °C (рисунок 20). Выбирая температуру проведения реакции, ориентировались на литературные данные [202], касательно ДА-диола **X0**, так как ДА-диолы **X1** и **X2** ранее не были описаны в литературе.

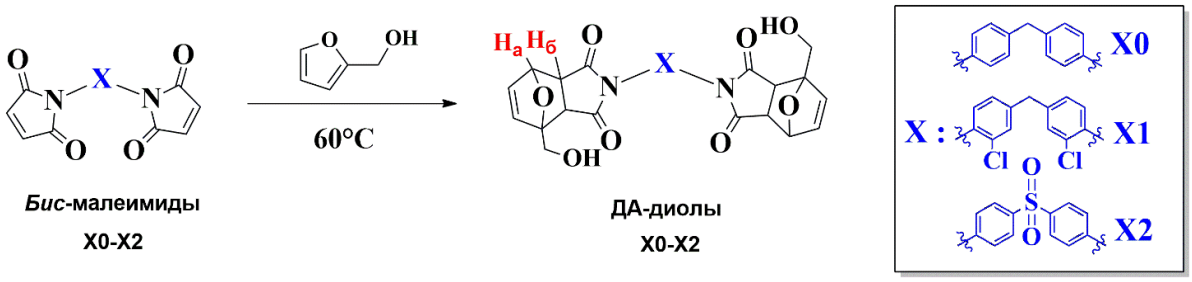


Рисунок 20 – Синтез ДА-диолов с фрагментами X0, X1, X2

Для подтверждения строения полученных соединений была использована ^{1}H ЯМР-спектроскопия (рисунки 21 и 22).

В ^{1}H-спектрах *бис*-малеимидов с фрагментами X1 и X2 наблюдаются полосы при 7,24–7,25 м.д (**1**), что соответствует сигналам протонов двойной свя-

зи малеимидного цикла (рисунок 21). Наличие полосы при 4,09 м.д. (**2**) относится к сигналу протонов метиленового мостика в соединении с фрагментом X1, а полосы при 7,40–8,15 м.д. (**3-10**) – к сигналам протонов бензольных колец в обоих соединениях.

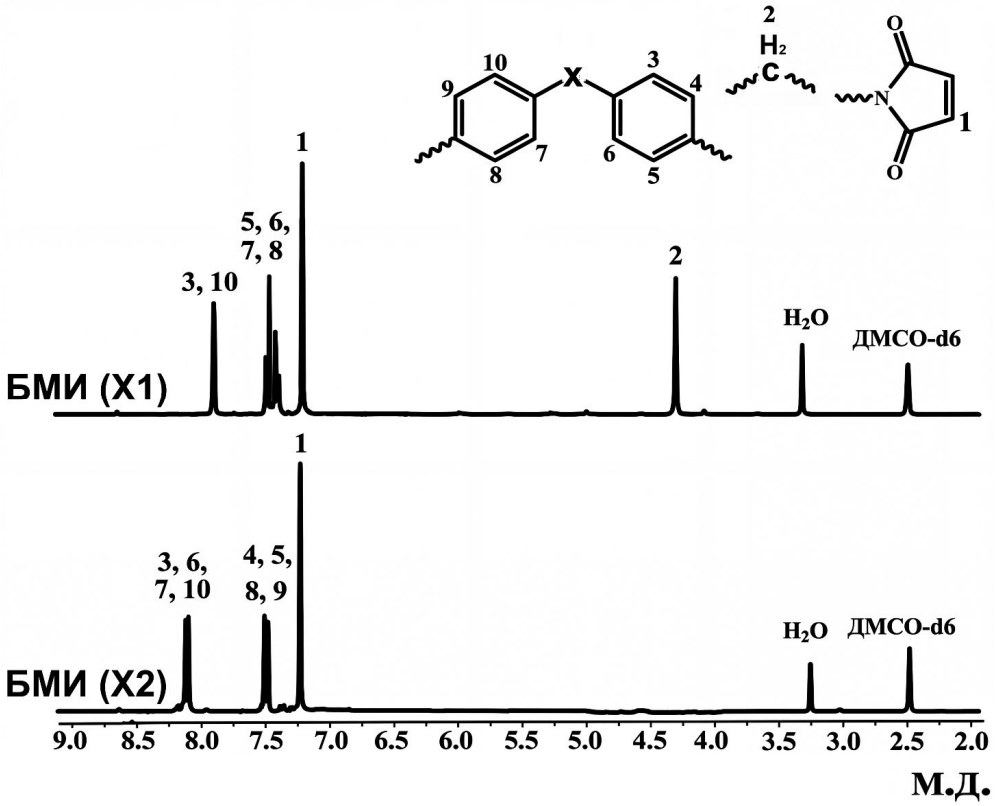


Рисунок 21 – ^{1}H-спектры *бис*-малеимидов с фрагментами X1 **(БМИ-X1)** и X2 (**БМИ-X2**)

В ^{1}H-спектрах ДА-диолов с фрагментами X0, X1, X2 наблюдается отсутствие полос при 7,24–7,25 м.д., соответствующих сигналам протонов двойной связи малеимидного цикла, и наличие полос при ≈ 6,58 м.д. (**3**), характерных для протонов двойной связи в ДА-диолах (рисунок 22). Наличие полосы при 4,03-4,06 м.д. относится к сигналу протонов метиленового мостика в соединениях X0 и X1 **(6)**, а полосы при 7,13-7,53 м.д. (**7**, **10**, **11**, **14**) и 7,36-8,13 (**8**, **9**, **12**, **13**) – к сигналам протонов бензольных колец во всех трех соединениях. Также присутствие полос при 3,01-3,10 м.д и 3,20-3,24 м.д. (**5**), 3,74-3.80 м.д и 4,10-

4,11 м.д. (**2**), 5,01-5,10 м.д. (**4**) и ≈ 5,21 м.д. (**1**) указывает на успешное образование ДА-аддуктов.

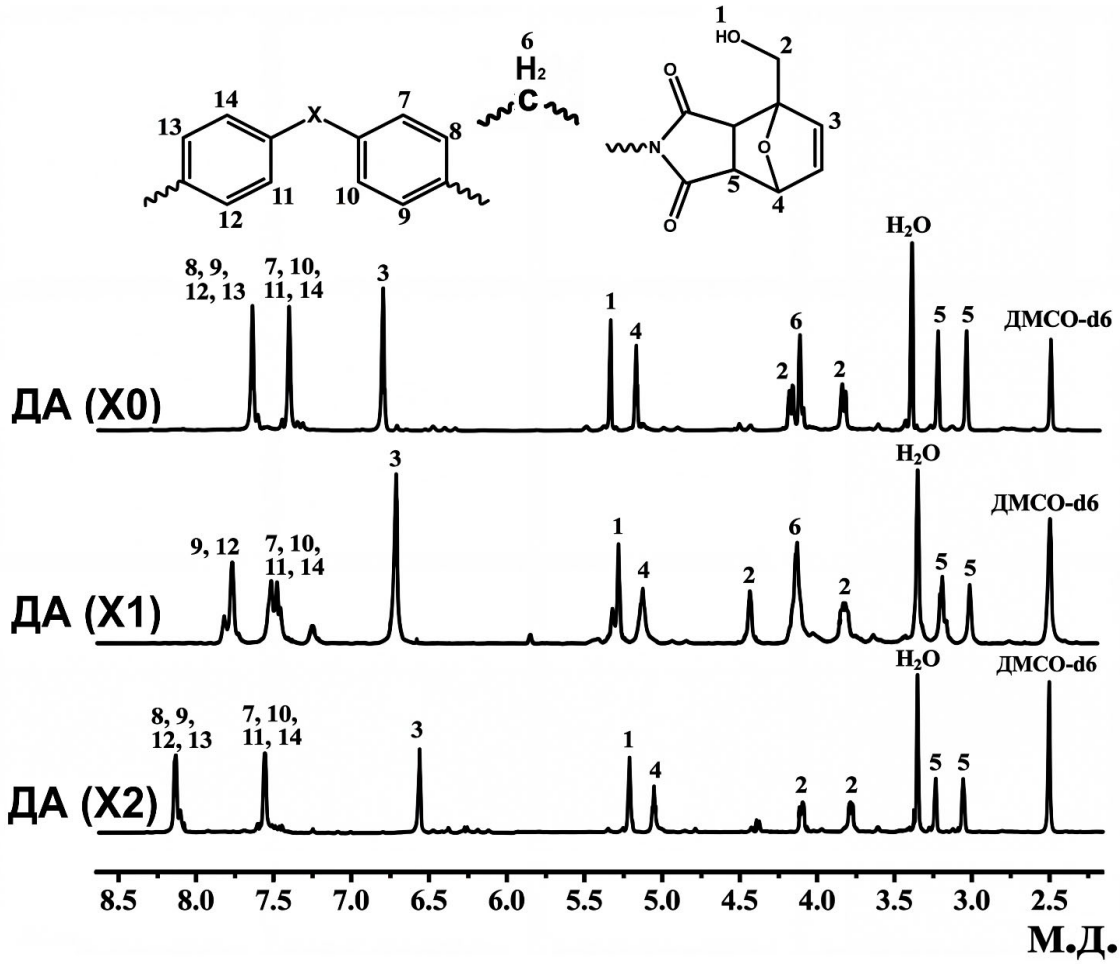
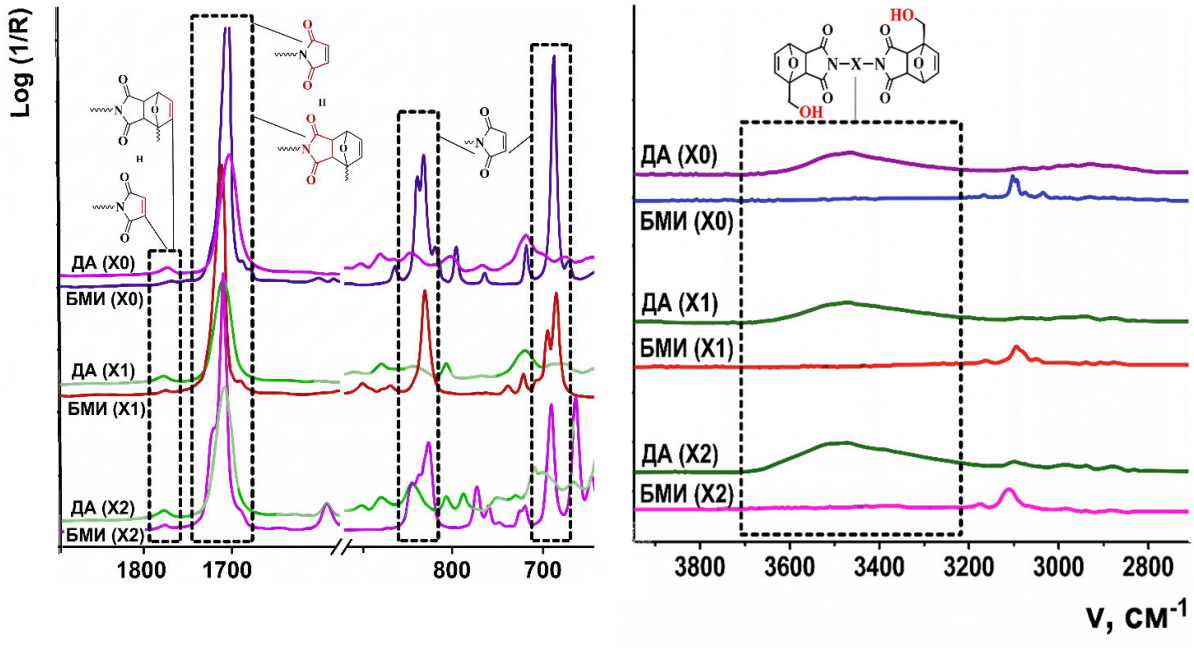


Рисунок 22 – ^{1}H-спектры ДА-диолов с фрагментами X0 **(ДА-X0)**, X1 **(ДА-X1)** и X2 **(ДА-X2)**

Также с помощью ЯМР-анализа доказано наличие двух изомеров полученных ДА-диолов (X0, X1, X2), как описано в [198, 199]. Показано, что о стереохимии полученного изомера можно судить по значению вицинальных констант спин-спинового взаимодействия $^{3}J_{НН}$ между $\mathbf{H_а}$ и $\mathbf{H_б}$ (рисунок 20). Значения $^{3}J_{НаНб}$ эндо-изомеров полученных соединений (X0, X1, X2) находятся в диапазоне от 5,5 до 6,0 Гц, а константы экзо-изомера – в диапазоне от 0,0 до 2,0 Гц.

Для подтверждения строения *бис*-малеимидов и ДА-диолов с фрагментами X0, X1, X2 также использован метод ИК-спектроскопии (рисунок 23).

В ИК-спектрах *бис*-малеимидов с фрагментами X0, X1, X2 наблюдаются полосы при 694-696 $см^{-1}$ и 824-832 $см^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям малеимидного цикла и валентным колебаниям двойной связи, входящей в его структуру. В спектрах ДА-диолов (X0, X1, X2) данные полосы отсутствуют.



а **б**

Рисунок 23 – Сравнительный анализ ИК-спектров *бис*-малеимидов (БМИ) и ДА-диолов (ДА) с фрагментами X0, X1, X2: **а** – Область спектров 600-900 $см^{-1}$ и 1500-1800 $см^{-1}$; **б** – Область спектров 2800-4000 $см^{-1}$

Также в спектрах *бис*-малеимидов с фрагментами X1 и X2 отсутствуют полосы при 3345-3430 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям аминогрупп в исходных ароматических диаминах, что указывает на их полную конверсию в процессе реакции. Полоса при 1712-1706 $см^{-1}$, отвечающая деформационным колебаниям карбонильных групп в малеимидном цикле, сохраняется в спектрах образцов ДА-диолов (рисунок 23а). Полоса при 1770-1777 $см^{-1}$ в спектрах *бис*-малеимидов X0, X1, X2, относящаяся к валентным колебаниям

двойной связи в *бис*-малеимидах, сохраняется в спектрах ДА-диолов с фрагментами X0, X1, X2 (1774-1779 $см^{-1}$), но относится уже к валентным колебаниям двойной связи в ДА-цикле и отличается намного большей интенсивностью (рисунок 23а). Наконец, полоса при 3482-3490 $см^{-1}$ соотносится с валентными колебаниями гидроксильной группы в ДА-диолах (рисунок 23 б).

3.2. Получение стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Полиуретановые блок-сополимеры с содержанием «жесткого» блока 40, 50 и 60 мас. % синтезированы в два этапа. Соотношения использованных реагентов приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Соотношение (ммоль) реагентов при синтезе полиуретановых блок-сополимеров

«Жесткий» блок, мас. %	ТДИ	1,4-БДО	ПТМЭГ	ДАБКО	Аддукт
40	16,00	8,00	5,00	0,54	3,00
50	18,00	11,00	4,00		
60	21,00	15,00	3,00		

1,4-бутандиол, толуилендиизоцианат и ДА-диолы являются фрагментами «жесткого», уретанового блока, в то время как ПТМЭГ-1000 – фрагментом «гибкого», полиэфирного блока. Состав полученных полиуретанов и значения приведённой вязкости 0,5 % растворов образцов в ДМФА приведены в таблице 17.

Так числа **«40, 50, 60»** в шифре образцов указывают на массовую долю «жесткого» блока, а **«X0, X1, X2»** – на фрагмент в выбранном ДА-диоле.

Для подтверждения структуры полученных ПУ использован метод ИК-спектроскопии. Например, на ИК-спектрах образцов ПУ-40X0, ПУ-50X0 и ПУ-60X0, приведенных на рисунке 25, наблюдаются полосы поглощения при 3306-3313 $см^{-1}$ и 1537-1540 $см^{-1}$, соответствующие валентным и деформацион-

ным колебаним **N–H** связей. Полосы при 2942-2946 $см^{-1}$ и 2854-2862 $см^{-1}$ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям **C–H** связей. Характеристические полосы валентных колебаний **C=O** групп наблюдаются в области 1709-1730 $см^{-1}$; интенсивные полосы около 1110 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям **C–O–C** связей в политетраметиленэфиргликоле (ПТМЭГ). Отсутствие полосы поглощения при 2270 $см^{-1}$ **(группы N=C=O)**, появление полос при 2800 $см^{-1}$ и 1778–1782 $см^{-1}$ в ИК-спектрах полимеров подтверждает встраивание ДА-диолов в макромолекулы и образование самовосстанавливающихся ПУ.

Таблица 17 – Состав и приведённые вязкости полученных блок-сополимеров

Шифр образца	ДА-диол с фрагментом **X** (рис. 20)	Доля «жесткого» блока, мас. %	$\eta_{прив.}$, дл/г
Серия 1			
ПУ-40Х0	Х0	40	0,60
ПУ-40Х1	Х1		0,80
ПУ-40Х2	Х2		0,62
Серия 2			
ПУ-50Х0	Х0	50	0,60
ПУ-50Х1	Х1		0,60
ПУ-50Х2	Х2		0,50
Серия 3			
ПУ-60Х0	Х0	60	0,50
ПУ-60Х1	Х1		0,52
ПУ-60Х2	Х2		0,50

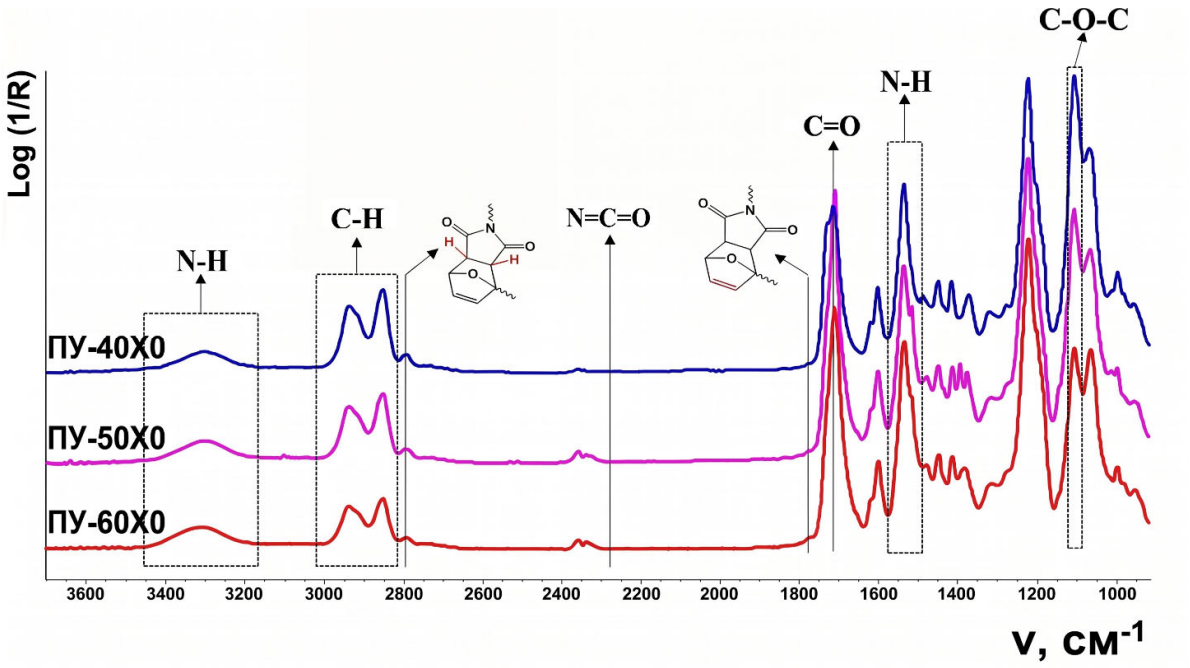


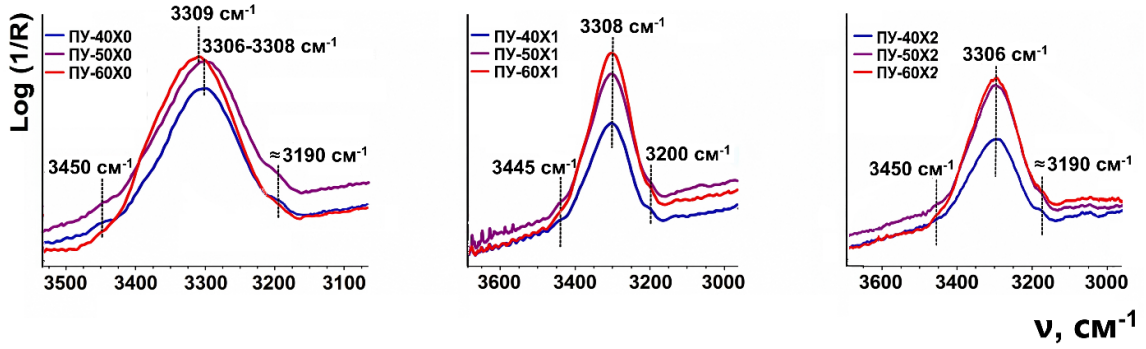
Рисунок 25 – Примеры ИК-спектров образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с различным содержанием «жесткого» блока

Известно [203-208], что в полиуретанах на основе простых полиэфиров доля **C=O** групп, связанных водородной связью (**N–H···O=C**) между «жёсткими» сегментами разных макромолекул, может использоваться в качестве показателя степени разделения фаз. Связи **N–H** уретановой группировки также могут образовывать водородную связь с кислородом простого полиэфира (связь типа «жесткий-гибкий сегмент», **N–H···O**), которая отражает степень смешения микрофаз [203-208]. Для определения микроструктурных особенностей полученных образцов ориентировались на следующие полосы в диапазоне 3000-3600 см$^{-1}$ [204, 208, 209]: пик поглощения с центром около 3310 см$^{-1}$, соответствующий связанным группам **N–H** (**N – H···O=C**); низкоинтенсивное плечо около 3445-3450 см$^{-1}$, отвечающее свободным группам **N–H**; полосу вблизи 3200 см$^{-1}$, характерную для связей **N– H···O**. В области 1600–1800 см$^{-1}$ интерес представляют следующие полосы [203, 205, 207, 209]: полоса в интервале 1720-1730 см$^{-1}$, связанная с валентными колебаниями **C=O** свободных уретановых карбонильных групп; полосы в диапазонах 1715-1720 см$^{-1}$ и 1700-

1711 см$^{-1}$, соответствующие водородно-связанным карбонильным группам (**N–H···O=C**) в слабоупорядоченных и упорядоченных областях, соответственно.

