

НОВЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИСЯ СВОЙСТВАМИ

¹Локьяева З.А.*, ^{1,2}Захарова Д.В., ¹Эксакусто П.О., ^{1,2}Сторожук И.П., ^{1,2}Полежаев А.В.

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук

*lokyaeval@gmail.com

Впервые синтезированы и изучены полиуретан-полиалкиленоксидные блок-сополимеры, содержащие фрагменты аддукта, способного к обратимым химическим превращениям по реакции Дильса – Альдера. Все полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и вискозиметрии. С помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определены температурные переходы и термическая устойчивость расплавов блок-сополимеров. Эффект самовосстановления подтвержден с помощью процедуры термоциклирования, которой были подвергнуты предварительно поврежденные образцы модифицированных полиуретанов, и «золь-гель» методом. Показана перспективность начатых работ по созданию самовосстанавливающихся защитных полиуретановых покрытий.

Ключевые слова: полиуретаны, защитные покрытия, блок-сополимеры, самовосстановление, реакция Дильса – Альдера.

NEW POLYURETHANE BLOCK COPOLYMERS WITH SELF-HEALING PROPERTIES

Lokiaeva Z.A.¹, Zakharova D.V.^{1,2}, Eksakusto P.O.¹, Storozhuk I.P.^{1,2}, Polezhaev A.V.^{1,2}

¹N.E. Bauman Moscow State Technical University

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences

Polyurethane-polyalkylene oxide block copolymers containing fragments of an adduct capable of reversible chemical transformations by the Diels-Alder reaction have been synthesized and studied for the first time. All obtained compounds were characterized by IR spectroscopy, and viscometry. The temperature transitions and thermal stability of block copolymer melts were determined by using the methods of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The self-healing effect was confirmed using the thermal cycling procedure, which was subjected to pre-damaged samples of modified polyurethanes, and the "sol-gel" method. The perspective of the work begun on the creation of self-healing protective polyurethane coatings are shown.

Keywords: polyurethanes, protective coatings, block copolymers, self-healing, Diels – Alder reaction

Введение

Полиуретановые защитные покрытия (ПЗП) обладают превосходными адгезией, прочностью, эластичностью, износостойкостью, твердостью, блеском и химической стойкостью [1–8]. Благодаря такому ценному комплексу свойств, полиуретаны различного строения являются лидером на рынке защитных покрытий для различных поверхностей. Потребителями таких материалов являются автомобильная, авиационная, нефтегазодобывающая и перерабатывающая промышленности, строительство [9–14]. Потребности в защитных полиуретановых покрытиях особенно быстро растут при производстве оригинального оборудования и приборов, промышленного емкостного оборудования и трубопроводных систем, строительстве транспортных объектов (мосты, эстакады) и бытовой техники [15].

Однако наряду с ценным комплексом свойств полиуретаны обладают значительными недостатками, среди которых невозможность переработки отходов, либо низкая эффективность существующих методов, использование гидроадсорбентов и пеногасителей для снижения восприимчивости ароматических изоцианатов к влаге окружающей среды, возникновение дефектов и последующее за ними разрушение [16–22]. В связи с этим, в последнее время исследования в области защитных покрытий были сосредоточены на

разработке новых полиуретанов с повышенной твердостью и прочностью, увеличении их стабильности путем химической модификации. Интересным направлением работ в этой области является создание самовосстанавливающихся материалов, которые под воздействием внешнего воздействия (нагрев, излучение или электричество) способны к восстановлению структуры и физико-механических характеристик материала, подвергнувшегося повреждению [23–27].

Свойство самовосстановления для полиуретановых материалов может быть достигнуто различными способами. Первый способ – введение в полимерную матрицу микрокапсулированного жидкого заживляющего агента и твердых каталитических добавок, например, в процессе ее синтеза, которые вступают в реакцию в зоне повреждения [28, 29]. Очевидным недостатком данного метода является ограниченное количество «залечивающего» реагента, это приводит к тому, что процесс «залечивания» возможно осуществить только один раз [30].

Второй способ создания самовосстанавливающегося полимерного материала основывается на введении в его химическую структуру фрагментов, способных к динамическим обратимым ковалентным взаимодействиям. Обратимая реакция Дильса – Альдера между фрагментами фурана и малеимида является наиболее перспективным подходом для создания динамических самовосстанавливающихся полимеров. Например, аддукты реакции Дильса-Альдера образуются между полимером, содержащим фурановые группы, и сшивающим бисмалеимидным реагентом [31–33]. Однако в данном случае самовосстановление сопровождается следующими трудностями: низкий массоперенос в вязкой среде, низкая скорость протекания реакции полимераналогичного превращения по Дильс – Альдеру [34].