Проведен сравнительный анализ ИК-спектров поглощения образцов на основе ДА-диолов Х0, Х1, Х2 с различным содержанием «жесткого» блока (спектры нормализованы по интенсивности). Для всех образцов наблюдаются полосы при 3306-3309 см$^{-1}$, отвечающие межмолекулярным **N–H···O=C** связям (рисунок 26а-в). Интенсивность данной полосы для образцов на основе ДА-диолов Х0 и Х2 возрастает при увеличении доли жесткого блока с 40 мас. % до 50 мас. % и далее меняется незначительно (рисунок 26 а,в), в отличие от образцов из ДА-диола с фрагментом Х1, в спектрах которых наблюдается плавное увеличение интенсивности полосы при 3308 см$^{-1}$ (рисунок 26б). Данный факт указывает на очевидное влияние доли «жесткого» блока и структуры выбранных ДА-диолов на количество формирующихся межмолекулярных водородных связей [210].

Также в диапазоне 3000-3600 см$^{-1}$ наблюдаются дополнительные низкоинтенсивные плечи на полосах при 3190-3200 см$^{-1}$ и 3445-3450 см$^{-1}$ (рисунок 26). Присутствие данных перекрывающихся полос указывает на наличие свободных **N–H** групп и присутствие **N–H···O** связей в структуре блок-сополимеров, что, вероятно, связано, с наличием переходного смешанного слоя между «жесткой» и «гибкой» фазами. Из рисунка 26 также видно, что для образцов **серии 1** наблюдается наименьшая интенсивность полосы при 3306-3309 см$^{-1}$ и максимальная интенсивность полос при 3190-3200 см$^{-1}$ и 3445-3450 см$^{-1}$, что указывает на преобладание смешанной фазы в их структуре. Наблюдаемый эффект может быть объяснен большим количеством доступных групп **N–H** для образования связей нековалентной природы с эфирным атомом кислорода «гибкой» фазы [152, 179].



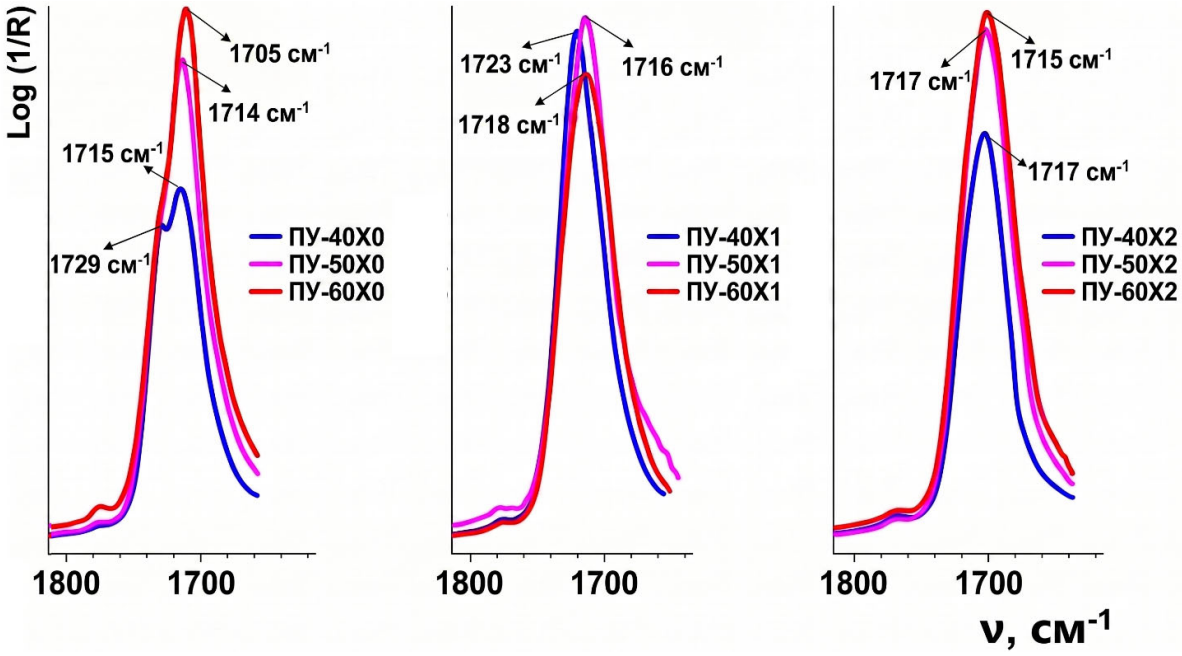
а **б** **в**

Рисунок 26 – Сравнительный анализ ИК-спектров образцов блок-сополимеров в области 3000–3600 см$^{-1}$: **а** – ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х0; **б** – ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х1; **в** – ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х2

Анализ области спектров 1600–1800 см$^{-1}$ более показателен по сравнению с областью 3000–3600 см$^{-1}$ (рисунок 27). Расположение полосы, отвечающей за колебания **C=O** группы, связанной водородной связью в жестких блоках, для образца ПУ-40Х0 наблюдается при 1715 см$^{-1}$, для ПУ-50Х0 – 1714 см$^{-1}$ и ПУ-60Х0 – при 1705 см$^{-1}$. Смещение полосы для ПУ-40Х0 и ПУ-50Х0 в область бóльших значений волновых чисел указывает на преобладание неупорядоченных связей **H–N···C=O** в их структуре по сравнению с образцом ПУ-60Х0 [208-210]. Полоса при 1729 см$^{-1}$, относящаяся к колебаниям свободной **C=O** группы [203-210], отчетливо прослеживается в спектре ПУ-40Х0; для образцов ПУ-50Х0 и ПУ-60Х0 в данной области наблюдается низкоинтенсивное плечо (рисунок 27а). Полученные результаты указывают на то, что в данных образцах по мере увеличения доли «жесткого» блока возрастает степень ассоциации и упорядоченности «жестких» блоков [211-213].

Для образцов на основе ДА-диола с фрагментом **Х1** в спектрах наблюдается смещение данной полосы в область меньших волновых чисел при переходе от образца ПУ-40Х1 к ПУ-60Х1 (рисунок 27 б): для образца ПУ-40Х1 полоса располагается при 1723 см$^{-1}$, для ПУ-50Х1 – при 1716 см$^{-1}$ и ПУ-60Х1 – при 1715 см$^{-1}$ [211–213]. Данный факт в совокупности с данными, представленными на рисунке 27б, указывает на наличие свободных **C=O** групп в об-

разце ПУ-40Х1 и связей **H**–**N**···**C**=**O** в неупорядоченных («аморфных») конформациях в структуре образцов полиуретанов ПУ-50Х1 и ПУ-60Х1, что может быть связано с влиянием заместителей в бензольном кольце (атомы Cl), препятствующих вращению и сближению «жестких» сегментов, что способствует улучшению смешиваемости фаз [213-215].



а **б** **в**

Рисунок 27 – Сравнительный анализ ИК-спектров образцов блок-сополимеров образцов блок-сополимеров в области спектров 1600–1800 см$^{-1}$: **а** – ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х0; **б** – ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х1; **в** – ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х2

В спектрах образцов ПУ-40Х2, ПУ-50Х2 и ПУ-60Х2 данная полоса расположена при 1717 см$^{-1}$, 1716 см$^{-1}$ и 1715 см$^{-1}$, соответственно (рисунок 27 в). Также для всех образцов наблюдаются плечи при ≈ 1730 см$^{-1}$ (колебания свободной **C**=**O** группы). Присутствие полос, указывающих на наличие свободных **N**–**H** групп и **N**–**H**···**O** связей (рисунок 27 в), присутствие свободных **C**=**O** групп и отсутствие значительной разницы в расположении полос, отвечающих связям **N**–**H**···**C**=**O**, может быть обусловлено отсутствием упорядоченности «жестких» блоков в структуре данных образцов [213-219]. Последнее, в свою

очередь может быть связано с взаимным отталкиванием полярных **–SO_2–** групп и наличием **N–H···O** связей «жёстких» блоков с сегментами «гибкой» фазы, препятствующих образованию агрегированной «жесткой» фазы [215-218].

Таким образом, микроструктурная организация материалов определяется как содержанием «жесткого» блока, так и структурными особенностями ДА-диолов. Повышение доли «жесткого» уретанового блока и отсутствие выраженных стерических затруднений в структуре ДА-диолов способствуют формированию упорядоченных доменов «жестких» блоков в структуре материалов.

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Доля «жесткого» блока и его состав в полиуретановых блок-сополимерах оказывает значительное влияние на их термические свойства, включая процессы стеклования, плавления и температурного разложения, а также на физико-механические свойства. В данном разделе приведены комплексные исследования физико-химических свойств стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров на основе разработанных ДА-диолов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы термические свойства полиуретановых блок-сополимеров, в частности определены температурные диапазоны протекания процессов стеклования блоков и реакции Дильса-Альдера. С целью определения деформационного поведения образцов при нагреве в условиях заданной нагрузки использован термомеханический анализ (ТМА). Приведены результаты испытаний на растяжение полиуретановых блок-сополимеров и определены адгезионные свойства лакокрасочных материалов (ЛКМ) на их основе. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведены исследования процесса термоиндуцированного восстановления поверхности образцов полиуретановых блок-сополимеров.

4.1. Динамические ДА-связи

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использован для определения температур прямой ($\mathbf{T_{ДА}}$) и обратной реакции Дильса-Альдера ($\mathbf{T_{р\text{-}ДА}}$) в ДА-диолах (рисунок 28). Сделан вывод о том, что $\mathbf{T_{ДА}}$ и $\mathbf{T_{р\text{-}ДА}}$ для ДА-диола с фрагментом **X0** составляет **67,0 и 132,0** °C, для **X1** – **70,0 и 123,0 °C**, а для **X2** – **75,0 и 117,4 °C**. ДСК-анализ также показал два эндотермических пика, соответствующих расщеплению ковалентных связей в эндо- и экзо-изомерах ДА-диолов с фрагментами **X0, X1, X2**. Пик для эндо-изомера обычно наблюдается при более низких значениях температур, чем у его экзо-аналога [200].

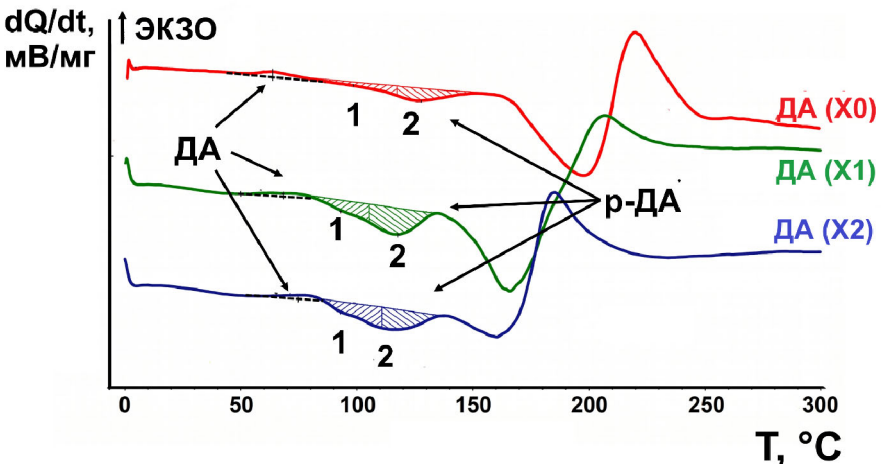


Рисунок 28 – Результаты ДСК-анализа ДА-диолов с фрагментами X0 (**ДА-X0**), X1 (**ДА-X1**) и X2 (**ДА-X2**): **1** – расщепление эндо-изомера; **2** – расщепление экзо-изомера

Далее тем же методом исследованы структурные особенности и подтверждено наличие обратимых ковалентных взаимодействий в образцах ПУ (рисунок 29, для примера представлены ДСК-кривые образцов на ДА-диоле **X0**). Так, на термограмме первого нагрева (рисунок 29б) заметны характеристические пики, которые можно отнести к диссоциации динамических ковалентных ДА-связей в образцах ПУ в процессе нагрева, что является результатом обратной реакции Дильса–Альдера (р-ДА) (рисунок 29а) [219, 220].

Энтальпия данного процесса $\Delta H_{р\text{-}ДА1}$ для образцов полиуретановых блок-сополимеров составляет **от 3,4 Дж/г до 13,0 Дж/г** (таблица 18) и зависит как от содержания «жестких» сегментов (ЖС), так и от природы ДА-диола.

На термограммах второго нагрева для всех образцов (рисунок 29 в) наблюдаются типичные для блок-сополимеров ступенчатые переходы. Первый переход расположен в низкотемпературной области **от (–41) °С до (–16) °С**, что соответствует температуре стеклования «гибкого» блока ($\mathbf{T_{g1}}$) [221, 222]. Второй пик, наблюдающийся только для образцов **серий 2** и **3**, расположен в области **от 24 °С до 44 °С**, что соответствует температуре стеклования «жестких» блоков ($\mathbf{T_{g2}}$) [196].

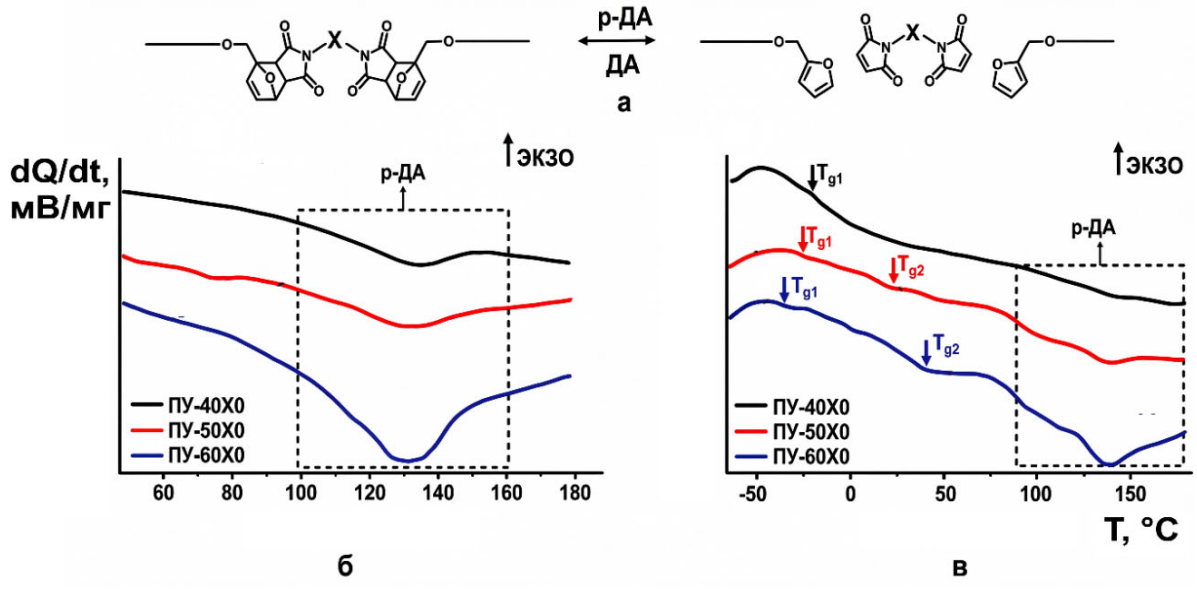


Рисунок 29 – Графическое изображение термообратимой реакции Дильса–Альдера **(а)**, ДСК-кривые первого **(б)** и второго **(в)** нагревов образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Таблица 18 – Энтальпия обратной реакции Дильса-Альдера (р-ДА)

Шифр образца	Содерж. ЖС, мас. %	ДА-диол с фрагментом X (рис. 20)	$\Delta H_{р\text{-}ДА1}$*, Дж/г	$\Delta H_{р\text{-}ДА2}$**, Дж/г
Серия 1				
ПУ-40Х0	40	Х0	5,0	1,0
ПУ-40Х1		Х1	5,0	1,4
ПУ-40Х2		Х2	3,4	0,1
Серия 2				
ПУ-50Х0	50	Х0	8,0	5,0
ПУ-50Х1		Х1	12,1	6,2
ПУ-50Х2		Х2	10,3	6,5
Серия 3				
ПУ-60Х0	60	Х0	13,0	11,0
ПУ-60Х1		Х1	8,0	5,0
ПУ-60Х2		Х2	9,0	6,1
*энтальпия обратной реакции Дильса-Альдера (первый нагрев) **энтальпия обратной реакции Дильса-Альдера (второй нагрев)				

Наличие только T_{g1} и сильное смещение ее величины в область от **(–19) °С до (–16) °С** (таблица 19) для образцов **серии 1** указывает на наличие в их структуре смешанной фазы с преобладанием «гибкой» составляющей, в которой распределены «жесткие» блоки. Причем, при переходе от образца ПУ-40Х0 к ПУ-40Х2 данное смещение усиливается, что может быть объяснено увеличением взаимодействия между «жесткими» и «гибкими» сегментами за счет образования водородных связей типа «жесткий-гибкий сегмент» **(N–H···O связи**), приводящего к уменьшению подвижности «гибких» сегментов [223, 224], что также подтверждено с помощью ИК-спектроскопии (Раздел 3.2).

Таблица 19 – Термические свойства полученных блок-сополимеров

Образец	T_{g1}, °С	T_{g2}, °С	$T_{ДА}^{*}$, °С	$-\Delta H_{ДА}^{**}$, Дж/г	$T_{р\text{-}ДА}^{***}$, °С
Серия 1					
ПУ-40Х0	–19	-	70	0,30	136
ПУ-40Х1	–17	-	70	0,70	136
ПУ-40Х2	–16	-	70	0,01	130
Серия 2					
ПУ-50Х0	–32	29	75	4,10	134
ПУ-50Х1	–30	28	70	3,50	131
ПУ-50Х2	–26	24	70	3,70	124
Серия 3					
ПУ-60Х0	–41	44	75	9,20	135
ПУ-60Х1	–32	41	75	3,80	132
ПУ-60Х2	–33	36	70	5,60	125

*температура, при которой ДА-реакция достигает максимальной скорости
**энтальпия ДА-реакции
***температура, при которой р-ДА-реакция достигает максимальной скорости

Две T_g для образцов **серии 2** и **3** обуславливается наличием в их структуре фазовой сегрегации, возрастающей по мере повышения содержания «жесткого» блока. Однако внутри серии наблюдалось снижение степени протекания данного процесса при переходе от образцов на ДА-диоле **X0** к образцам на основе ДА-диола **X2** (таблица 19, на что указывает уменьшение разницы между величинами T_{g1} и T_{g2} [225, 226].

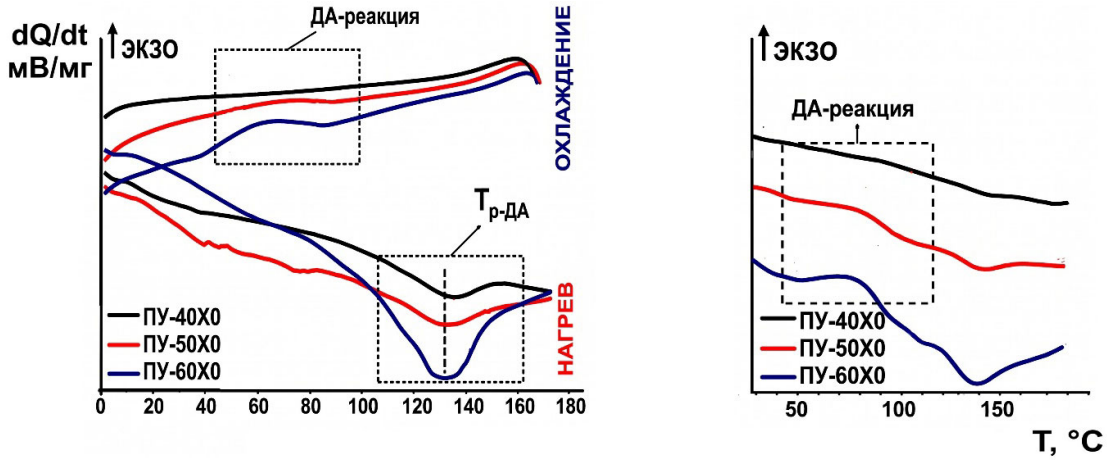
Полученные результаты можно объяснить возрастанием смешиваемости «жесткого» и «гибкого» блоков в связи с возникновением пространственных затруднений, вызванных наличием в ДА-диолах **X1** и **X2** заместителей в бензольном кольце, препятствующих сближению «жестких» сегментов и их благоприятной укладке в домены, что согласуется с данными, полученными с применением ИК-спектроскопии.

На ДСК-кривых второго нагрева в случае всех образцов также наблюдаются уширенные пики, площадь которых (энтальпия протекания р-ДА-реакции, $\Delta \mathbf{H_{р\text{-}ДА2}}$, таблица 18) соизмерима с аналогичной величиной, наблюдаемой на кривых первого нагрева (рисунок 29б). Появление двух подпиков в составе уширенного эндотермического эффекта указывает на ступенчатое расщепление эндо- и экзо-изомеров ДА-диола в составе макромолекул. Данный эффект прослеживается и на ДСК-кривых ДА-диолов **X0, X1, X2** (рисунок 28). Наличие данных эндотермических эффектов (рисунок 29в), предположительно, может быть обусловлено протеканием ДА-реакции в процессе охлаждения и последующего второго нагрева образца [227, 228].

Для подтверждения выдвинутой гипотезы были рассмотрены кривые первого нагрева и охлаждения (рисунок 30а), а также кривые второго нагрева в диапазоне **от 30 °С до 180 °С** (рисунок 30б).

Выяснено, что на кривых первого охлаждения и второго нагрева для всех образцов наблюдается экзотермический эффект в диапазоне **от 55 °С до 90 °С** (рисунок 30а,б, для примера представлены ДСК-кривые образцов на ДА-диоле **X0**), указывающий на взаимодействие свободных фурановых и *бис*- малеимидных фрагментов, что привело к появлению эндотермического эффекта

на кривых второго нагрева, который можно отнести к повторному протеканию р-ДА-реакции [229]. Более интенсивный экзотермический эффект наблюдается на кривых второго нагрева в диапазоне от 55 °С до 90 °С, что также можно отнести к протеканию процесса повторного взаимодействия свободных фурановых и *бис*-малеимидных фрагментов.



а **б**

Рисунок 30 – ДСК-кривые первого нагрева и охлаждения образцов (а) и кривые второго нагрева образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров (б)

Для определения влияния массового содержания «жесткого» блока и химической структуры используемых аддуктов на скорость и полноту восстановления ДА-связей были проанализированы полученные значения энтальпии ДА-реакции **($-\Delta H_{ДА}$)** (таблица 18). Так, для образов ПУ-40 наблюдаются малые значения $-\Delta H_{ДА}$, что связано с малым содержанием «жёсткой» фазы, обладающей параметром растворимости, схожим с образующимися *бис*-малеимидами (**X0, X1, X2**). Далее, для всех образцов прослеживается резкий рост значений $-\Delta H_{ДА}$ по мере увеличения доли «жесткого» блока, что особенно наглядно в случае образцов на основе ДА-диола **X0**. Для двух других серий образцов данный скачок наблюдается при переходе от образцов ПУ-40 к ПУ-50 и далее данный параметр меняется незначительно.

Наблюдаемые различия могут быть связаны с возникновением стерических ограничений, вызванных наличием в ДА-диолах с фрагментами **X1** и **X2** заместителей в бензольном кольце, препятствующих сближению «жестких» сегментов, что привело к возрастанию доли смешанной фазы в образцах на основе рассматриваемых ДА-диолов, и, как результат, к труднодоступности активных центров для протекания ДА-реакции, что согласуется с данными, полученными с применением ИК-спектроскопии.

Очевидно, что $-\Delta H_{ДА}$ суммарно не соответствуют энтальпиям р-ДА-реакции, рассчитанных в результате проведения второго нагрева (таблица 18). Данный факт может быть объяснен высокой (20 °С/мин) скоростью протекания процесса охлаждения и малым временем выдержки образцов при температуре протекания р-ДА-реакции ($T_{р\text{-}ДА}$), что затрудняет расщепление и повторное взаимодействие фурановых и *бис*-малеимидных групп [227].

Таким образом, определены температурные диапазоны протекания реакции Дильса-Альдера в полученных образцах полиуретановых блок-сополимеров. Температуры протекания прямой ($T_{ДА}$) и обратной ($T_{р\text{-}ДА}$) реакции Дильса-Альдера отличаются незначительно для образцов различных серий и составили **70-75 °С** и **124-136 °С**, соответственно. Анализ величин энтальпии протекания реакции Дильса-Альдера и температур стеклования «гибкого» (T_{g1}, **от (– 41) °С до (–19) °С**) и «жесткого» (T_{g2}, **от 24 °С до 44 °С**) блоков показал, что наиболее выраженная фазовая сегрегация, а также высокие скорость и полнота восстановления ковалентных связей характерны для образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с повышенным содержании «жесткого» уретанового блока и отсутствием стерических затруднений в ДА-диолах.

4.2. Термомеханические свойства стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

В данном разделе рассматриваются влияния структур ДА-диолов и особенностей фазовой организации полиуретанов на их термомеханические свойства. На основе полученных термомеханических кривых (рисунок 31-33) уста-

новлено, что исследуемые материалы обладают выраженной аморфной природой и характеризуются различным деформационным поведением, зависящим как от степени фазового разделения, так и от структуры ДА-диола. Данные особенности проявляются в изменении температуры стеклования (T_g) и положении значений температур, соответствующих 3, 10, 50 и 90 % деформации ($T_{3\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ и $T_{90\%}$, соответственно).

Образцы на основе ДА-диола с фрагментом Х0 демонстрируют согласованный одностадийный характер деформации (рисунок 31).

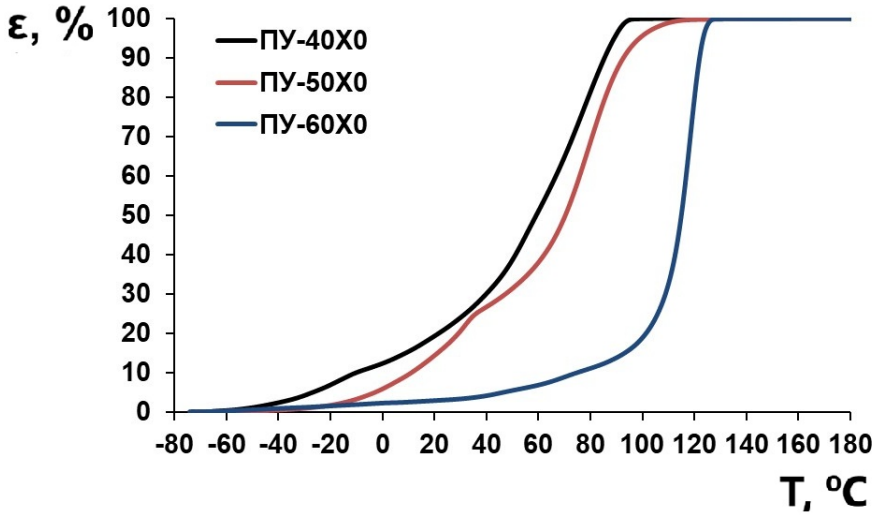


Рисунок 31 – Термомеханические кривые образцов ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х0

Наблюдалось смещение температур $T_{3\%}$ и $T_{10\%}$ в область высоких значений по мере повышения содержания «жесткого» блока. При этом $T_{50\%}$ и $T_{90\%}$ локализованы в узком интервале температур, что указывает на быстрый переход от частичной к полной деформации. Такое поведение материалов при переходе от образца ПУ-40Х0 к образцу ПУ-60Х0, вероятно, обусловлено возрастанием степени фазового разделения, сопровождающегося формированием упорядоченных «жестких» доменов, стабилизированных развитой системой однородных по прочности водородных связей. Резкая потеря формоустойчивости в области $T_{50\%}$–$T_{90\%}$ связана с протеканием обратной реакции Дильса-

Альдера (р-ДА), приводящей к одновременному разрыву обратимых связей и разрушению пространственной физической сетки.

Для образцов на ДА-диоле Х1 наблюдается плавный характер нарастания деформации с уменьшением значений $T_{3\%}$ и $T_{10\%}$ и увеличением температурного диапазона $T_{50\%}$–$T_{90\%}$ по сравнению с образцами на диоле Х0 (рисунок 32).

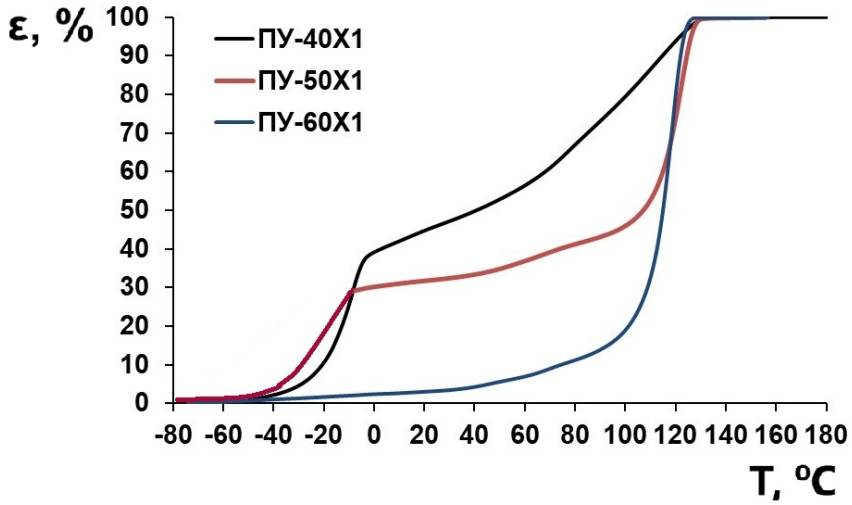


Рисунок 32 – Термомеханические кривые образцов ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х1

Данные результаты указывают на более раннюю активацию сегментальной подвижности в структуре материалов и наличия частичной смешанной фазы, характеризующейся формированием водородных связей различной прочности.

Полиуретановые материалы на ДА-диоле с фрагментом Х2 (рисунок 33) характеризовались значительным интервалом между значениями $T_{10\%}$ и $T_{50\%}$, что может быть обусловлено протеканием промежуточной стадии разрушения менее прочных водородных связей. При дальнейшем повышении температуры в диапазоне $T_{50\%}$–$T_{90\%}$ реализовывался процесс, связанный с интенсивным протеканием р-ДА-реакции и разрывом более прочных водородных связей в доменах «жестких» блоков. Полученные результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии и ДСК-анализа и указывают на выраженный многостадий-

ный характер деформации образцов, обусловленный наличием как слабо, так и сильно упорядоченных областей.

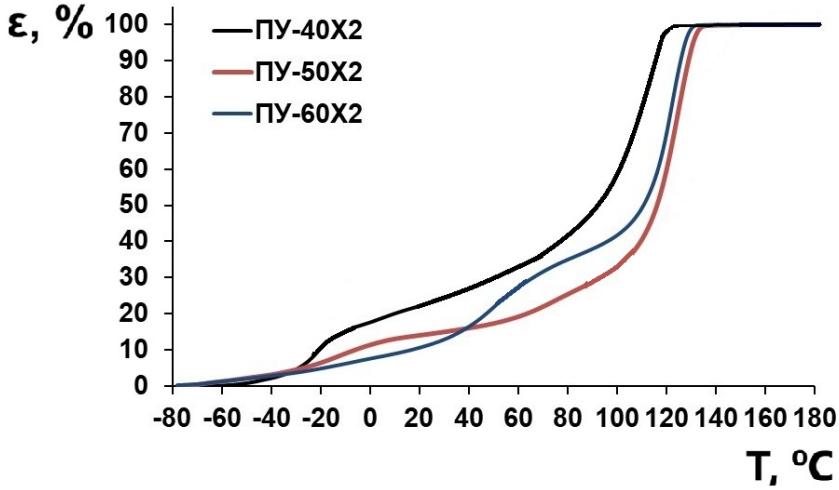


Рисунок 33 – Термомеханические кривые образцов ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х2

Для подтверждения предположений о микроструктурных особенностях полученных материалов проведен анализ фазовых переходов по термомеханическим кривым. Так в **серии 1** (40 мас. % «жесткого» блока) регистрируется единственная температура стеклования гибкой фазы $\mathbf{T_{g1}}$ (**–16, – 9 и –8 °С** для ПУ-40Х0, ПУ-40Х1 и ПУ-40Х2 соотвественно), что указывает на гомогенность структуры и отсутствие микрофазовой сегрегации. Увеличение доли «жесткого» блока до 50 мас. % (**серия 2**) приводит к отчетливому фазовому разделению, сопровождающемуся проявлением двух температур стеклования: $\mathbf{T_{g1}}$ «гибкой» фазы **(–32, – 33 и –13 °**С для ПУ-50Х0, ПУ-50Х1 и ПУ-50Х2 соответственно) и $\mathbf{T_{g2}}$ доменов «жестких» блоков (**31, 35 и 44 °С** для ПУ-50Х0, ПУ-50Х1 и ПУ-50Х2, соответственно).

Для образцов **серии 3** (60 мас. % «жесткого» блока) стеклование «гибкого» сегмента на термомеханических кривых не фиксируется, а наблюдается только один высокотемпературный переход T_{g2}, отвечающий размягчению «жесткой» фазы: **75 °С** для ПУ-60Х0, **73 °С** для ПУ-60Х1 и **51 °С** для ПУ-60Х2. Наличие только одной температуры стеклования, вероятно, обусловлено

развитием процесса инверсии фаз с образованием непрерывной «жесткой» фазы, ограничивающей сегментальную подвижность «гибких» блоков и препятствующей развитию макроскопической деформации в области низких температур. Полученные данные представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Температуры стеклования и деформационные характеристики стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Образец	T_{g1}, ºС	T_{g2}, ºС	$T_{3\%}$, ºС	$T_{10\%}$, ºС	$T_{50\%}$, ºС	$T_{90\%}$, ºС
Серия 1						
ПУ-40Х0	**–**16	–	**–**30	–10	60	85
ПУ-40Х1	**–**9	–	**–**35	–20	70	110
ПУ-40Х2	**–**8	–	**–**40	–20	100	110
Серия 2						
ПУ-50Х0	–32	31	–10	10	80	100
ПУ-50Х1	–33	35	–60	60	100	120
ПУ-50Х2	–13	44	–20	0	105	120
Серия 3						
ПУ-60Х0	–	75	20	80	110	120
ПУ-60Х1	–	73	15	70	110	120
ПУ-60Х2	–	51	–30	20	110	120

Таким образом, установлено, что увеличение доли «жесткого» блока (40-60 мас. %) и переход от образцов на ДА-диоле Х0 к Х2 сопровождается усложнением фазовой структуры материалов (переходом от гомогенной к инверсии фаз) с формированием сети физических связей с многоуровневой прочностью, в совокупности определяющих характер их деформационного поведения и потенциально влияющих на эффективность процесса самовосстановления, что будет дополнительно исследовано в следующих разделах.

4.3. Механические свойства стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

4.3.1. Связь микроструктуры и механических свойств стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Для определения влияния химической природы ДА-диолов и микроструктурных особенностей ПУ на их основе на механические свойства материалов выполнены измерения модуля упругости, прочности и относительного удлинения при растяжении образцов полиуретановых блок-сополимеров. На рисунке 34 для примера представлены типичные диаграммы нагрузки для неповрежденных образцов полиуретановых блок-сополимеров на основе ДА-диола с фрагментом **X0**.