Решением данной проблемы может стать введение в структуру полимера низкомолекулярных удлинителей цепи на основе заранее синтезированных аддуктов, полученных по реакции Дильса – Альдера между различными бисмалеимидами и фурфуроловым спиртом [35]. И здесь, стоит отметить, что синтез полиуретанов с применением таких аддуктов, а также влияние подобных структур на свойства полимеров мало изучены.

В данной статье описан синтез серии полиуретан-полиалкиленоксидных (ПУ-ПАО) блок-сополимеров (БСП) с соотношением жесткого и мягкого блоков 60:40, 50:50, 60(40/20):40 и 50(30/20):50 масс. %. В качестве динамического Дильс – Альдеровского аддукта для синтеза жестких блоков полиуретана был использован продукт реакции (4,4'-дифенилметан)-бисмалеимида и фурфуролового спирта. Были изучены химическое строение, свойства и способность к самовосстановлению полученных блок-сополимеров.

Эксперимент

Материалы

Фурфуроловый спирт (99,5 %, «Компонент-реактив») и 1,4-бутандиол («Компонент-реактив») были очищены методом вакуумной дистилляции. Толуилендиизоцианат (ТДИ) (толуол-2,4-диизоцианат, 80 %, «Aldrich») и аддукт дифенилметан-бисмалеимида с фурфуроловым спиртом (БМФС) (1,10-(метилendioкси 1,4-фенилен)бисмалеимид, 95 %, «Aldrich») были использованы без предварительной очистки. Полиалкиленоксид (ПАО) марки «Лапрол 2000» (сополимер окисей этилена и пропилена состава 70:30 % масс. с молекулярной массой 2000 Да, «Макромер») перед использованием был высушен в вакууме при 110 °С. Диметилформамид (ДМФА) (N,N-диметилформамид, «Acros») был перегнан перед использованием.

Методы

ИК-спектроскопия. ИК-спектроскопию проводили на спектрометре «Nicolet iS10» в диапазоне от 4000 до 650 см⁻¹ на кристалле германия.

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе «NETZSCH TG 209 F1 Libra» в открытых алюминиевых тиглях в температурном диапазоне от 30 до 550 °С с шагом нагрева 10 K/min. Масса навески образца составляла от 2 до 3 мг.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Тепловое поведение материалов было исследовано методом ДСК с помощью «NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix» в диапазоне температур от –80 до 160 °С при скоростях нагрева/охлаждения 5K/мин. Масса навески образца составляла от 10 до 15 мг.

Вискозиметрия. Определение приведенной вязкости образцов проводили на капиллярном вискозиметре Освальда согласно ГОСТ 18249-72. Растворы полимеров готовились в хлороформе. Концентрация растворов составила 0,5 г/дл.

Синтез ПУ-ПАО2000 / 60:40 масс.% (НМ1)

Бутандиол (2,046 г, 22,73 ммоль, 0,93 экв.), Лапрол 2000 (3,680 г, 1,84 ммоль, 0,07 экв.) и ДМФА (10 мл) помещали в двугорлую колбу объемом 100 мл в токе аргона, затем добавляли катализатор ДАБКО (0,060 г, 0,54 ммоль, 0,02 экв.) и перемешивали при 25 °С в течение 10 мин. до гомогенизации. После этого в колбу добавляли ТДИ (4,273 г, 24,56 ммоль, 1 экв.) и перемешивали раствор при 65 °С в течение 8 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. По завершении реакции реакционную смесь выливали в воду при перемешивании. Полученное вещество сушили на воздухе при 60 °С. Выход составил 8,680 г (87 % от теоретического).

Синтез ПУ-ПАО2000 / 60(40/20):40 масс. % (М1)

Бутандиол (1,364 г, 15,16 ммоль, 0,77 экв.), аддукт БМФС (1,522 г, 2,75 ммоль, 0,14 экв.), Лапрол 2000 (3,680 г, 1,84 ммоль, 0,09 экв.) и катализатор ДАБКО (0,060 г, 0,54 ммоль, 0,04 экв.) помещали в двухгорлую колбу в токе аргона, прибавляли ДМФА (10 мл) и перемешивали в течение 30 мин. для растворения аддукта. Затем в колбу приливали ТДИ (3,434 г, 19,74 ммоль, 1 экв.) в противотоке аргона и перемешивали раствор при 65 °С в течение 8 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. После завершения реакции реакционную смесь выливали в воду при перемешивании. Полученное вещество сушили на воздухе при 60 °С. Выход составил 4,027 г (40 %).