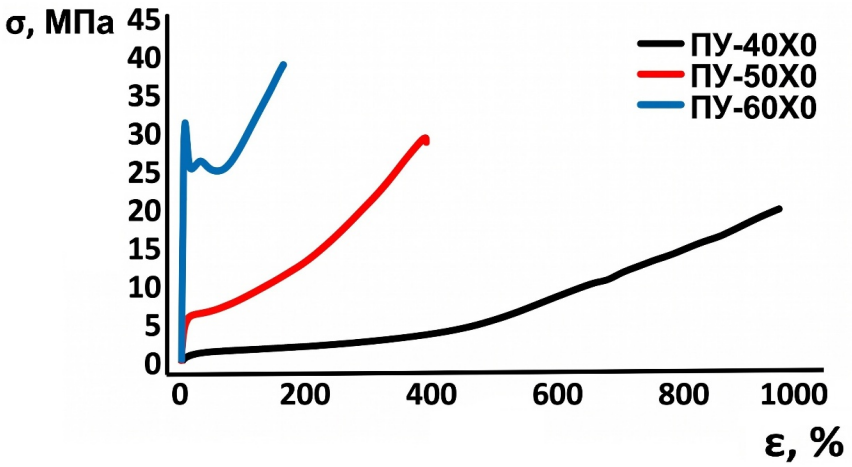


Рисунок 34 – Типичные диаграммы «напряжение-деформация» для исходных образцов полиуретановых блок-сополимеров

При переходе от образцов **серии 1** к образцам **серии 3** наблюдается скачкообразное увеличение модуля Юнга и предела прочности при разрыве, и резкое уменьшение значений относительного удлинения при разрыве. Так, модуль Юнга для них составляет **от 20 МПа до 1465 МПа**, предел прочности при разрыве – **от 20 МПа до 38 МПа**, а относительное удлинение при разрыве – **от 166 % до 1037 %.** Механические свойства исходных образцов представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Модуль Юнга, предел прочности при разрыве и относительное удлинение при разрыве исходных образцов полиуретановых блок-сополимеров

Образец	Модуль Юнга	Предел прочности при разрыве	Относительное удлинение при разрыве
	$E_{исх}$ (МПа)	$\sigma_{исх}$ (МПа)	$\varepsilon_{исх}$ (%)
Серия 1			
ПУ-40Х0	22±1	21±3	1013±5
ПУ-40Х1	20±2	20±2	1037±10
ПУ-40Х2	30±2	20±2	928±11
Серия 2			
ПУ-50Х0	232±54	30±1	539±11
ПУ-50Х1	557±50	29±2	523±6
ПУ-50Х2	413±40	28±7	538±10
Серия 3			
ПУ-60Х0	1465±57	38±1	168±16
ПУ-60Х1	1270±91	33±2	166±24
ПУ-60Х2	1124±62	33±4	173±25

Очевидные различия в механическом поведении обусловлены образованием различного вида микростур в полученных блок-сополимерах. Стремительное повышение модуля Юнга и предела прочности при разрыве по мере перехода от образцов **серии 1** к образцам **серии 3** связано с возрастанием доли водородносвязанных «жестких» блоков, играющих роль физических «сшивок», и уменьшением доли смешанной фазы. Последняя содержит водородные связи между «жесткими» и «гибкими» сегментами, обладающие меньшей прочностью по сравнению со связями по типу «жесткий-жесткий» сегмент [227, 228]. Данный факт был подтвержден в результате проведения термомеханического анализа. Так, увеличение содержания «жесткого» блока от 40 мас. % до 60 мас. % приводит к переходу от гомогенной эластичной систе-

мы с единственной низкотепературной T_{g1} через микрофазово-сегрегированное состояние (характеризующееся наличием двух температур стеклования: T_{g1} и T_{g2}) к непрерывной застеклованной матрице «жесткой» фазы с одной высокотемпературной T_{g2}. Это обусловливает закономерный переход материалов от высокоэластического состояния с низкой прочностью к жесткому каркасу с максимальным модулем Юнга и пределом прочности, но сниженной предельной деформируемостью.

Интересно, что наиболее заметное повышение предела прочности при разрыве заметно для образцов на ДА-диоле с фрагментом **X0**. Это обусловлено снижением доли смешанной фазы и отсутствием пространственных затруднений для благоприятного сближения и плотной упаковке жестких блоков, что благоприятствует формированию прочных водородных связей между ними.

Стремительное снижение значений относительного удлинения при разрыве при переходе от образцов **серии 1** к образцам **серии 3** является результатом протекания процесса инверсии фаз с формированием «жесткого» каркаса, ограничивающего подвижность «гибких» сегментов и снижением способности материала к деформации перед разрушением.

Также для всех образцов наблюдается явление деформационного упрочнения, вызванного постепенной ориентацией «жестких» блоков вдоль оси приложенной нагрузки и первоначальным разрывом межмолекулярных водородных связей и только потом самих полимерных цепей, что препятствовало стремительному развитию пластической деформации в материале [168, 224].

Таким образом, увеличение содержания «жесткого» блока приводит к закономерному повышению модуля Юнга и предела прочности при разрыве за счет формирования областей с упорядоченными водородносвязанными «жесткими» блоками, обеспечивающими эффективное распределение нагрузки в материале. Снижение деформируемости при этом связано с ограничением подвижности «гибких» сегментов в условиях жесткой физической сетки свя-

зей, препятствующей проявлению высокоэластической деформации перед разрушением материала.

4.3.2. Эффективность восстановления механических свойств полученных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

На основе ДСК-анализа определены температурно-временные режимы проведения процесса термоиндуцированного восстановления. Образцы для «залечивания» испытаны на растяжение после нанесения дефекта и последующей термообработки в тех же условиях, что и контрольные образцы.

На рисунке 35 для примера представлены типичные диаграммы нагрузки для «залеченных» образцов полиуретановых блок-сополимеров на основе ДА-диола с фрагментом **X0**

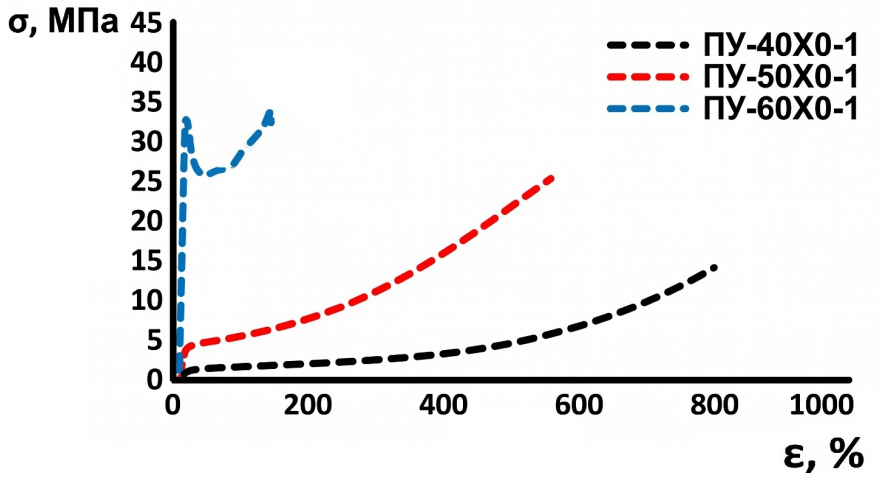


Рисунок 35 – Типичные диаграммы «напряжение-деформация» для «залеченных» образцов полиуретановых блок-сополимеров

Наблюдаемая для исходных образцов тенденция в увеличении упруго-прочностных свойств при переходе от образцов **серии 1** к образцам **серии 3** сохранилась и для «залеченных» образцов. Так, модуль Юнга для них составляет **от 17 МПа до 1323 МПа**, предел прочности при разрыве – **от 13 МПа до 44 МПа**, а относительное удлинение при разрыве – **от 132 % до 921 %** (таблица 22).

Для определения влияния структурных особенностей полученных образцов на способность к самовосстановлению проанализированы коэффици-

енты восстановления предела прочности и предельной деформации при разрыве, так как значения данного параметра для модуля Юнга практически не отличаются для всех серий образцов (**η_E = 80-90 %**).

Таблица 22 – Модуль Юнга, предел прочности при разрыве и относительное удлинение при разрыве «залеченных» образцов полиуретановых блок-сополимеров

Образец	Модуль Юнга		Предел прочности при разрыве		Относительное удлинение при разрыве	
	$E_{зал}$ (МПа)	η_E (%)	$\sigma_{зал}$ (МПа)	η_σ (%)	$\varepsilon_{зал}$ (%)	η_ε (%)
Серия 1						
ПУ-40Х0	19±2	86	13±2	62	851±18	84
ПУ-40Х1	17±2	85	16±2	80	921±9	89
ПУ-40Х2	24±1	80	15±2	77	825±10	88
Серия 2						
ПУ-50Х0	181±32	82	25±2	83	492±15	91
ПУ-50Х1	445±29	80	25±5	86	504±13	92
ПУ-50Х2	340±27	83	23±7	81	502±18	94
Серия 3						
ПУ-60Х0	1323±16	90	44±2	127	143±29	76
ПУ-60Х1	1094±62	87	32±3	97	132±25	78
ПУ-60Х2	954±32	85	31±3	92	137±27	79

Для образцов на основе ДА-диола с фрагментом **Х0** при переходе от ПУ-40Х0 к ПУ-60Х0 наблюдается резкое возрастание значения коэффициента восстановления предела прочности при разрыве (η_σ): **62, 83** и **127 %** для ПУ-40Х0, ПУ-50Х0 и ПУ-60Х0, соответственно (рисунок 36).

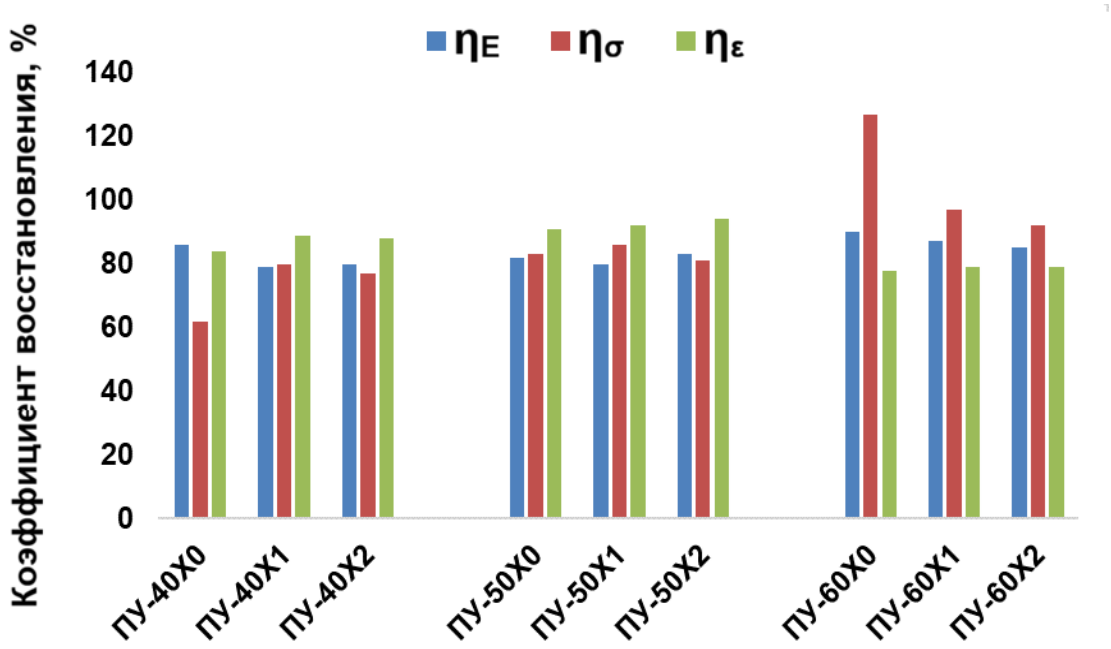


Рисунок 36 – Результаты определения коэффициента эффективности восстановления механических свойств образцов самовосстанавливающихся полиуретановых блок-сополимеров

Для двух других серий образцов повышение η_σ является более плавным. Для образцов на ДА-диоле с фрагментом **X1** данная величина составляет **80, 86 и 97 %** для ПУ-40Х1, ПУ-50Х1 и ПУ-60Х1, соответственно. Более низкие значения коэффициента самовосстановления наблюдаются для образцов ПУ-40Х2, ПУ-50Х2 и ПУ-60Х2: **77, 81 и 92 %** (рисунок 36).

Значение η_σ для ПУ-40Х0 является наименьшим среди образцов с аналогичным содержанием «жесткого» блока, что, очевидно, связано с низкой степенью конверсии прямой реакции Дильса-Альдера [229]. Напротив, образец ПУ-60Х0 демонстрирует значительное упрочнение после проведения процесса термоиндуцированного восстановления (η_σ = **127 %**). Данный факт может быть связан с увеличением степени ассоциации и упорядоченности «жестких» блоков после термообработки.

Как видно из результатов физико-механического анализа, образцы на основе аддуктов с фрагментами **X1** и **X2** демонстрируют достаточно высокую

эффективность восстановления предела прочности при разрыве, однако отсутствие значительной разницы между значениями данной величины для образцов с различным содержанием «жесткого» блока связано с преобладанием смешанной фазы в их структуре, приводящей к возникновению пространственных затруднений для взаимодействия активных групп.

Однако в случае коэффициента восстановления предельной деформации η_ε для всех образцов ПУ характерна общая тенденция к снижению данной величины при переходе к образцам **серии 3** (η_ε **= 76-79 %**).

Таким образом, установлено, что формирование упорядоченных доменов водородносвязанных «жестких» блоков, сопровождающееся повышением жесткости материала, приводит к возрастанию эффективности восстановления модуля Юнга (η_E **= 80-90 %**) и предела прочности при разрыве (η_σ **= 62-127 %**) при одновременном снижении деформируемости материалов (η_ε **= 76-94 %**).

Полученные результаты указывают на ключевую роль степени фазового разделения, плотности физической сетки и природы ДА-диола на способность материалов к эффективному самовосстановлению, что будет детально исследовано и подтверждено в следующем разделе.

4.4. Микроскопическое исследование процесса термоиндуцированного восстановления

Самовосстанавливающиеся свойства полученных материалов также оценивали с помощью изучения дефектов на поверхности образцов посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 37 представлены микрофотографии образцов пленок ПУ-40Х0, ПУ-50Х0 и ПУ-60Х0.

Как видно, образцы блок-сополимеров показывают способность к «залечиванию» царапин после нагревания, однако только для образца ПУ-60Х0 фиксируется почти полное исчезновение дефекта в то время, как образцы ПУ-40Х0 и ПУ-50Х0 показывают различную степень восстановления.

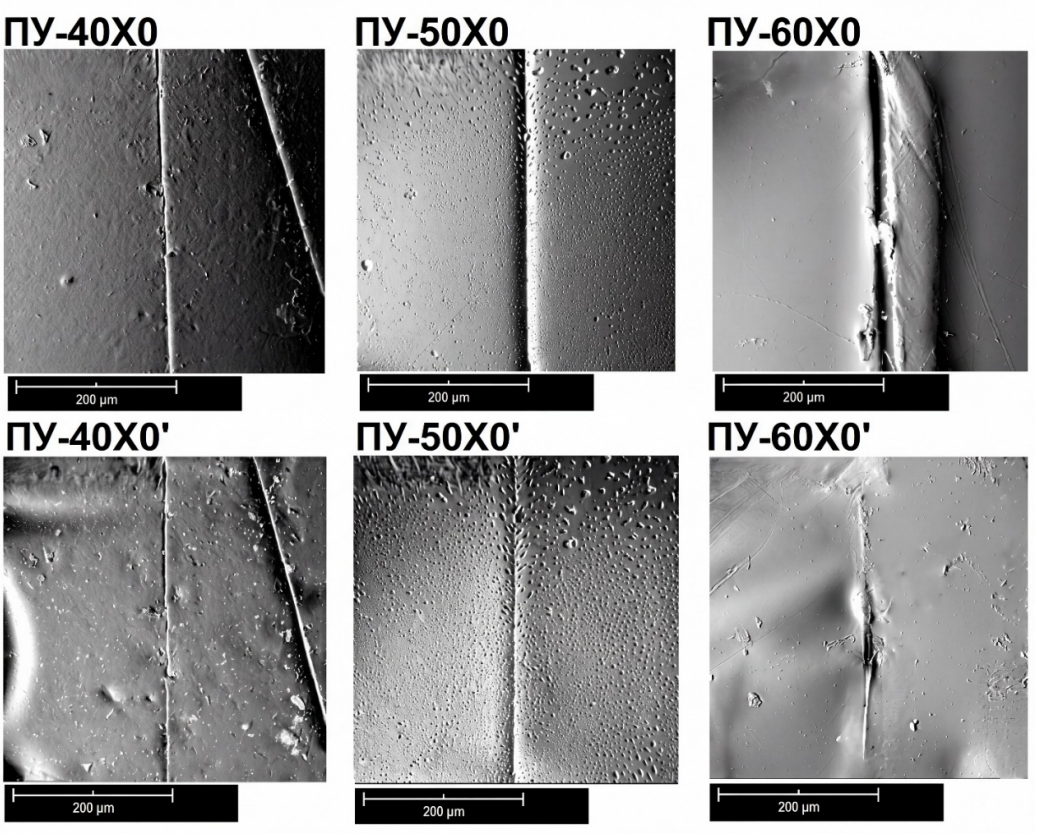


Рисунок 37 – Микрофотографии образцов полиуретановых пленок на основе ДА-диола с фрагментом **Х0** до и после проведения процесса термоиндуцированного восстановления

Полученные результаты для образца ПУ-60Х0 могут быть объяснены тем, что высокое содержание «жестких» блоков в материале помогает достичь концентрации активных групп в одной фазе, а формирующиеся водородные связи значительно способствуют увеличению скорости закрытия дефекта за счет благоприятной ориентации реакционных групп, находящихся поблизости [230].

На рисунках 38 и 39 представлены микрофотографии образцов полиуретановых пленок на основе ДА-диолов **Х1** и **Х2**, соответственно. Очевидно, что тенденция в уменьшении размеров дефекта по мере увеличения доли «жесткого» блока сохраняется и для данных образцов.

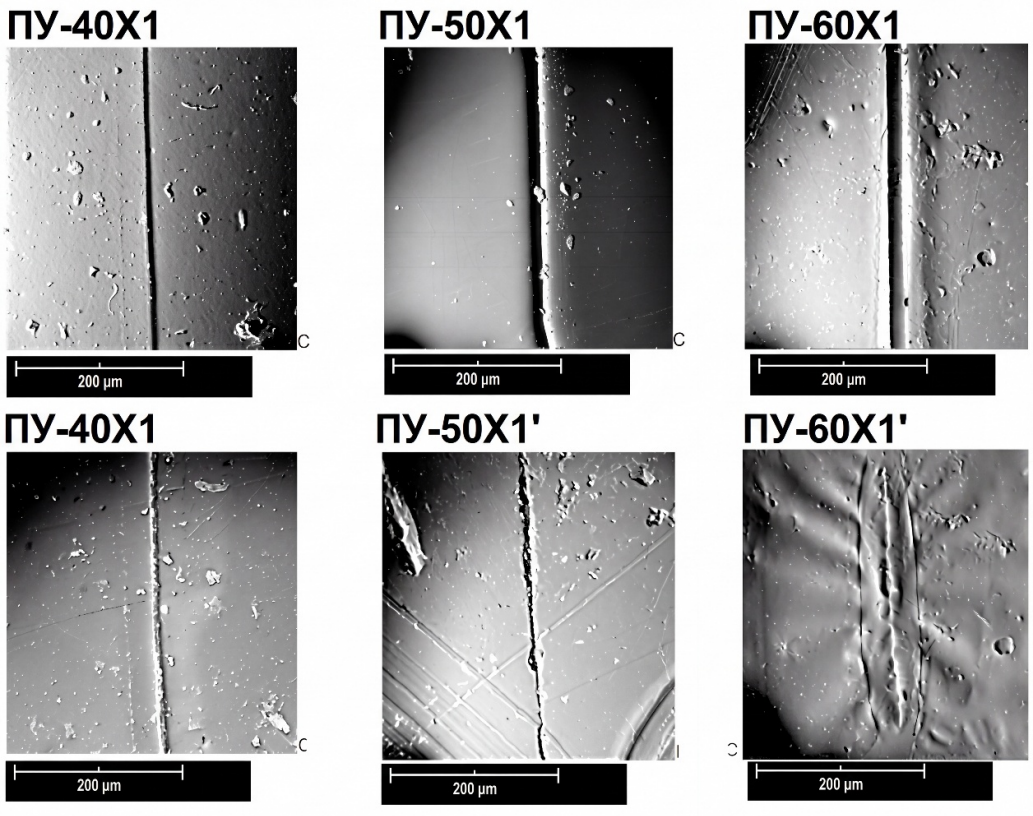


Рисунок 38 – Микрофотографии образцов полиуретановых пленок на основе ДА-диола с фрагментом **X1** до и после проведения процесса термоиндуцированного восстановления

Однако, в случае образца ПУ-60Х1 заметно коробление поверхности пленки, а для ПУ-60Х2 – неполное закрытие дефекта, что в обоих случаях может быть связано с переходом части «жестких» блоков в эластичную матрицу с итоговым образованием смешанной фазы, что снижало общую сегментальную подвижность. Полученные данные также хорошо коррелируют с полученными ранее результатами.

Тем не менее, выбранный режим термообработки представляет собой значительные трудности для практической реализации, что обуславливает необходимость разработки более доступного и эффективного алгоритма, способствующего ускоренному восстановлению структуры материала. Этот режим должен основываться на принципе контролируемого обратимого расщепления

связей посредством кратковременного нагрева с последующим их восстановлением в условиях комнатной температуры.

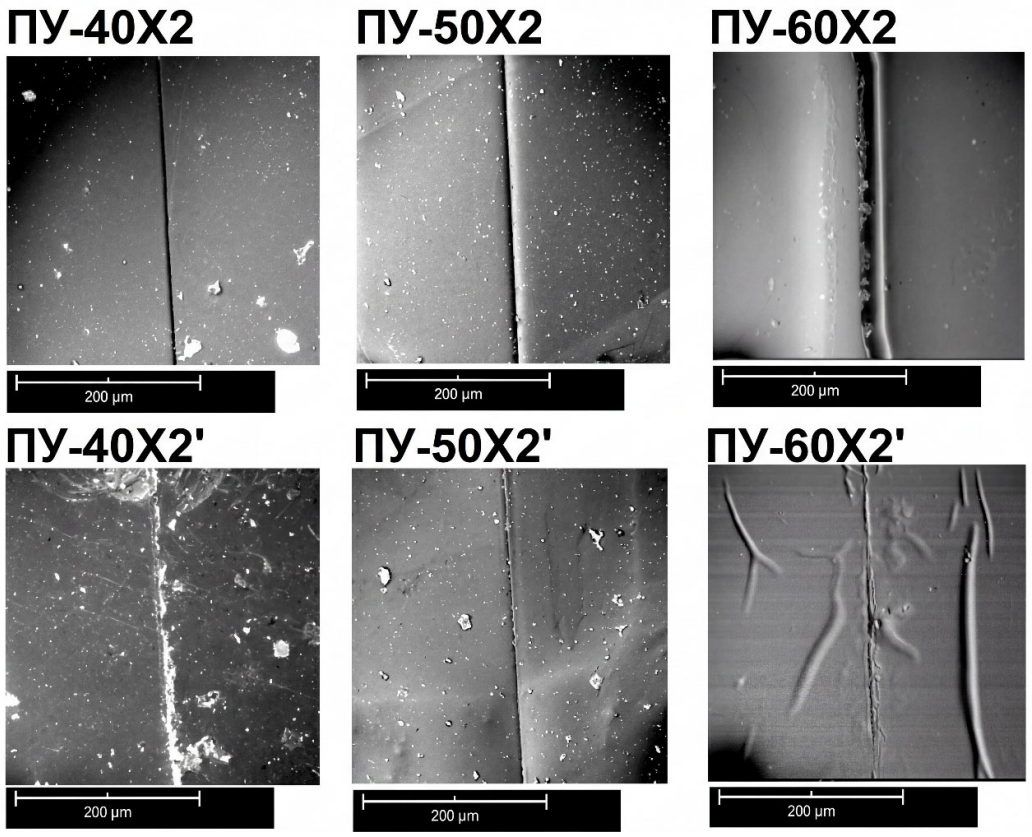


Рисунок 39 – Микрофотографии образцов полиуретановых пленок на основе ДА-диола **Х2** до и после проведения процесса термоиндуцированного восстановления

Для определения оптимального температурного режима в качестве модельного образца выбран полиуретан состава ПУ-60Х0, продемонстрировавший высокую эффективность в процессе «залечивания» дефектов. На основании данных, полученных в Разделе 4.1, установлено, что пиковая скорость обратной реакции Дильса-Альдера для указанного образца достигается при температуре 135 ℃. В связи с этим, принято решение о проведении тестового процесса «залечивания» разработанного блок-сополимера по следующему режиму: термостатирование в течение 30 минут при температуре 135 ℃ с последующей выдержкой на протяжении 24 часов при температуре (23±2) ℃. В ка-

честве контрольного образца использован традиционный полиуретановый блок-сополимер с содержанием «жесткого» блока 60 мас. % (ПУ-60).

Результаты, полученные в ходе эксперимента, наглядно представлены на рисунке 40.

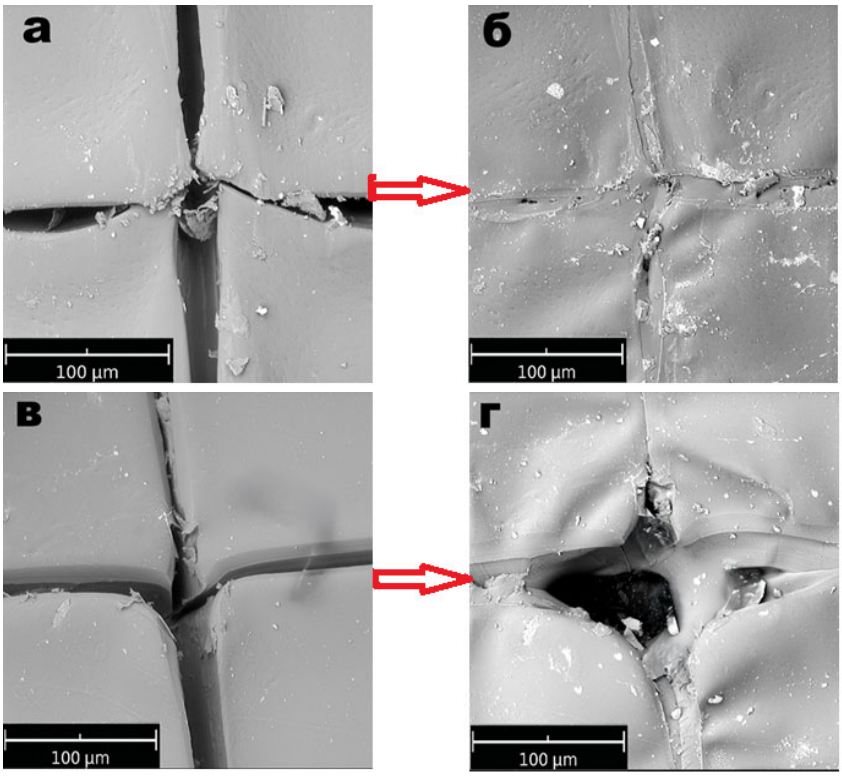


Рисунок 40 – Образцы полиуретановых пленок с нанесенным дефектом до и после термообработки: ПУ-60Х0 (**а, б**) и ПУ-60 (**в, г**)

Анализ микрофотографий свидетельствует о том, что образец ПУ-60Х0 демонстрирует выраженную способность к затягиванию дефектов без существенной деформации, такой как коробление или усадка, при использовании предложенного режима термообработки. Для контрольного образца (ПУ-60) наблюдается сохранение дефекта.

Таким образом, способность к затягиванию дефектов в результате термообработки коррелирует с долей упорядоченных водородносвязанных «жестких» блоков в материале, обеспечивающих оптимальную пространственную доступность функциональных групп, необходимую для эффективной реализации механизма восстановления повреждений. Эффективность предолженного

режима термоиндуцированного восстановления в «полевых» условиях (30 минут при 135 ℃ и 24 часа при температуре (23±2) ℃) указывает на возможность практического применения данного материала, что дополнительно подтверждено в следующем разделе.

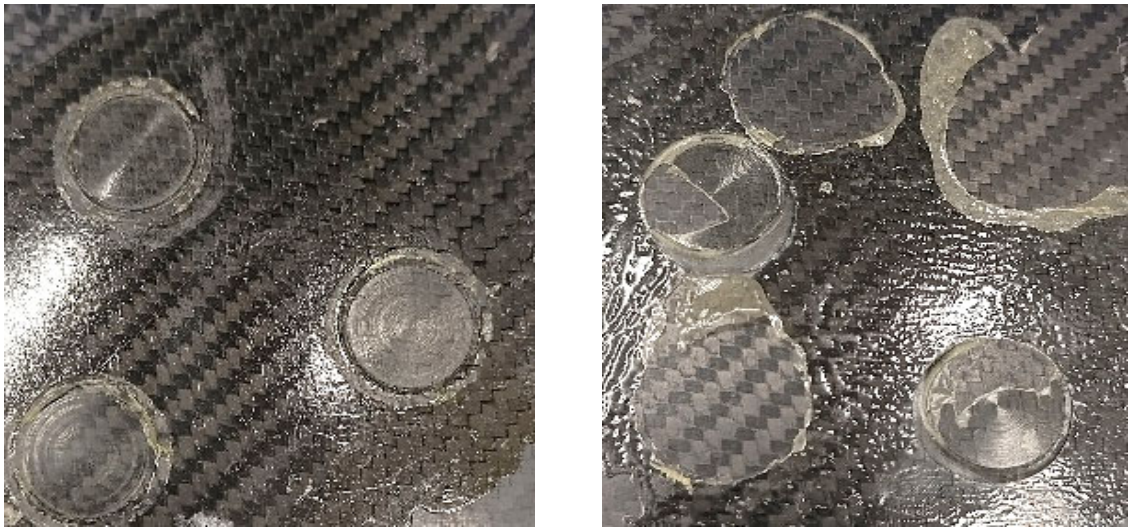
4.5. Адгезионные свойства ЛКМ, полученных на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Определение адгезии полимерных связующих является критически важным этапом в процессе разработки новых материалов, поскольку данная характеристика определяет потенциальные области применения этих связующих. Также адгезионные свойства напрямую обусловливают механическую прочность и долговечность конечного продукта: высокая адгезия обеспечивает эффективную передачу нагрузки между компонентами материала, что ведет к улучшению его устойчивости к различным видам деформации и разрушения.

Для выявления взаимосвязи между структурой разработанных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров и их адгезионными свойствами, проведено исследование адгезионного взаимодействия данных материалов с различными подложками. В качестве подложек были выбраны пластины из стали (Ст 3), а также эпоксиуретанового углепластика (УП) и стеклопластика (СП).

Анализ данных, представленных в таблице 23, указывает на то, что химическое строение использованных ДА-удлинителей цепи не оказывает существенного влияния на характеристики адгезионного взаимодействия.

Вместе с тем, прослеживается четкая зависимость адгезии от массовой доли «жесткого» блока в составе полиуретана. Для образцов **серии 1** наблюдалось разрушение только в клеевом слое (рисунок 41а), что позволяет предположить о величине адгезионной прочности, превышающей 6 МПа. Для двух других серий наблюдался смешанный, адгезионно-когезионный характер разрушения (рисунок 41б) и снижение величины адгезионного взаимодействия при переходе от **серии 2** к **серии 3**.



а **б**

Рисунок 41 – Характер разрушения, наблюдаемый для образцов **серии 1** (**а**) и **серий 2 и 3** (**б**)

Таблица 23 – Величины адгезионного взаимодействия материалов на основе полученных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с различными субстратами

Величина адгезионного взаимодействия, МПа									
	Серия 1			**Серия 2**			**Серия 3**		
	ПУ-40Х0	**ПУ-40Х1**	**ПУ-40Х2**	**ПУ-50Х0**	**ПУ-50Х1**	**ПУ-50Х2**	**ПУ-60Х0**	**ПУ-60Х1**	**ПУ-60Х2**
СТ 3*	> 6			5,0±0,1	5,0±0,2	5,0±0,2	3,0±0,2	3,0±0,2	3,0±0,3
УП**				6,0±0,3	6,0±0,1	6,0±0,3	4,0±0,1	4,0±0,2	4,0±0,4
СП***				5,0±0,5	5,0±0,1	5,0±0,3	5,0±0,2	5,0±0,1	5,0±0,1

*Сталь

**Углепластик

***Стеклопластик

В частности, при исследовании адгезии к стальной подложке, отмечено снижение адгезионной прочности почти вдвое (от 5 до 3 МПа); для подложки из углепластика в 1,5 раза (от 6 до 4 МПа) и почти идентичные значения для подложки из стеклопластика (≈ 5 МПа), соответственно.

Таким образом, снижение адгезионной прочности ЛКМ на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров наблюдающееся при увеличении содержания «жесткого» блока обусловлено резким сокращением числа свободных уретановых групп, способствующих сцеплению материала с подложкой, усилением когезионного взаимодействия внутри структуры материала и увеличением шероховатости поверхности, препятствующей установлению тесного контакта материала с субстратом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в диссертации комплексных исследований разработаны новые низкомолекулярные ДА-диолы и синтезированы стимул-чувствительные полиуретановые блок-сополимеры с варьируемым содержанием «жесткого» блока на их основе, установлены закономерности взаимосвязи между структурными особенностями материалов и их термическими, физико-механическими, самовосстанавливающимися и адгезионными свойствами. Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие **выводы:**

1. Разработана лабораторная методика синтеза ранее не описанных низкомолекулярных ДА-диолов на основе 4,4′-(3,3′-дихлордифенилметан)бис-малеимида, 4,4′-(дифенилсульфон)бис-малеимида и фурфурилового спирта. На их основе, а также с использованием известного из литературы ДА-диола синтезированы новые самовосстанавливающиеся полиуретановые блок-сополимеры с содержанием «жесткого» блока 40, 50 и 60 мас. %.

2. Исследованы различия в микроструктурных особенностях стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров. Установлено, что повышение доли «жесткого» уретанового блока и отсутствие выраженных стерических затруднений в структуре ДА-диолов способствуют усилению ассоциации «жестких» блоков и формированию упорядоченных доменов в структуре материалов. Наличие заместителей и объемных полярных групп в структуре ДА-диолов препятствует протеканию процессов фазовой сегрегации.

3. Установлены температурные диапазоны, определяющие ход обратимых процессов разрушения ($\mathbf{T_{р\text{-}ДА}}$) **(124-136 °С)** и образования ($\mathbf{T_{ДА}}$) **(70-75 °С)** ковалентных связей в соответствии с механизмом реакции Дильса– Альдера. Формирование выраженной микрофазовой структуры подтверждается наличием температур стеклования «гибких» (**от (–41) °С до (– 19) °С**) и «жестких» (**от 24 °С до 44 °С**) сегментов. Показано, что высокая степень фазовой сегрегации за счет повышенной доли «жестких» уретановых блоков (образец ПУ-

60X0) в сочетании с отсутствием стерических затруднений в структуре ДА-диола обеспечивает максимальные скорость и полноту восстановления ковалентных связей.

4. Выявлены закономерности влияния химической структуры ДА-диола и соотношения сегментов на фазовую морфологию и термомеханическое поведение сегментированных полиуретанов. Установлено, что рост доли «жесткого» блока определяет повышение температуры начала интенсивной деформации и переход от гомогенной структуры при 40 мас. % (T_{g1} **от (–16) °С до (–8) °С**) к микрофазовому разделению при 50 мас. % (**T_{g1} от (– 33) °С до (– 13) °С**; **T_{g2} от 31 °С до 44 °С**). При 60 мас. % реализуется инверсия фаз с формированием непрерывного «жесткого» каркаса, ограничивающего макроскопическую деформацию, при этом на термомеханических кривых фиксируется единственная температура стеклования (**T_{g2} = 51-75 °С**). Замена ДА-диола с фрагментом X0 на X2 изменяет характер деформации с одностадийного на многостадийный вследствии появления микрофаз различной степени упорядоченности.

5. Показано, что увеличение доли «жесткого» блока с 40 до 60 мас. % закономерно повышает модуль Юнга **(с 20 МПа до 1465 МПа)** и предел прочности при разрыве **(с 20 МПа до 38 МПа)** при снижении относительного удлинения (**с 1037 % до 166 %**). Впервые установлено, что высокая степень сегрегации блоков непосредственно коррелирует с более интенсивным восстановлением ДА-связей. Так эффективность восстановления упруго-прочностных свойств материалов составила: модуля Юнга (**η_E = 79-90 %),** предела прочности при разрыве (**η_σ = 62-127 %**) и предельной деформации (**η_ε = 76-94 %**).

6. Экспериментально подтверждена способность материалов к контролируемому восстановлению первоначальной геометрической формы после повреждений. Выявлено, что способность к затягиванию дефектов в результате термообработки коррелирует с массовой долей «жесткого» блока и химической природой ДА-диола. Содержание областей с водородносвязанными «же-

сткими» блоками в материалах обеспечивает максимальное восстановление дефектов. Предложенный режим термоиндуцированного восстановления в «полевых» условиях (30 минут при 135 °С и 24 часа при температуре (23±2) °С) подтвердил свою эффективность, что открывает возможности практического применения данного материала.

7. Установлено, что адгезионная прочность ЛКМ на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров зависит главным образом только от содержания «жесткого» блока и снижается по мере возрастания данного параметра. Максимальной адгезией обладают образцы **ПУ-40 (> 6 МПа**), продемонстрировавшие разрушение только в клеевом слое. Напротив, образцы **ПУ-60** демонстрируют минимальные показатели адгезионного взаимодействия, особенно в случае подложки из стали **(≈ 3 МПа**).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han, R. Dysferlin and muscle membrane repair / R. Han, K.P. Campbell // Current opinion in cell biology. – 2007. – V. 19. – № 4. – P. 409-416.

2. Blaiszik, B.J. Self-healing polymers and composites / B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White // Annual review of materials research. – 2010. – V. 40. – № 1. – P. 179-211.

3. Liang, H. Self-healing control: Review, framework, and prospect / H. Liang, X. Yin // IEEE Access. – 2023. – V. 11. – P. 79495-79512.

4. Wool, R.P. Self-healing materials: a review // Soft matter. – 2008. – V. 4. – № 3. – P. 400-418.

5. Wang, S. Self-healing polymers / S. Wang, M.W. Urban // Nature Reviews Materials. – 2020. – V. 5. – № 8. – P. 562-583.

6. Yang, Y. Leaf-inspired self-healing polymers / Y. Yang, D. Davydovich, C.C. Hornat, X. Liu, M.W. Urban // Chem. – 2018. – V. 4. – № 8. – P. 1928-1936.

7. Chen, Y. Multiphase design of autonomic self-healign thermoplastic elastomers / Y. Chen // Nat. Chem. – 2012. – V. 4. – P. 667-472.

8. Tolvanen, J. Ultraelastic and High-Conductivity Multiphase Conductor with Universally Autonomous Self-Healing / J. Tolvanen, M. Nelo, H. Alasmäki, T. Siponkoski, P. Mäkelä, T. Vahera, J. Hannu, J. Juuti, H. Jantunen // Advanced Science. – 2022. – V. 9. – № 36. – P. 2205485.

9. Liu, D. High strength, self-healing polyurethane elastomer based on synergistic multiple dynamic interactions in multiphase / D. Liu, C.J. Fan, Y. Xiao, K.K. Yang, Y.Z. Wang // Polymer. – 2022. – V. 263. – P. 125513.

10. Dutta, K. Exchangeable disulfide bond containing highly flexible epoxy vitrimers with shape-memory, self-healing, and UV shielding attributes / K. Dutta, N. Karak // Polymers for Advanced Technologies. – 2024. – V. 35. – № 1. – P. e6286.

11. Xu, W. Self-healing polymers coupling shape memory effect / W. Xu, Z. Ping, X. Gong, F. Xie, Y. Liu, J. Leng // Langmuir. – 2024. – V. 40. – № 31. – P. 15957-15968.