Синтез ПУ-ПАО2000 / 50:50 масс. % (НМ2)

Бутандиол (1,194 г, 13,27 ммоль, 0,89 экв.), Лапрол 2000 (3,219 г, 1,61 ммоль, 0,11 экв.) и ДМФА (10 мл) помещали в двухгорлую колбу в токе аргона, затем добавляли катализатор ДАБКО (0,060 г, 0,54 ммоль, 0,04 экв.) и перемешивали раствор при 25 °С в течение 10 мин. до гомогенизации. После этого в колбу приливали ТДИ (2,587 г, 14,87 ммоль, 1 экв.) и перемешивали при 65 °С в течение 8 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. После завершения реакции реакционную смесь выливали в воду при перемешивании. Полученное вещество сушили на воздухе при 60 °С. Выход составил 6,135 г (88 %).

Синтез ПУ-ПАО2000/ 50(30/20):50 масс. % (М2)

Бутандиол (1,023 г, 11,37 ммоль, 0,69 экв.), аддукт БМФС (1,522 г, 2,75 ммоль, 0,17 экв.), Лапрол 2000 (4,599 г, 2,30 ммоль, 0,14 экв.) и катализатор ДАБКО (0,060 г, 0,54 ммоль, 0,04 экв.) помещали в двухгорлую колбу в токе аргона, прибавляли ДМФА (10 мл) и перемешивали суспензию в течение 30 мин. до растворения аддукта. Затем в колбу приливали ТДИ (2,856 г, 16,41 ммоль, 1 экв.) в противотоке аргона и перемешивали раствор при 65 °С в течение 8 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. После завершения реакции реакционную смесь выливали в воду при перемешивании. Полученный продукт сушили на воздухе при 60 °С. Выход составил 3,650 г (37 %).

Результаты и обсуждение

Аддукт БМФС – продукт реакции бисмалеимид-дифенилметана и фурфуроливого спирта был получен по методике, описанной в работе [35] (рис. 1).

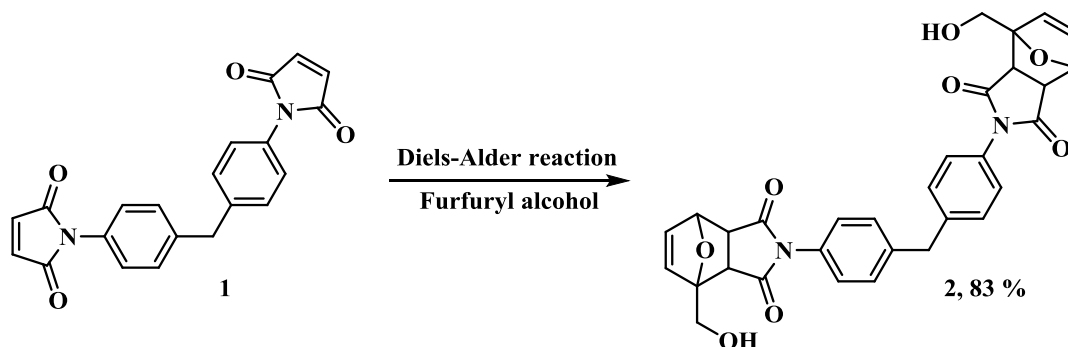


Рис. 1. Схема получения аддукта БМФС по реакции Дильса – Альдера [35]

Для получения немодифицированных полиуретанов к смеси 1,4- бутандиола, Лапрола-2000, а также катализатора ДАБКО в диметилацетамиде прибавляли толуилендиизоцианат. Для получения модифицированных с помощью аддукта БМФС полиуретанов к смеси 1,4-бутандиола, Лапрола-2000, аддукта, а также катализатора ДАБКО в диметилацетамиде прибавляли толуилендиизоцианат. Соотношения использованных реагентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соотношение (г-экв.) реагентов при синтезе ПАО-ПАО

Образец	ТДИ	1,4-Бутандиол	Лапрол-2000	ДАБКО	БМФС
М1	1	0,77	0,09	0,03	0,14
НМ1	1	0,93	0,07	0,02	–
М2	1	0,69	0,14	0,03	0,17
НМ2	1	0,89	0,11	0,04	–

где М – Модифицированный полиуретан, НМ – не модифицированный полиуретан.

Уравнения реакций синтеза блок-сополимеров НМ1, НМ2, М1, М2 представлены на рис. 2.

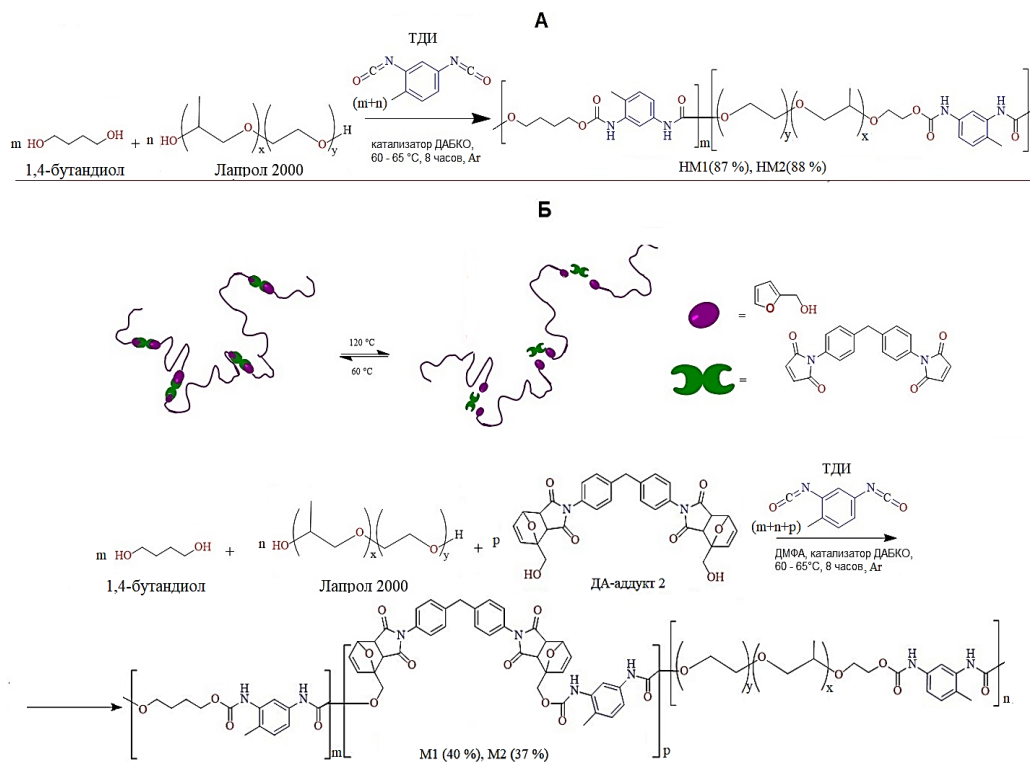


Рис. 2. Уравнения синтеза блок-сополимеров НМ1 и НМ2 (А) и М1 и М2 (Б)

Реакцию поликонденсации проводили в течение 8 ч. Мониторинг реакции вели с помощью метода ИК-спектроскопии. Характеристической является область 2000–3750 см^{-1} . Так, ИК спектр для реакционной смеси до прибавления ТДИ содержит полосу поглощения при 3442 см^{-1} , соответствующую гидроксильным группам. После прибавления ТДИ в ИК спектре реакционной смеси наблюдается полоса поглощения при 2277 см^{-1} , соответствующую изоцианатным группам. При протекании реакции постепенно исчезают полосы поглощения, соответствующие гидроксильным и изоцианатным группам, и появляется полоса поглощения при 3273 см^{-1} , соответствующая полиуретановым группам.

На рис. 3 приведены ИК спектры для пленок из синтезированных блок-сополимеров. Стоит отметить, что в случае полимеров НМ1, НМ2 в спектрах данных образцов наблюдается сложная полоса поглощения 3270–3500 см^{-1} , что может быть обусловлено неполной конверсией гидроксильных фрагментов в уретановые группы.