12. Zhang, X. Infrared-responsive shape memory self-healing and fluorescent damage-indication anti-corrosion coatings for aluminum alloys / X. Zhang, R. Ding, J. Xu, A. Ji, Y. Zhang, J. Fu, X. Lv, L. Yao, Sh. Yang, Q. Mao, X. Liang, J. Liu, X. Wang // Journal of Coatings Technology and Research. – 2024. – V. 21. – № 4. – P. 1431-1446.

13. Corten, C.C. Repairing polymers using oscillating magnetic field / C.C. Corten, M.W. Urban // Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.). – 2009. – V. 21. – № 48. – P. 5011-5015.

14. Speck, O. Humidity-dependent wound sealing in succulent leaves of Delosperma cooperi – An adaptation to seasonal drought stress / O. Speck, M. Schlechtendahl, F. Borm, T. Kampowski, T. Speck // Beilstein journal of nanotechnology. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 175-186.

15. Ramezani, A. Self-Healing Polymers: Integrating Dynamic Bonds and Shape Memory Repair Mechanisms-a Review / A. Ramezani, G. Nikravan, H. Emadi // Proceedings of the 10th International Conference on Applied Research in Basic Sciences, Engineering and Technology. – 2024. – URL: https://civilica.com/doc/2112097 (дата обращения: 01.10.2026). – Текст: электронный.

16. Urban, M.W. Key-and-lock commodity self-healing copolymers / M.W. Urban, D. Davydovich, Y. Yang, T. Demir, Y. Zhang, L. Casabianca // Science. – 2018. – V. 362. – № 6411. – P. 220-225.

17. Hummer, G. The pressure dependence of hydrophobic interactions is consistent with the observed pressure denaturation of proteins / G. Hummer, S. Garde, A.E. Garcia, M.E. Paulaitis, L.R. Pratt // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1998. – V. 95. – № 4. – P. 1552-1555.

18. Mohd Sani, N.F. A review of the recent development in self-healing rubbers and their quantification methods / N.F. Mohd Sani, N.A. Majid, A. Rehman, N. Hayeemasae, S. Radhakrishnan, M.B. Kulkarni // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. – 2024. – V. 40. – № 2. – P. 203-241.

19. Utrera-Barrios, S. Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: A review / S. Utrera-Barrios, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, M. Hernandez Santana // Materials Horizons. – 2020. – V. 7. – № 11. – P. 2882-2902.

20. Gai, Y. Self-healing functional electronic devices / Y. Gai, H. Li, Z. Li // Small. – 2021. – V. 17. – № 41. – P. 2101383.

21. Liu, C. Self-Healing Materials for Bioelectronic Devices / C. Liu, S.O. Kelley, Z. Wang // Advanced Materials. – 2024. – V. 36. – № 35. – P. 2401219.

22. Cao, Z. Recent advances in self-healing polymer materials: routes and strategies / Z. Cao, J. Xu // Current Organic Chemistry. – 2024. – V. 28. – № 19. – P. 1513-1541.

23. Gautam, B.R. Recent advancements in self-healing materials and their application in coating industry / B.R. Gautam, N.I. Khan, N.N. Gosvami, S. Das // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications. – 2025. – V. 239. – № 3. – P. 411-427.

24. Kontiza, A. Smart composite materials with self-healing properties: A review on design and applications / A. Kontiza, I.A. Kartsonakis // Polymers. – 2024. – V. 16. – № 15. – P. 2115.

25. Lim, G.Q.V. Self-healing Materials: Unlocking New Potential in Membrane Technology / G.Q.V. Lim, W.C. Chong, K.C. Chong // Journal of Applied Membrane Science & Technology. – 2024. – V. 28. – № 3. – P. 1-8.

26. Caruso, M.M. Solvent-promoted self-healing epoxy materials / M.M. Caruso, D.A. Delafuente, V. Ho, N.R. Sottos, J.S. Moore, S.R. White // Macromolecules. – 2007. – V. 40. – № 25. – P. 8830-8832.

27. Bekas, D.G. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques / D.G. Bekas, K. Tsirka, D. Baltzis, A.S. Paipetis // Composites Part B: Engineering. – 2016. – V. 87. – P. 92-119.

28. Tzavidi, S. Epoxy loaded poly (urea-formaldehyde) microcapsules via in situ polymerization designated for self-healing coatings / S. Tzavidi, C. Zotiadis,

A. Porfyris, D.M. Korres, S. Vouyiouka // Journal of Applied Polymer Science. – 2020. – V. 137. – № 43. – P. 49323.

29. Lee, J.K. Characterization of dicyclopentadiene and 5-ethylidene-2-norbornene as self-healing agents for polymer composite and its microcapsules / J.K. Lee, S.J. Hong, X. Liu, S.H. Yoon // Macromolecular Research. – 2004. – V. 12. – № 5. – P. 478-483.

30. Cho, S.H. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials / S.H. Cho, H.M. Andersson, S.R. White, N.R. Sottos, P.V. Braun // Advanced materials. – 2006. – V. 18. – № 8. – P. 997-1000.

31. Mangun, C.L. Self-healing of a high temperature cured epoxy using poly (dimethylsiloxane) chemistry / C.L. Mangun, A.C. Mader, N.R. Sottos, S.R. White // Polymer. – 2010. – V. 51. – № 18. – P. 4063-4068.

32. Chung, U.S. Polyurethane matrix incorporating PDMS-based self-healing microcapsules with enhanced mechanical and thermal stability / U.S. Chung, J.H. Min, P.C. Lee, W.G. Koh // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – V. 518. – P. 173-180.

33. Yin, T. Self-healing epoxy composites – preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent / T. Yin, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, G.C. Yang // Composites science and technology. – 2007. – V. 67. – № 2. – P. 201-212.

34. Jin, H. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry / H. Jin, C.L. Mangun, D.S. Stradley, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White // Polymer. – 2012. – V. 53. – № 2. – P. 581-587.

35. Zhang, C. Preparation and characterization of microcapsules based self-healing coatings containing epoxy ester as healing agent / C. Zhang, H. Wang, Q. Zhou // Progress in organic coatings. – 2018. – V. 125. – P. 403-410.

36. White, S. R. Autonomic healing of polymer composites / S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram // Nature. – 2001. – V. 409. – № 6822. – P. 794-797.

37. Beach, M. Self-healing organic coatings–Fundamental chemistry to commercial application / M. Beach, T. Davey, P. Subramanian, G. Such // Progress in Organic Coatings. – 2023. – V. 183. – P. 107759.

38. Liu, Y. Preparation and characterization of Perilla essential oil composite microcapsule based on the complex coacervation and interface polymerization / Y. Liu, W. Cao, J. Wang, L. Zhang, Y. Yang, M. Liu, H. Wang, S. Wang // Journal of Food Science. – 2022. – V. 87. – № 11. – P. 5017-5028.

39. Li, J. Hydrogen-bonded polymeric materials with high mechanical properties and high self-healing capacity / J. Li, X. Du, A. Zhang, J. Wen, L. Shuai, S. Li, M. Zhu, Y. Nie // Materials Chemistry Frontiers. – 2024. – V. 8. – № 23. – P. 3828-3858.

40. Wu, J. Hierarchical Hydrogen Bonds Endow Supramolecular Polymers with High Strength, Toughness, and Self-Healing Properties / J. Wu, F. Zeng, Z. Fan, S. Xuan, Z. Hua, G. Liu // Advanced Functional Materials. – 2024. – V. 34. – № 51. – P. 2410518.

41. Yang, S.M. Self-Healing Elastomers and Coatings via Metal Coordination Bonds / S.M. Yang, S. Zhou, J.Y. Yuan // Chemistry – A European Journal. – 2025. – V. 31. – № 15. – P. e202404038.

42. Qin, Z. Hierarchical H-bonding and metal coordination bonds enabled supramolecular dual networks for high-performance energy-dissipation / Z. Qin, Y. Yang, H.Y. Mi, Q. Tian, X. Jing, M.F. Antwi-Afari, B. Dong, C. Liu, C. Shen // Chemical Engineering Journal. – 2024. – V. 498. – P. 155414.

43. Zibafar, M. Reversible ionic bond mechanism in self-healing of natural rubber: A review / M. Zibafar, R. Eslami-Farsani // Polymer Reviews. – 2025. – V. 65. – № 2. – P. 453-482.

44. Jiang, H. Incomplete ionic interactions and hydrogen bonds constructing elastomers with water accelerated self-healing and strengthening capacities / H. Jiang, T. Yan, W. Pang, M. Cheng, Z. Zhao, T. He, Z. Wang, C. Li, S. Sun, S. Hu // Chemical Engineering Journal. – 2024. – V. 489. – P. 151074.

45. Yu, M. Multi-scale analysis of virgin/aged/recycled asphalt self-healing performance based on molecular simulation and micro–macro tests / M. Yu, H. Zhang, J. Wang, J. Sun, D. Liu, Y. Sun //Construction and Building Materials. – 2024. – V. 431. – P. 136535.

46. Wang, H. Advanced low-temperature self-healable bio-polyurethanes with double-alkane-tailed ringing units for applications in self-powered flexible control panels / H. Wang, M. Gao, L. Zhang, Z. Su, C. Chen, W. Yang, P. Xu, D. Niu, P. Ma // Chemical Engineering Journal. – 2025. – V. 506. – P. 160019.

47. Liu, X. Healable and recyclable polymeric materials with high mechanical robustness / X. Liu, Y. Li, X. Fang, Z. Zhang, S. Li, J. Sun // ACS Materials Letters. – 2022. – V. 4. – № 4. – P. 554-571.

48. Deng, Y. Emerging hydrogen–bond design for high–performance dynamic polymeric materials / Y. Deng, Q. Zhang, D.H Qu // ACS Materials Letters. – 2023. – V. 5. – № 2. – P. 480-490.

49. An, N. Healable and mechanically super-strong polymeric composites derived from hydrogen-bonded polymeric complexes / N. An, X. Wang, Y. Li, L. Zhang, Z. Lu, J. Sun // Advanced Materials. – 2019. – V. 31. – № 41. – P. 1904882.

50. Zhang, L. A highly efficient self-healing elastomer with unprecedented mechanical properties / L. Zhang, Z. Liu, X. Wu, Q. Guan, S. Chen, L. Sun, Y. Guo, S. Wang, J. Song, E.M. Jeffries, C. He // Advanced Materials. – 2019. – V. 31. – № 23. – P. 1901402.

51. Chen, H. Neuron Inspired All-Around Universal Telechelic Polyurea with High Stiffness, Excellent Crack Tolerance, Record-High Adhesion, Outstanding Triboelectricity, and AIE Fluorescence / H. Chen, Z. Sun, H. Lin, C. He, D. Mao // Advanced Functional Materials. – 2022. – V. 32. – № 36. – P. 2204263.

52. Huang, Y. Bacterial growth-induced tobramycin smart release self-healing hydrogel for Pseudomonas aeruginosa-infected burn wound healing / Y. Huang, L. Mu, X. Zhao, Y. Han, B. Guo // ACS nano. – 2022. – V. 16. – № 8. – P. 13022-13036.

53. Cordier, P. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly / P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler // Nature. – 2008. – V. 451. – № 7181. – P. 977-980.

54. Li, B. Intrinsically self-healing polymers: from mechanistic insight to current challenges / B. Li, P.F. Cao, T. Saito, A.P. Sokolov // Chemical Reviews. – 2022. – V. 123. – № 2. – P. 701-735.

55. Yanagisawa, Y. Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking / Y. Yanagisawa, Y. Nan, K. Okuro, T. Aida // Science. – 2018. – V. 359. – № 6371. – P. 72-76.

56. Song, Y. Towards dynamic but supertough healable polymers through biomimetic hierarchical hydrogen-bonding interactions / Y. Song, Y. Liu, T. Qi, G.L. Li // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – V. 57. – № 42. – P. 13838-13842.

57. Xie, Z. Hydrogen bonding in self-healing elastomers / Z. Xie, B.L. Hu, R.W. Li, Q. Zhang // ACS omega. – 2021. – V. 6. – № 14. – P. 9319-9333.

58. Rui, H. Self-healing polymers materials based on dynamic supramolecular motifs / H. Rui, L. Guiqun, Z. Yan, L. Mingjun, Z. Guiming, C. Xiaoming // Progress in Chemistry. – 2019. – V. 31. – № 5. – P. 690.

59. Song, P. High-performance polymeric materials through hydrogen-bond cross-linking / P. Song, H. Wang // Advanced Materials. – 2020. – V. 32. – № 18. – P. 1901244.

60. Yang, S.M. Self-Healing Elastomers and Coatings via Metal Coordination Bonds / S.M. Yang, S. Zhou, J.Y. Yuan // Chemistry – A European Journal. – 2025. – V. 31. – № 15. – P. e202404038.

61. Mozhdehi, D. Self-healing multiphase polymers via dynamic metal-ligand interactions / D. Mozhdehi, S. Ayala, O.R. Cromwell, Z. Guan // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – № 46. – P. 16128-16131.

62. Zhang, X. Role of a high calcium ion content in extending the properties of alginate dual-crosslinked hydrogels / X. Zhang, K. Wang, J. Hu, Y. Zhang,

Y. Dai, F. Xia // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – V. 8. – № 47. – P. 25390-25401.

63. Wu, Y. Photocurable 3D printing of high toughness and self-healing hydrogels for customized wearable flexible sensors / Y. Wu, Y. Zeng, Y. Chen, C. Li, R. Qiu, W. Liu // Advanced Functional Materials. – 2021. – V. 31. – № 52. – P. 2107202.

64. Li, C.H. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer / C.H. Li, C. Wang, C. Keplinger, J.L. Zuo, L. Jin, Y. Sun, P. Zheng, Y. Cao, F. Lissel, C. Linder // Nature chemistry. – 2016. – V. 8. – № 6. – P. 618-624.

65. Liang, Y. Indirect method for preparing dual crosslinked eutectogels with high strength, stretchability, conductivity and rapid self-recovery capability as flexible and freeze-resistant strain sensors / Y. Liang, D. Zou, Y. Zhang, Z. Zhong // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 475. – P. 145928.

66. Tran, V.T. Conductive tough hydrogels with a staggered ion-coordinating structure for high self-recovery rate / V.T. Tran, M.T.I. Mredha, S.K. Pathak, H. Yoon, J. Cui, I. Jeon // ACS applied materials & interfaces. – 2019. – V. 11. – № 27. – P. 24598-24608.

67. Peng, Q. Recent advances in designing conductive hydrogels for flexible electronics / Q. Peng, J. Chen, T. Wang, X. Peng, J. Liu, X. Wang // InfoMat. – 2020. – V. 2. – № 5. – P. 843-865.

68. Padhan, A.K. Rapid self-healing and superior toughness in ionically crosslinked polymer ionogels and strain sensing applications / A.K. Padhan, D. Sharma, T.S. Thomas, A.P. Sinha, A.N. Mallick, D. Mandal // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – V. 12. – № 16. – P. 9508-9517.

69. Peng, Y. Strong and tough self-healing elastomers enabled by dual reversible networks formed by ionic interactions and dynamic covalent bonds / Y. Peng, Y. Yang, Q. Wu, S. Wang, G. Huang, J. Wu // Polymer. – 2018. – V. 157. – P. 172-179.

70. Jiang, H. Incomplete ionic interactions and hydrogen bonds constructing elastomers with water accelerated self-healing and self-healing strengthening ca-

pacities / H. Jiang, T. Yan, W. Pang, M. Cheng, Z. Zhao, T. He, Z. Wang, C. Li, S. Sun, S. Hu // Chemical Engineering Journal. – 2024. – V. 489. – P. 151074.

71. Long, T. Salt-mediated polyampholyte hydrogels with high mechanical strength, excellent self-healing property, and satisfactory electrical conductivity / T. Long, Y. Li, X. Fang, J. Sun // Advanced Functional Materials. – 2018. – V. 28. – № 44. – P. 1804416.

72. Peng, Y. Thermal and mechanical activation of dynamically stable ionic interaction toward self-healing strengthening elastomers / Y. Peng, Y. Hou, Q. Wu, Q. Ran, G. Huang, J. Wu // Materials Horizons. – 2021. – V. 8. – № 9. – P. 2553-2561.

73. Shin, S.H. Ion-conductive self-healing hydrogels based on an interpenetrating polymer network for a multimodal sensor / S.H. Shin, W. Lee, S.M. Kim, M. Lee, J.M. Koo, S.Y. Hwang, D.X. Oh, J. Park // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 371. – P. 452-460.

74. Higuchi, A. External stimulus-responsive biomaterials designed for the culture and differentiation of ES, iPS, and adult stem cells / A. Higuchi, Q.D. Ling, S.S. Kumar, Y. Chang, T.-Ch. Kao, M.A. Munusamy, A.A. Alarfaj, S.-T. Hsu, A. Umezawa // Progress in Polymer Science. – 2014. – V. 39. – № 9. – P. 1585-1613.

75. Guo, H. Facile fabrication of room-temperature self-healing, mechanically robust, highly stretchable, and tough polymers using dual dynamic cross-linked polymer complexes / H. Guo, X. Fang, L. Zhang, J. Sun // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – V. 11. – № 36. – P. 33356-33363.

76. Xu, K. Multifunctional skin-inspired flexible sensor systems for wearable electronics / K. Xu, Y. Lu, K. Takei // Advanced Materials Technologies. – 2019. – V. 4. – № 3. – P. 1800628.

77. Chen, J. A self-healing elastomer based on an intrinsic non-covalent cross-linking mechanism / J. Chen, F. Li, Y. Luo, Y. Shi, X. Ma, M. Zhang, D.W. Boukhvalov, Z. Luo // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7. – № 25. – P. 15207-15214.

78. Canadell, J. Self-healing materials based on disulfide links / J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – № 8. – P. 2536-2541.

79. Xu, Y. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds / Y. Xu, D. Chen // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2016. – V. 217. – № 10. – P. 1191-1196.

80. Zhang, T. Preparation and performance of self-healing SBS modified bitumen based on dynamic disulfide bonds / T. Zhang, S. Gao, J. Yu, Y. He, X. Han, R. Zhuang // Construction and Building Materials. – 2023. – V. 397. – P. 132394.

81. Sáiz, L.M. Self-healing materials based on disulfide bond-containing acrylate networks / L.M. Sáiz, M.G. Prolongo, V. Bonache, A. Jiménez-Suárez, S.G. Prolongo // Polymer Testing. – 2023. – V. 117. – P. 107832.

82. Chao, A. Dynamic covalent polymer networks based on degenerative imine bond exchange: tuning the malleability and self-healing properties by solvent / A. Chao, I. Negulescu, D. Zhang // Macromolecules. – 2016. – V. 49. – № 17. – P. 6277-6284.

83. Wang, P. A self-healing transparent polydimethylsiloxane elastomer based on imine bonds / P. Wang, L. Yang, B. Dai, Z. Yang, S. Guo, G. Gao, L. Xu, M. Sun, K. Yao, J. Zhu // European Polymer Journal. – 2020. – V. 123. – P. 109382.

84. Wang, J. Highly stretchable and stretch-induced fluorescence chromism self-healing materials based on boroxine and dynamic imine bond / J. Wang, J. Lai, X. Jia // Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – V. 10. – № 30. – P. 10895-10901.

85. Ji, F. Alkaline monomer for mechanical enhanced and self-healing hydrogels based on dynamic borate ester bonds / F. Ji, G. Zhang, W. Lan, R. Sun, C.P. Wong // Polymer. – 2019. – V. 184. – P. 121882.

86. Cho, S. Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B–O bonds: boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole / S. Cho, S.Y. Hwang, D.X. Oh, J. Park // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9. – № 26. – P. 14630-14655.

87. Wang, X. Novel dual dynamic boronate ester bond regulated bio-based polymer with rapid self-healing and multiple recyclability / X. Wang, L. Cao, C. Xu, B. Fan, Z. Lin, W. Li // Industrial Crops and Products. – 2022. – V. 189. – P. 115855.

88. Liu, Y.L. Self-healing polymers based on thermally reversible Diels–Alder chemistry / Y.L. Liu, T.W. Chuo // Polymer Chemistry. – 2013. – V. 4. – № 7. – P. 2194-2205.

89. Khan, N.I. A review on Diels–Alder based self-healing polymer composites / N.I. Khan, S. Halder, S.B. Gunjan, T. Prasad // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 377. – P. 012007.

90. Li, G. Rapid and efficient polymer/graphene based multichannel self-healing material via Diels–Alder reaction / G. Li, P. Xiao, S. Hou, Y. Huang // Carbon. – 2019. – V. 147. – P. 398-407.

91. Ehrhardt, D. Self-healing UV-curable polymer network with reversible Diels–Alder bonds for applications in ambient conditions / D. Ehrhardt, K. Van Durme, J.F.G.A. Jansen, B. Van Mele, N. Van den Brande // Polymer. – 2020. – V. 203. – P. 122762.

92. Wen, N. Recent advancements in self-healing materials: mechanicals, performances and features / N. Wen, T. Song, Z. Ji, D. Jiang, Z. Wu, Y. Wang, Z. Guo // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – V. 168. – P. 105041.

93. Alrefai, M. Self-Healing Biobased Thermoreversible Polymer Networks by Photo-Diels-Alder Chemistry / M. Alrefai, M. Maric // Journal of Polymer Science. – 2025. – V. 63. – № 5. – P. 1157-1169.

94. Ma, Y. Aging of gold nanoparticles: ligand exchange with disulfides / Y. Ma, V. Chechik // Langmuir. – 2011. – V. 27. – № 23. – P. 14432-14437.

95. Jia, H. Remote and efficient infrared induced self-healable stretchable substrate for wearable electronics / H. Jia, S.Y. Gu // European Polymer Journal. – 2020. – V. 126. – P. 109542.

96. Chang, K. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds / K. Chang, H. Jia, S.Y. Gu // European Polymer Journal. – 2019. – V. 112. – P. 822-831.

97. Lei, Z.Q. Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds / Z.Q. Lei, H.P. Xiang, Y.J. Yuan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang // Chemistry of Materials. – 2014. – V. 26. – № 6. – P. 2038-2046.

98. Li, Z.J. Investigation on self-healing property of epoxy resins based on disulfide dynamic links / Z.J. Li, J. Zhong, M.C. Liu, J.C. Rong, K. Yang, J.Y. Zhou, L. Shen, F. Gao, H.F. He // Chinese Journal of Polymer Science. – 2020. – V. 38. – № 9. – P. 932-940.

99. Kim, G. Epoxy-based catalyst-free self-healing elastomers at room temperature employing aromatic disulfide and hydrogen bonds / G. Kim, C. Caglayan, G.J. Yun // ACS Omega. – 2022. – V. 7. – № 49. – P. 44750-44761.

100. Wu, X. Self-healing dynamic bond-based robust polyurethane acrylate hybrid polymers / X. Wu, M. Liu, J. Zhong, Y. Zhong, J. Rong, F. Gao, Y. Qiao, L. Shen, H. He // New Journal of Chemistry. – 2022. – V. 46. – № 28. – P. 13415-13421.

101. Shi, H. A self-reinforcing, self-healing, and shape memory polybutadiene-based polyurethane via disulfide bonds for healable flexible sensors / H. Shi, Y. Shi, L. Ren, W. Zhang, Y. Ji, J. Zhang, X. Zhong, Y. Liang, J. Dong, Y. Wu, W. Li, D. Zhang, Z. Jiang // Chemical Engineering Journal. – 2025. – V. 511. – P. 161524.

102. Zheng, X. A molecular dynamics simulation on self-healing behavior based on disulfide bond exchange reactions / X. Zheng, H. Yang, Y. Sun, Y. Zhang, Y. Guo // Polymer. – 2021. – V. 212. – P. 123111.

103. Belowich, M.E. Dynamic imine chemistry / M.E. Belowich, J.F. Stoddart // Chemical Society Reviews. – 2012. – V. 41. – № 6. – P. 2003-2024.

104. Shen, Y. Imine or secondary amine-derived degradable polyaminal: low-cost matrix resin with high performance / Y. Shen, N. Xu, Y.A. Adraro, B. Wang,

Y. Liu, W. Yuan, X. Xu, Y. Huang, Z. Hu // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – V. 8. – № 4. – P. 1943-1953.

105. Memon, H. Vanillin-based epoxy vitrimer with high performance and closed-loop recyclability / H. Memon, H. Liu, M.A. Rashid, L. Chen, Q. Jiang, L. Zhang, Y. Wei, W. Liu, Y. Qiu // Macromolecules. – 2020. – V. 53. – № 2. – P. 621-630.

106. Zhao, S. Recyclable and malleable epoxy thermoset bearing aromatic imine bonds / S. Zhao, M.M. Abu-Omar // Macromolecules. – 2018. – V. 51. – № 23. – P. 9816-9824.

107. Yuan, Y. Multiply fully recyclable carbon fibre reinforced heat-resistant covalent thermosetting advanced composites / Y. Yuan, Y. Sun, S. Yan, J. Zhao, S. Liu, M. Zhang, X. Zheng, L. Jia // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – № 1. – P. 14657.

108. Fukuda, K. Doubly degradable dynamers: dynamic covalent polymers based on reversible imine connections and biodegradable polyester units / K. Fukuda, M. Shimoda, M. Sukegawa, T. Nobori, J.M. Lehn // Green Chemistry. – 2012. – V. 14. – № 10. – P. 2907-2911.

109. Zhang, H. Recyclable polybutadiene elastomer based on dynamic imine bond / H. Zhang, D. Wang, W. Liu, P. Li, J. Liu, C. Liu, J. Zhang, N. Zhao, J. Xu // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2017. – V. 55. – № 12. – P. 2011-2018.

110. Qu, J. Antibacterial adhesive injectable hydrogels with rapid self-healing, extensibility and compressibility as wound dressing for joints skin wound healing / J. Qu, X. Zhao, Y. Liang, T. Zhang, P.X. Ma, B. Guo // Biomaterials. – 2018. – V. 183. – P. 185-199.

111. Guo, B. Degradable conductive self-healing hydrogels based on dextran-graft-tetraaniline and N-carboxyethyl chitosan as injectable carriers for myoblast cell therapy and muscle regeneration / B. Guo, J. Qu, X. Zhao, M. Zhang // Acta Biomaterialia. – 2019. – V. 84. – P. 180-193.

112. Feng, Z. Multifunctional vitrimer-like polydimethylsiloxane (PDMS): recyclable, self-healable, and water-driven malleable covalent networks based on dynamic imine bond / Z. Feng, B. Yu, J. Hu, H. Zuo, J. Li, H. Sun, N. Ning, M. Tian, L. Zhang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – V. 58. – № 3. – P. 1212-1221.

113. Lou, C.W. Ultrahigh tough, self-healing copolymer elastomer crosslinked by reversible imine system / C.W. Lou, Y. Wang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Wang, X. Wang, H.T. Ren, T.T. Li, J.H. Lin, B.C. Shiu // Progress in Organic Coatings. – 2023. – V. 185. – P. 107948.

114. Deng, K. A high ion-conducting, self-healing and nonflammable polymer electrolyte with dynamic imine bonds for dendrite-free lithium metal batteries / K. Deng, S. Zhou, Z. Xu, M. Xiao, Y. Meng // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 428. – P. 131224.

115. Xue, S. Hierarchically reversible crosslinking polymeric hydrogels with highly efficient self-healing, robust mechanical properties, and double-driven shape memory behavior / S. Xue, Y. Wu, G. Liu, M. Guo, Y. Liu, T. Zhang, Z. Wang // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9. – № 9. – P. 5730-5739.

116. Zhang, F. Stretchable multiresponsive hydrogel with actuatable, shape memory, and self-healing properties / F. Zhang, L. Xiong, Y. Ai, Z. Liang, Q. Liang // Advanced Science. – 2018. – V. 5. – № 8. – P. 1800450.

117. Zhang, D. Transparent, self-healing, and recyclable biomass-based covalent adaptable networks formed via magnolol and dynamic boronate ester / D. Zhang, Y. Zhai, D. Zhang, L. Gao // ACS Applied Polymer Materials. – 2024. – V. 6. – № 16. – P. 9922-9931.

118. Xie, X. Self-healing thermally conductive polymer composites based on polyvinyl alcohol with dynamic borate ester and hydrogen bonds / X. Xie, D. Yang // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2024. – V. 181. – P. 108131.

119. Gu, J. Dynamic covalent bonds enabled robust and self-healing superhydrophobic coatings with multifunctions / J. Gu, L. Zhao, U.M. Ala, K. Zhao, H. Liu,

W. Zhang, J. Dai, J. Ge, T. Yan, Y. Cheng, C. Cao, Y. Lai, M. Ge // Separation and Purification Technology. – 2025. – V. 359. – P. 130824.

120. Lu, K. Design of Starch-Based Self-Healing Hydrogels Based on Dynamic Borate Ester Bonds: PhD Thesis / K. Lu. – Groningen: University of Groningen, 2025. – 130 p.

121.Zheng, J. Self-healing polymer design from dynamic B–O bonds to their emerging applications / J. Zheng, X.Y. Oh, E. Ye, W.H. Chooi, Q. Zhu, X.J. Loh, Z. Li // Materials Chemistry Frontiers. – 2023. – V. 7. – № 3. – P. 381-404.

122. Zhang, X. Cross-linked polymers based on B–O bonds: synthesis, structure and properties / X. Zhang, Y. Zhao, S. Wang, X. Jing // Materials Chemistry Frontiers. – 2021. – V. 5. – № 15. – P. 5534-5548.

123. Jadoun, S. Synthesis, mechanism, and applications of self-healing materials / S. Jadoun // Biomedical Materials & Devices. – 2024. – V. 2. – № 1. – P. 225-240.

124. Sahraeeazartamar, F. Designing flexible and self-healing electronics using hybrid carbon black/nanoclay composites based on Diels–Alder dynamic covalent networks / F. Sahraeeazartamar, Z. Yang, S. Terryn, D. Jozic, B. Vanderborght, G. Van Assche, J. Brancart // Macromolecules. – 2024. – V. 57. – № 2. – P. 539-553.

125. Yang, S. Recyclable high-strength polybutadiene-based rubber with self-healing and shape memory properties via dynamic boronic ester and Diels-Alder chemistry / S. Yang, Y. Wang, F. Wang, K. Zhang, X. Lu, H. Teng, R. Zheng, F. Luo, Q. Xing // Express Polymer Letters. – 2025. – V. 19. – № 1. – P. 94-106.

126. Sahraeeazartamar, F. Diels-Alder network blends as self-healing encapsulants for liquid metal-based stretchable electronics / F. Sahraeeazartamar, S. Terryn, R.N. Sangma, M. Krack, R. Peeters, N. Van den Brande, W. Deferme, B. Vanderborght, G. Van Assche, J. Brancart // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – V. 16. – № 26. – P. 34192-34212.

127. Ratwani C.R. Self-healing by Diels-Alder cycloaddition in advanced functional polymers: A review / C.R. Ratwani, A.R. Kamali, A.M. Abdelkader // Progress in Materials Science. – 2023. – V. 131. – P. 101001.

128. Yang, Y. Self-healing of polymers via supramolecular chemistry / Y. Yang, M.W. Urban // Advanced Materials Interfaces. – 2018. – V. 5. – № 17. – P. 1800384.

129. Du, X. Self-healing and recyclable polyurethane-based solid-state polymer electrolyte via Diels-Alder dynamic network / X. Du, Y. Tong, T. Wang, A. Zhang, Q. Xu // Journal of Molecular Structure. – 2025. – V. 1321. – P. 139793.

130. Li, X. Polyurethane toughened covalent adaptive networks epoxy composite based on thermoreversible Diels-Alder reaction: self-healable, shape memory, and recyclable / X. Li, T. Zhang, B. Song, K. Yang, X. Hao, J. Ma // Journal of Applied Polymer Science. – 2024. – V. 141. – № 1. – P. e54762.

131. Tran, T.M. Synthesis and thermo-selective recycling of Diels–Alder cyclopentadiene thermoplastics / T.M. Tran, J. Read de Alaniz // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – V. 146. – № 30. – P. 20972-20981.

132. Keller, M.W. A self-healing poly(dimethyl siloxane) elastomer / M.W. Keller, S.R. White, N.R. Sottos // Advanced Functional Materials. – 2007. – V. 17. – № 14. – P. 2399-2404.

133. Chen, X. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material / X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl // Science. – 2002. – V. 295. – № 5560. – P. 1698-1702.

134. Hu, W. Self-healing epoxidized natural rubber flexible sensors based on hydrogen bonding interactions / W. Hu, C. Wang, F. Fei, R. Wang, J. Wang, H. Tian, Y. Zhu, H. Zhang // Journal of Materials Chemistry C. – 2025. – V. 13. – № 4. – P. 1824-1834.

135. Gong, Z. Self-healing epoxidized natural rubber with ionic/coordination crosslinks / Z. Gong, J. Huang, L. Cao, C. Xu, Y. Chen // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – V. 285. – P. 126063.

136. Xiong, J. A conductive rubber with self-healing ability enabled by metal-ligand coordination / J. Xiong, Z. Gong, J. Ding, Y. Chen // Polymers for Advanced Technologies. – 2021. – V. 32. – № 6. – P. 2531-2540.

137. Zhang, W. Skin-like mechanoresponsive self-healing ionic elastomer from supramolecular zwitterionic network / W. Zhang, Z. Gong, J. Ding, Y. Chen // Nature Communications. – 2021. – V. 12. – № 1. – P. 4082.

138. Chen, H. 3D printable, biomimetic adhesive, and self-healing acrylic elastomers for customized attachable strain sensor / H. Chen, P. Ge, Z. Yan, M. Chen, X. Dai, H. Zhuo, S. Chen, L.B. Huang, T. Zhang // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 430. – P. 133111.

139. Huang, X. Strong and tough self-healing elastomers via BTA-mediated microstructure and metal-ligand coordination / X. Huang, Y. Lai, H. Li, Y. He, L. Wang, H. Zhang, Y. Xu, Q. Zhang, C. Li // Macromolecular Rapid Communications. – 2025. – V. 46. – № 5. – P. 2400913.

140. Zhu, H. Tough and self-healing linear polydimethylsiloxane elastomer with multiple hydrogen bonds for high-performance piezoresistive pressure sensor / H. Zhu, H. Lu, J. Xu, X. Lai, H. Li, X. Zeng, X. Wu, H. Liu // Applied Materials Today. – 2024. – V. 40. – P. 102411.

141. Yu, S. Self-healable silicone elastomer based on the synergistic effect of the coordination and ionic bonds / S. Yu, H. Zuo, X. Xu, N. Ning, B. Yu, L. Zhang, M. Tian // ACS Applied Polymer Materials. – 2021. – V. 3. – № 5. – P. 2667-2677.

142. Qiu, L. Constructing self-healing polydimethylsiloxane through molecular structure design and metal ion bonding / L. Qiu, Y. Zhou, Z. Zhao, Q. Wang, L. Chu, S. Wen // Polymers. – 2024. – V. 16. – № 10. – P. 1309.

143. Menger, F.M. Supramolecular chemistry and self-assembly / F.M. Menger // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2002. – V. 99. – № 8. – P. 4818-4822.

144. Zhang, B. Self-healing, malleable and creep limiting materials using both supramolecular and reversible covalent linkages / B. Zhang, Z.A. Digby, J.A. Flum,

E.M. Foster, J.L. Sparks, D. Konkolewicz // Polymer Chemistry. – 2015. – V. 6. – № 42. – P. 7368-7372.

145. Li, L. Recent progress in polymers with dynamic covalent bonds / L. Li, X. Peng, D. Zhu, J. Zhang, P. Xiao // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2023. – V. 224. – № 20. – P. 2300224.

146. Zhang, X. Electric tree intrinsic self-healing epoxy insulating materials based on disulfide bond / X. Zhang, H. Lin, Y. Hu, D. Ding, F. Cai, Y. Wu // Polymer Degradation and Stability. – 2023. – V. 218. – P. 110567.

147. Emon, J.H. Review on the synthesis, recyclability, degradability, self-healability and potential applications of reversible imine bond containing biobased epoxy thermosets / J.H. Emon, M.A. Rashid, M.A. Islam, M.N. Hasan, M.K. Patoary // Reactions. – 2023. – V. 4. – № 4. – P. 737-765.

148. Liu, Z. Re-assemblable, recyclable, and self-healing epoxy resin adhesive based on dynamic boronic esters / Z. Liu, Z. Song, B. Lv, Z. Qiu // Polymers. – 2023. – V. 15. – № 16. – P. 3488.

149. Wang, J. Highly thermal stable, stiff, and recyclable self-healing epoxy based on Diels-Alder reaction / J. Wang, D. Chen, S. Xing, B. Ji, J. Yang, J. Tang // ACS Applied Polymer Materials. – 2024. – V. 6. – № 1. – P. 466-474.

150. Nguyen, H.N. Aromatic disulfide cross-linkers for self-healable and recyclable acrylic polymer networks / H.N. Nguyen, L.H. Lu, C.J. Huang // ACS Applied Polymer Materials. – 2024. – V. 6. – № 8. – P. 4615-4624.

151. Liu, Y. High-strength, conductive, double-network self-healing antibacterial hydrogel based on the coordination bond and dynamic imine bond / Y. Liu, J. Chang, Z. Guo, S. Wang, J. Mao // Polymer Journal. – 2024. – V. 56. – № 12. – P. 1197-1209.

152. Tortelli, A. Water-reducible and self-healing acrylic coatings based on Diels-Alder reversible reaction / A. Tortelli, E. Manarin, F. Corsini, G. Griffini, S. Turri // Progress in Organic Coatings. – 2022. – V. 171. – P. 107012.

153. Cao, L. A robust and stretchable cross-linked rubber network with recyclable and self-healable capabilities based on dynamic covalent bonds / L. Cao,

J. Fan, J. Huang, Y. Chen // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7. – № 9. – P. 4922-4933.

154. Cheng, B. Dual cross-linked self-healing and recyclable epoxidized natural rubber based on multiple reversible effects / B. Cheng, X. Lu, J. Zhou, R. Qin, Y. Yang // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – V. 7. – № 4. – P. 4443-4455.

155. Mohd Kanafi, N. A review of self-healable natural rubber based on reversible bonds: fundamental, design principle and performance / N. Mohd Kanafi, A. Abdul Ghani, N. Abdul Rahman, A. Abd Aziz, S.M. Sapuan // Journal of Materials Science. – 2023. – V. 58. – № 2. – P. 608-635.

156. Wen, J. Design and properties of dynamic self-healing polyurea molecule based on disulfide bonds / J. Wen, L. Wang, R. Li, Q. Tang, J. Yan, D. Song // Journal of Applied Polymer Science. – 2023. – V. 140. – № 6. – P. e53436.

157. Li, L. Effect of isocyanate molar ratio on the properties of polyurea-based self-healing local insulating materials with dynamic imine bonds / L. Li, H. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu, H. Shen, G. Li, F. Wang, R. Zhou, Y. Liu // Materials Today Communications. – 2025. – V. 48. – P. 113550.

158. Zhang, S. Silicone-containing polyurea elastomer possessing main-chain boron-oxygen bonds with delayed stress relaxation and improved adhesive properties / S. Zhang, Y. Xiong, Y. Wang, Y. Ma, J. Li, C. Jiang, C. Wang, Y. Zhu, Y. Zhao, G. Zhang // Polymer International. – 2024. – V. 73. – № 10. – P. 874-882.

159. Huang, Y. Construction of self-healing disulfide-linked silicone elastomers by thiol oxidation coupling reaction / Y. Huang, J. Yan, D. Wang, S. Feng, C. Zhou // Polymers. – 2021. – V. 13. – № 21. – P. 3729.