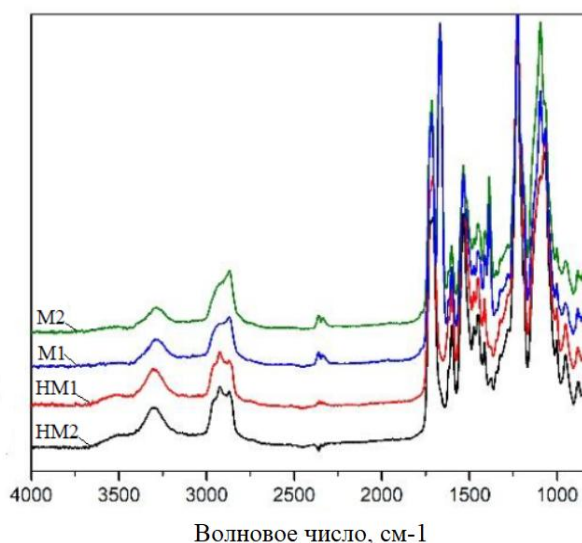


Рис. 3. ИК спектры образцов НМ1, НМ2, М1, М2

Приведенная вязкость 0,5 % масс. растворов блок-сополимеров в диметилформамиде была измерена при 25 °С и составила 0,21 дЛ/г для М1, 0,3 дЛ/г для М2, 0,6 дЛ/г для НМ1 и 0,8 дЛ/г для НМ2. Снижение значений приведенной вязкости при переходе от НМ1 к М1 и от НМ2 к М2 может быть обусловлено низкой реакционной способностью аддукта или наличием в нем монофункциональной примеси, блокирующей концевые группы растущих цепей и приводящей к реакции обрыва цепи.

Термоаналитические методы исследования

Образцы полиуретанов, модифицированных аддуктом БМФС, были исследованы (рис. 4) с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили в открытых алюминиевых тиглях при нагреве образцов от –80 до 160 °С со скоростью 5К/мин. Масса навески образца составляла от 10 до 15 мг. Найдено, что температура стеклования фазы, образованной блоками ПАО, составляет –67 °С. Однако, приборные ограничения и, очевидно, высокая полидисперсность блоков полиуретана не позволили определить температуру стеклования жесткой полиуретановой фазы испытываемых образцов. Эндотермические пики при 124 °С для образца М1 и 125 °С для образца М2 относятся к процессу протекания обратной реакции Дильса – Альдера, так как при этой же температуре наблюдается эндотермический процесс, соответствующий обратной реакции Дильса – Альдера в исходном аддукте БМФС согласно данным ДСК [35].

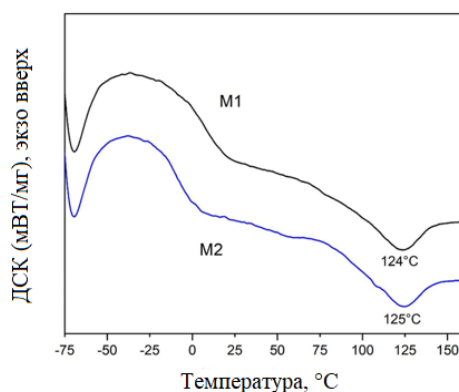


Рис. 4. ДСК-кривые для образцов М1 и М2

Термическая стабильность модифицированных аддуктом БМФС полиуретанов (М1, М2) и немодифицированных полиуретанов (НМ1 и НМ2) была исследована с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) в атмосфере аргона (рис. 5). Измерения проводили в открытых алюминиевых тиглях в температурном диапазоне от 30 до 550 °С при скорости нагрева 10К/мин. Масса навески образца составляла 2–3 мг. ТГА показал значительную разницу в термической стабильности между исследуемыми образцами. Так, температура, соответствующая 5 % потери массы образца, составляет 148 °С и 228 °С для образцов М1, М2, соответственно. Очевидно, это связано с тем, что полимеры имеют разную молекулярную массу. Низкомолекулярный М1, с приведенной вязкостью 0,21 дЛ/г, имеет большее содержание концевых групп, наличие которых значительно снижает термическую стабильность полимера.

Для обоих образцов наблюдается двухстадийный процесс разложения (рис. 5). Первая стадия разложения первичной структуры полимеров соответствует температурному диапазону 250–350 °С (потери массы составляют около 50 и 40 % масс. для образцов М1 и М2, соответственно). Вторая стадия разложения (вторичной более термостойкой структуры) соответствует температурному диапазону 350–450 °С (потери около 90 и 80 масс. % для образцов М1 и М2, соответственно).