160. Wang, P. Facile preparation of a transparent, self-healing, and recyclable polysiloxane elastomer based on a dynamic imine and boroxine bond / P. Wang, Z. Wang, W. Cao, J. Zhu // Polymers. – 2024. – V. 16. – № 9. – P. 1262.

161. Yilmaz, D. Combination of permanent hydrosilylation and reversible Diels–Alder reactions for self-healing poly(dimethylsiloxane) materials with enhanced

ageing properties / D. Yilmaz, D. Lansade, S. Lewandowski, S. Perraud, A. Llevot, S. Carlotti // Materials Today Chemistry. – 2022. – V. 24. – P. 100860.

162. Cui, M. Developments of polyurethane in biomedical applications: a review / M. Cui, Z. Chai, Y. Lu, J. Zhu, J. Chen // Resources Chemicals and Materials. – 2023. – V. 2. – № 4. – P. 262-276.

163. Yao, H. Application of nanomaterials in waterborne coatings: a review / H. Yao, L. Li, W. Li, D. Qi, W. Fu, N. Wang // Resources Chemicals and Materials. – 2022. – V. 1. – № 2. – P. 184-200.

164. Luo, T. Recent advances of sustainable and recyclable polymer materials from renewable resources / T. Luo, Y. Hu, M. Zhang, P. Jia, Y. Zhou // Resources Chemicals and Materials. – 2025. – V. 4. – № 2. – P. 100085.

165. Li, Y. Self-healing polyurethane elastomers: an essential review and prospects for future research / Y. Li, M. Zhou, R. Wang, H. Han, Z. Huang, J. Wang // European Polymer Journal. – 2024. – V. 214. – P. 113159.

166. Zhu, Y. Progress in the development of self-healing polyurethane materials / Y. Zhu, H. Deng, H. Luo, Y. Luo, Y. Chen, Z. Chen, C. Zhang // Resources Chemicals and Materials. – 2025. – V. 4. – № 3. – P. 100114.

167. Jourdain, A. Rheological properties of covalent adaptable networks with 1,2,3-triazolium cross-links: the missing link between vitrimers and dissociative networks / A. Jourdain, R. Asbai, O. Anaya, M.M. Chehimi, E. Drockenmuller, D. Montarnal // Macromolecules. – 2020. – V. 53. – № 6. – P. 1884-1900.

168. Wang, Y. Ultrarobust, tough and highly stretchable self-healing materials based on cartilage-inspired noncovalent assembly nanostructure / Y. Wang, X. Huang, X. Zhang // Nature Communications. – 2021. – V. 12. – № 1. – P. 1291.

169. Li, Y. Bioinspired fast room-temperature self-healing, robust, adhesive, and AIE fluorescent waterborne polyurethane via hierarchical hydrogen bonds and use as a strain sensor / Y. Li, Y. Jin, W. Zeng, H. Jin, X. Shang, R. Zhou // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – V. 15. – № 29. – P. 35469-35482.

170. Wen, Y.W. Imparting ultrahigh strength to polymers via a new concept strategy of construction of up to duodecuple hydrogen bonding among macromo-

lecular chains / Y.W. Wen, M. Li, L.F. Fan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang // Advanced Materials. – 2024. – V. 36. – № 35. – P. 2406574.

171. Hou, Y. A fast self-healing and mechanical-enhanced polyurethane via Cu-pyridine coordination / Y. Hou, H. Liu, Y. Peng, J. Zhang, G. Huang, Q. Wu, J. Wu // Polymer. – 2022. – V. 257. – P. 125266.

172. Zhu, Y. Multi-functional self-healing polyurethane elastomer based on chair conformation for strain sensors / Y. Zhu, Y. He, W. Lu, H. Tian, F. Fei, P. Zhou, J. Wang // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – V. 12. – № 42. – P. 28716-28730.

173. Chen, K. Self-healing polyurethane coatings based on dynamic chemical bond synergy under conditions of photothermal response / K. Chen, H. Zhu, Z. Zhang, Y. Shao, Q. Yu, X. Cao, S. Pan, X. Mu, Z. Gao, D. Wang, S. Wei, S. Han // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 474. – P. 145811.

174. Fortunato, G. Advances in self-healing coatings based on Diels–Alder chemistry / G. Fortunato, P. van den Tempel, R.K. Bose // Polymer. – 2024. – V. 294. – P. 126693.

175. Cheng, B.X. Preparation and properties of self-healing triboelectric nanogenerator based on waterborne polyurethane containing Diels-Alder bonds / B.X. Cheng, C.C. Lu, Q. Li, S.Q. Zhao, C.S. Bi, W. Wu, C.X. Huang, H. Zhao // Journal of Polymers and the Environment. – 2022. – V. 30. – № 12. – P. 5252-5262.

176. Li, P.X. Satisfactory Tensile Strength and Strain of Recyclable Polyurethane with a Trimaleimide Structure for Thermal Self-Healing and Anticorrosive Coatings / P.X. Li, Z.Y. Zhang, J.Y. Cui, S.H. Wu, Y. Liu, H.T. Ren, X. Han // Langmuir. – 2024. – V. 40. – № 23. – P. 12250-12263.

177. Li, D. Simultaneously achieving high strength, thermal resistance and high self-healing efficiency for polyacrylate coating by constructing a Diels-Alder reversible covalent structure with multi-maleimide terminated hyperbranched polysiloxane / D. Li, Y. Zhang, L. Yuan, G. Liang, A. Gu // Polymer International. – 2020. – V. 69. – № 1. – P. 110-120.

178. Nguyen, L.M.T. Self-healing bismaleimide resin via «click» reactions: impact of structure on healing efficiency / L.M.T. Nguyen, T.T. Truong, H.C. Le, M.D. Hoang, H.T. Nguyen, L.T.T. Nguyen // Journal of Polymer Research. – 2024. – V. 31. – № 12. – P. 373.

179. Song, Y. Self-healing polyurethane elastomers with high mechanical properties based on synergistically thermo-reversible and quadruple hydrogen bonds / Y. Song, J. Li, G. Song, L. Zhang, Z. Liu, X. Jing, F. Luo, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Li // ACS Applied Polymer Materials. – 2023. – V. 5. – № 2. – P. 1302-1311.

180. Chen, L. Synthesis of self-healing soybean oil-based waterborne polyurethane based on Diels-Alder reaction / L. Chen, Z. Dai, W. Lou, P. Jiang, P. Zhang, Y. Bao, X. Gao, J. Xia // Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – V. 139. – № 30. – P. e52694.

181. Chen, X. New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials / X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen, S. R. Nutt // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – № 6. – P. 1802-1807.

182. Platonova, E. New Building Blocks for Self-Healing Polymers / E. Platonova, P. Ponomareva, Z. Lokiaeva, A. Pavlov, V. Nelyub, A. Polezhaev // Polymers. – 2022. – V. 14. – № 24. – P. 5394.

183. Platonova, E.O. Self-healing polyurethane based on a difuranic monomer from biorenewable source / E.O. Platonova, E. Vlasov, A.A. Pavlov, A. Kireynov, V.A. Nelyub, A.V. Polezhaev // Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – V. 136. – № 33. – P. 47869.

184. Montano, V. From scratch closure to electrolyte barrier restoration in self-healing polyurethane coatings / V. Montano, W. Vogel, A. Smits, S. Van Der Zwaag, S.J. Garcia // ACS Applied Polymer Materials. – 2021. – V. 3. – № 5. – P. 2802-2812.

185. Senichev, V.Y. Relationship between abrasive wear of urethane-containing elastomers and their physical and mechanical properties / V.Y. Senichev, E.V. Pogorel'tsev, A.I. Slobodinyuk, M.A. Makarova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – V. 12. – № 4. – P. 1100-1103.

186. Karna, N. Structure-property relationship of silane-modified polyurethane: a review / N. Karna, G.M. Joshi, S.T. Mhaske // Progress in Organic Coatings. – 2023. – V. 176. – P. 107377.

187. Hu, J. Towards mechanical robust yet self-healing polyurethane elastomers via combination of dynamic main chain and dangling quadruple hydrogen bonds / J. Hu, R. Mo, X. Jiang, X. Sheng, X. Zhang // Polymer. – 2019. – V. 183. – P. 121912.

188. Chen, J. Bioinspired polysiloxane/WS_2 composites with stretchable and near-infrared light remote-controlled self-healing abilities for deployable deformation actuators / J. Chen, K. Zhang, X. Shi, Y. Huang, B. Jiang // Composites Science and Technology. – 2023. – V. 244. – P. 110297.

189. Liaw, D.J. Synthesis and properties of polyurethanes based on bisphenol-S derivatives / D.J. Liaw, C.C. Huang, B.Y. Liaw // Polymer. – 1998. – V. 39. – № 15. – P. 3529-3535.

190. Krol, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers / P. Krol // Progress in Materials Science. – 2007. – V. 52. – № 6. – P. 915-1015.

191. Zhang, C. Theoretical study of hydrogen bonding interactions on MDI-based polyurethane / C. Zhang, J. Hu, S. Chen, F. Ji // Journal of Molecular Modeling. – 2010. – V. 16. – № 8. – P. 1391-1399.

192. Bednarczyk, P. Effect of hard segment chemistry and structure on the self-healing properties of UV-curable coatings based on the urethane acrylates with built-in Diels-Alder adduct / P. Bednarczyk, K. Mozelewska, M. Nowak, J. Klebeko, J. Rokicka, P. Ossowicz-Rupniewska // Journal of Applied Polymer Science. – 2023. – V. 140. – № 32. – P. e54266.

193. Król, P. (2001). Study on the synthesis of urethane oligomers as intermediate products for the production of linear polyurethanes / P. Król, B. Pilch-Pitera // European Polymer Journal. – 2001. – V. 37. – P. 251-266.

194. Lokiaeva, Z.A. Self-healing polyurethane-polypropylene oxide copolymers for the protection of carbon and glass fiber-reinforced composites / Z.A. Lokiaeva, J.A. Soboleva, D.V. Zakharova, I.P. Storozhuk / E3S Web of Conferences. – 2023. – V. 413. – P. 02036.

195. Zakharova, D.V. New chain extenders for self-healing polymers / D.V. Zakharova, Z.A. Lok'yaeva, A.A. Pavlov, A.V. Polezhaev // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 899. – P. 628-637.

196. Platonova, E. Thermally remendable polyurethane network cross-linked via reversible Diels–Alder reaction / E. Platonova, I. Chechenov, A. Pavlov, V. Solodilov, E. Afanasyev, A. Shapagin, A. Polezhaev // Polymers. – 2021. – V. 13. – № 12. – P. 1935.

197. Feng, L. Self-healing behavior of polyurethanes based on dual actions of thermo-reversible Diels–Alder reaction and thermal movement of molecular chains / L. Feng, Z. Yu, Y. Bian, J. Lu, X. Shi, C. Chai // Polymer. – 2017. – V. 124. – P. 48-59.

198. Froidevaux, V. Study of the Diels-Alder and retro-Diels-Alder reaction between furan derivatives and maleimide for the creation of new materials / V. Froidevaux, M. Borne, E. Laborbe, R. Auvergne, A. Gandini, B. Boutevin // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – № 47. – P. 37742-37754.

199. Zakharova, D.V. Synthesis of self-healing polymers precursors from available bio-renewable raw materials / D.V. Zakharova, A.A. Pavlov, A.V. Polezhaev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 683. – № 1. – P. 012002.

200. Canadell, J. Stereoisomeric effects in thermo-remendable polymer networks based on Diels-Alder crosslink reactions / J. Canadell, H. Fischer, G. De With, R.A.T.M. van Benthem // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – V. 48. – № 15. – P. 3456-3467.

201. Bagdi, K. Thermal analysis of the structure of segmented polyurethane elastomers: relation to mechanical properties / K. Bagdi, K. Molnár, B. Pukánszky,

B. Pukánszky // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2009. – V. 98. – № 3. – P. 825-832.

202. Yu, Z. Fabrication of high-strength and self-healing polyurethane composites via Diels-Alder dynamic bonds for sustainable thermal management materials / Z. Yu, Z. Yang // RSC Advances. – 2026. – V. 16. – № 18. – P. 16586-16594.

203. Xiao, S. Scratch behavior of model polyurethane elastomers containing different soft segment types / S. Xiao, M. Hossain, P. Liu, H. Wang, F. Hu, H.J. Sue // Materials & Design. – 2017. – V. 132. – P. 419-429.

204. Jin, X. Design and performance of polyurethane elastomers composed with different soft segments / X. Jin, N. Guo, Z. You, Y. Tan // Materials. – 2020. – V. 13. – № 21. – P. 4991.

205. Sung, C.S.P. Infrared studies of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes / C.S.P. Sung, N.S. Schneider // Macromolecules. – 1975. – V. 8. – № 1. – P. 68-73.

206. Brunette, C.M. Hydrogen-bonding properties of hard-segment model compounds in polyurethane block copolymers / C.M. Brunette, S.L. Hsu, W.J. Mac Knight // Macromolecules. – 1982. – V. 15. – № 1. – P. 71-77.

207. Pourmohammadi-Mahunaki, M. Effect of chain extender length and molecular architecture on phase separation and rheological properties of ether-based polyurethanes / M. Pourmohammadi-Mahunaki, V. Haddadi-Asl, H. Roghani-Mamaqani, M. Koosha, M. Yazdi // Polymer Bulletin. – 2022. – V. 79. – № 10. – P. 8653-8668.

208. Gallu, R. Influence of the chain extender of a segmented polyurethane on the properties of polyurethane-modified asphalt blends / R. Gallu, F. Méchin, J.F. Gérard, F. Dalmas // Construction and Building Materials. – 2022. – V. 328. – P. 127061.

209. Mattia, J. A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol) / J. Mattia, P. Painter // Macromolecules. – 2007. – V. 40. – № 5. – P. 1546-1554.

210. Cheng, B.X. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications / B.X. Cheng, W.C. Gao, X.M. Ren, X.Y. Ouyang, Y. Zhao, H. Zhao, W. Wu, C.X. Huang, Y. Liu, X.Y. Liu // Polymer Testing. – 2022. – V. 107. – P. 107489.

211. Chang, W.L. Decomposition behavior of polyurethanes via mathematical simulation / W.L. Chang // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – V. 53. – № 13. – P. 1759-1769.

212. Xie, F. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers / F. Xie, T. Zhang, P.Bryant, V. Kurusingal, J.M. Colwell, B. Laycock // Progress in Polymer Science. – 2019. – V. 90. – P. 211-268.

213. Amado, J.C.Q. Thermal resistance properties of polyurethanes and its composites / J.C.Q. Amado. – London: IntechOpen, 2019. – 14 p.

214. Farshchi, N. Preparation and characterization of self-healing polyurethane powder coating using Diels-Alder reaction / N. Farshchi, M. Gedan-Smolka, M. Stommel // Polymers. – 2021. – V. 13. – № 21. – P. 3803.

215. Gholami, M. A review on microphase separation measurement techniques for polyurethanes / M. Gholami, V. Haddadi-Asl, I.S. Jouibari // Journal of Plastic Film & Sheeting. – 2022. – V. 38. – № 4. – P. 502-541.

216. Petrova, T.V. Carbon fiber reinforced plastics based on an epoxy binder with the effect of thermally induced self-repair / T.V. Petrova, I.V. Tretyakov, A.V. Kireynov, E.O. Platonova, P.F. Ponomareva, O.V. Alexeeva, V.I. Solodilov, G. Yu. Yurkov, Al.Al. Berlin // Applied Sciences. – 2023. – V. 13. – № 11. – P. 6557.

217. Wang, Z. Fast self-healing engineered by UV-curable polyurethane contained Diels–Alder structure / Z. Wang, H. Yang, B.D. Fairbanks, H. Liang, J. Ke, C. Zhu // Progress in Organic Coatings. – 2019. – V. 131. – P. 131-136.

218. Grzelak, A.W. The influence of diol chain extender on morphology and properties of thermally-triggered UV-stable self-healing polyurethane coatings / A.W. Grzelak, P. Boinard, J.J. Liggat // Progress in Organic Coatings. – 2018. – V. 122. – P. 1-9.

219. Dolci, E. Remendable thermosetting polymers for isocyanate-free adhesives: a preliminary study / E. Dolci, G. Michaud, F. Simon, B. Boutevin, S. Fouquay, S. Caillol // Polymer Chemistry. – 2015. – V. 6. – № 45. – P. 7851-7861.

220. Behera, P.K. Self-healable polyurethane elastomer based on dual dynamic covalent chemistry using Diels-Alder «click» and disulfide metathesis reactions / P.K. Behera, S.K. Raut, P. Mondal, S. Sarkar, N.K. Singha // ACS Applied Polymer Materials. – 2021. – V. 3. – № 2. – P. 847-856.

221. Truong, T.T. Tailoring the hard-soft interface with dynamic Diels-Alder linkages in polyurethanes: toward superior mechanical properties and healability at mild temperature / T.T. Truong, S.H. Thai, H.T. Nguyen, D.T.T. Phung, L.T. Nguyen, H.Q. Pham, L.T.T. Nguyen // Chemistry of Materials. – 2019. – V. 31. – № 7. – P. 2347-2357.

222. Xu, K. Transparent, self-recoverable, highly tough, puncture and tear resistant polyurethane supramolecular elastomer with fast self-healing capacity via «hard-soft» hard domain design / K. Xu, G. Chen, M. Zhao, W. He, Q. Hu, Y. Pu // RSC Advances. – 2022. – V. 12. – № 5. – P. 2712-2720.

223. Zhou, Z. Room temperature self-healing crosslinked elastomer constructed by dynamic urea bond and hydrogen bond / Z. Zhou, S. Chen, X. Xu, Y. Chen, L. Xu, Y. Zeng, F. Zhang // Progress in Organic Coatings. – 2021. – V. 154. – P. 106213.

224. Thompson, D.G. Effects of hydrolysis-induced molecular weight changes on the phase separation of a polyester polyurethane / D.G. Thompson, J.C. Osborn, E.M. Kober, J.R. Schoonover // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – V. 91. – № 12. – P. 3360-3370.

225. Amrollahi, M. Investigation of novel polyurethane elastomeric networks based on polybutadiene-ol/polypropyleneoxide mixture and their structure-properties relationship / M. Amrollahi, G.M.M. Sadeghi, Y. Kashcooli // Materials & Design. – 2011. – V. 32. – № 7. – P. 3933-3941.

226. Yilgör, E. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers / E. Yilgör, E. Burgaz, E. Yurtsever, I. Yilgör // Polymer. – 2000. – V. 41. – № 3. – P. 849-857.

227. Yang, R. A super strong polyurethane elastomer with efficient self-healing performance enabled by partially mixing reversible hard domains / R. Yang, J. Hu, W. Li, X. Zhang // European Polymer Journal. – 2024. – V. 213. – P. 113123.

228. Aguirresarobe, R.H. Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry / R.H. Aguirresarobe, S. Nevejans, B. Reck, L. Irusta, H. Sardon, J.M. Asua, N. Ballard // Progress in Polymer Science. – 2021. – V. 114. – P. 101362.

229. Platonova, E.O. Self-Healing Polyurethanes Based on Natural Raw Materials / E.O. Platonova, P.F. Ponomareva, I.V. Tretyakov, E.S. Afanasyev, S.M. Frolov, Y.O. Mezhuev // Polymer Science, Series C. – 2024. – V. 66. – № 1. – P. 160-171.

230. Jiang, H. Autonomous self-healing and superior tough polyurethane elastomers enabled by strong and highly dynamic hard domains / H. Jiang, T. Yan, M. Cheng, Z. Zhao, T. He, Z. Wang, C. Li, S. Sun, S. Hu // Materials Horizons. – 2025. – V. 12. – № 2. – P. 599-607.