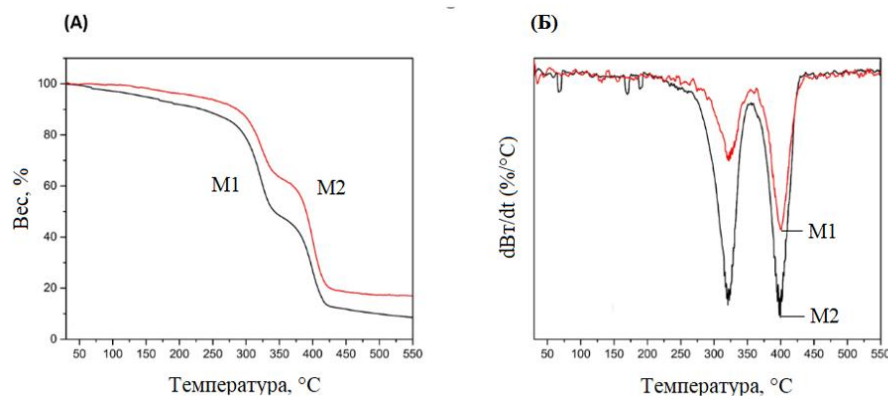


Рис. 5. Кривые ТГА (А) и ДТА (Б) для модифицированных полиуретанов М1 и М2

В табл. 2 собраны ключевые термические параметры для образцов М1, М2, НМ1 и НМ2.

Таблица 2

Термические параметры соединений М1 и М2

Полимер	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Коксовый остаток, масс. %	$T_{\text{ретро-ДА (ДСК)}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ст.}}, ^\circ\text{C}$ фазы ПАО
М1	148	399	8,5	124	-67
НМ1	271	400	21,6	—	-67
М2	228	400	17,0	125	-67
НМ2	280	394	18,7	—	-67

Для немодифицированных образцов НМ1 и НМ2 наблюдается близкая термическая устойчивость. Так, температура, соответствующая 5 % потери массы образца, составляет 271 °С и 280 °С для образцов НМ1, НМ2, соответственно. Возможно, меньшая термостойкость НМ1 также объясняется его меньшей молекулярной массой по сравнению с НМ2 и большим содержанием активных концевых групп (приведенные вязкости образцов составляют 0,6 и 0,8 дл/г, соответственно). Аналогично полимерам М1 и М2, для обоих немодифицированных полиуретанов (НМ1, НМ2) наблюдается двухстадийный процесс разложения (рис. 6).

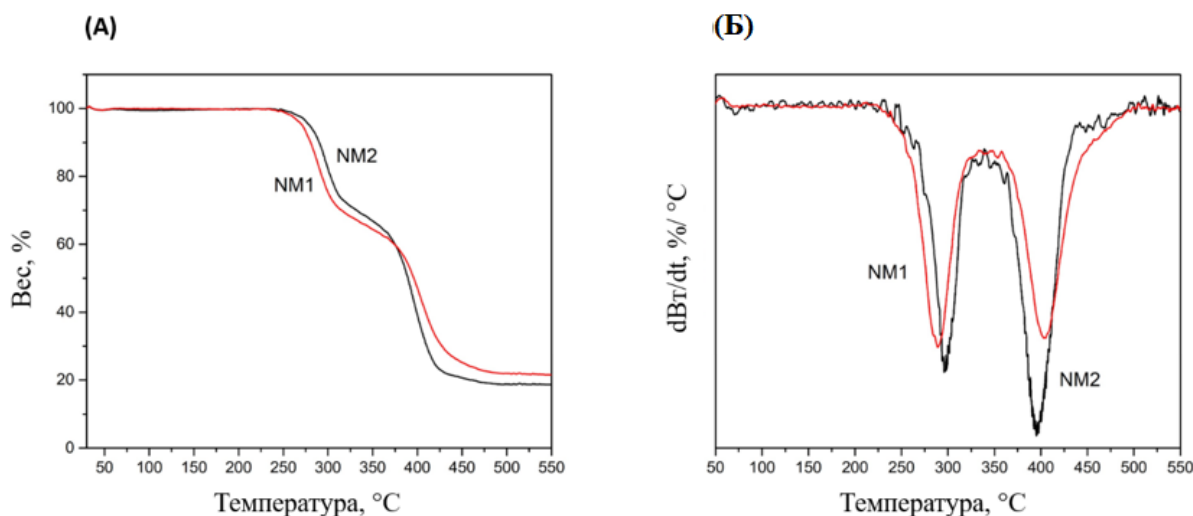


Рис. 6. Кривые ТГА (А) и ДТА (Б) для не модифицированных полиуретанов НМ1 и НМ2

Методы оценки эффекта самовосстановления

Для оценки способности модифицированных образцов полиуретанов к заживанию на пленочные образцы М1 и М2, полученные поливом 7 % растворов в хлороформе, были нанесены дефекты с помощью лезвия. Поврежденные образцы подвергли термической обработке по режиму: 10 минут при 120 °С и 24 ч при 60 °С (рис. 7). Для наглядного подтверждения термической обратимости процесса также использовали «золь-гель» метод: образование геля происходило через 24 ч при 60 °С, образование золя через 10 мин. при 120 °С (рис. 8А, 8Б). Вследствие малой толщины образцов и предположительно низкой молекулярной массы блок-сополимеров процесс заживания не требует длительного нагревания из-за большей подвижности молекулярных цепей, как это описано у других авторов [34].

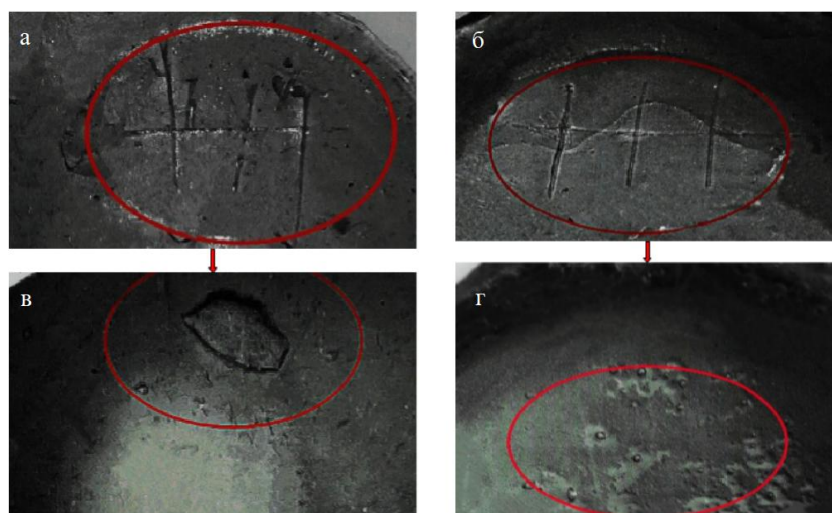


Рис. 7. Процесс залечивания образцов М1 и М2: а, б – образцы после нанесения дефекта, в, г – образцы после выдерживания 10 минут при 120 °С и 24 ч при 60 °С

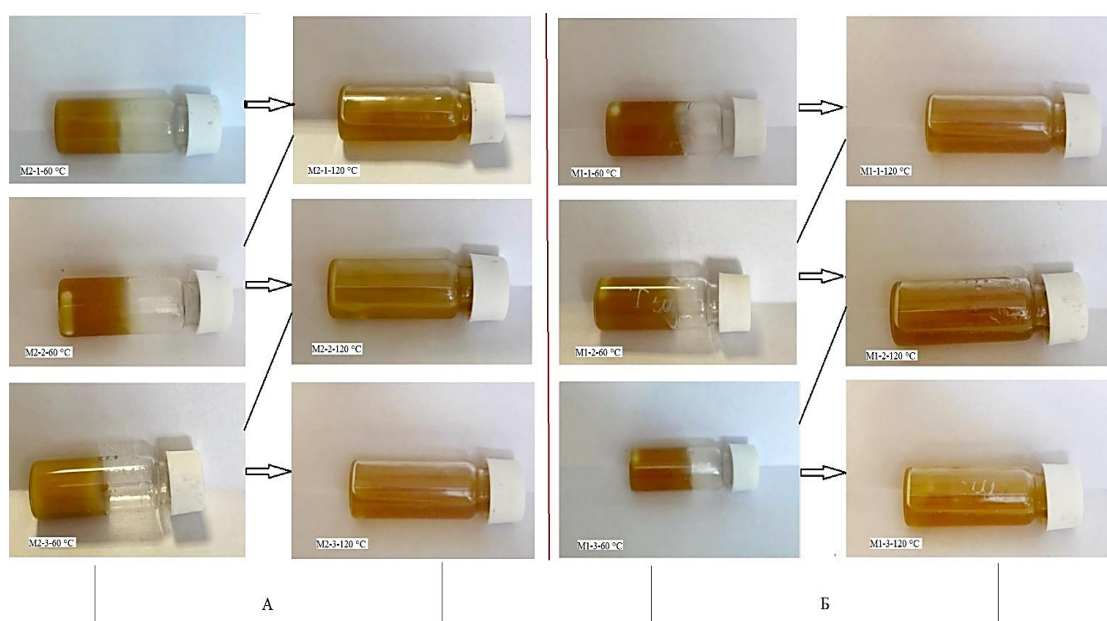


Рис. 8. Исследование термической обратимости Дильса – Альдеровских связей в образцах М1 и М2 золь-гель методом: А – образование геля при 60 °С и золя при 120 °С для образца М2, Б – образование геля при 60 °С и золя при 120 °С для образца М1

Выводы

Впервые синтезированы и изучены полиуретан-полиалкиленоксидные блок-сополимеры, содержащие в макроцепи фрагменты аддукта, способного к обратимым химическим превращениям по реакции Дильса – Альдера. Найдено, что синтезированные полиуретаны хорошо растворяются в доступных органических растворителях и обладают эффектом самозалечивания дефектов при нагревании пленочных образцов по режиму 10 мин. при 120 °С и 24 ч при 60 °С. Показана перспективность начатых работ по созданию самовосстанавливающихся защитных полиуретановых покрытий.

Благодарности

Авторы благодарят проект РНФ 21-73-20117, Фонд содействия инновациям (ФСИ) «АЭРОНЕТ» 14786ГУ/2019 от 12.08.2019 за поддержку синтетической работы, а также Министерство Образования и Науки Российской Федерации и Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана за предоставленную инфраструктуру для выполнения проекта.

Библиография

1. Kubitza W. Water Based Two-Pack Polyurethane Paints // J. Oil Color Chem. Assoc. 1992. V. 75. P. 340–347.
2. Shoaker S.H. Two-Component Osopolyester Urethane Coatings for Plastics // J. Coat. Technol. 1990. V. 62, N 787. P. 49–55.
3. Gregorovich B.V., Hazan I. Environmental Etch Performance, and Scratch and Mar of Automotive Clearcoats // Prog. Org. Coat. 1994. V. 24, N 4. P. 131–146.
4. Vessot S., Andrieu J., Laurent P. Air Convective Drying and Curing of Polyurethane-Based Paints on Sheet Molding Compound Surfaces // J. Coat. Technol. 1998. V. 70, N 882. P. 67–76.
5. Hegedus C.R., Pulley D.F., Spadafora S.J. A Review of Organic Coating Technology for US Naval Aircraft // J. Coat. Technol. 1989. V. 61. P. 31–44.
6. Bierwagen G. Next generation of aircraft coatings systems // Journal of Coatings Technology. 2001. V. 73. P. 45–52.
7. Sanders H., Frish C.K. Polyurethanes: Chemistry and Technology. Part I Chemistry // High Polymers. 2015. V. 16. P. 354–362.
8. Gite V.V., Kapadi U.R., Hundiwal D.G. Polyurethane Coatings: An Overview // Paint India. 2003. V. 53, N 9. P. 47–58.
9. Krol P. Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52, N 6. P. 915–1015.
10. Doren K.H., Ehbing H., Hassler C., Ramthun J., Stollwerck G., Eiben R., Niedermeyer M., Schuster P. Solar Modules with a Transparent Polyurethane Front Side and a Process for Producing Same // US, 7049803 B2[P]. 2009-03-23
11. Shembel E.M., Shmyryeva A. Photovoltaic Module // US, 0000656A1[P]. 2009-01-01
12. Shembel E.M., Shmyryeva A., Redko V., Pastushkin T., Todosiychuk T., Kosyanchuk L. Transparent Polymer Materials for Encapsulation of Optical Devices and Photovoltaic Module that Uses This Polymer // US, 0017268A1[P]. 2011-01-27
13. Aitken R.R., Jeffs G.M.F. Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanates: Thermal Transitions // Polymer. 2017. V. 18, N 2. P. 197–198.
14. Chattopadhyay D.K., Webster D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. P. 1068–1133.
15. Chen T.A., Wojcik R.T. Polyurethane Coatings for Metal and Plastic Substrates // Metal Finishing. 2000. V. 98. P. 1010–1016.
16. Magnin A., Pollet E. Evaluation of biological degradation of polyurethanes // Biotechnology Advances. 2020. V. 39. P. 107457–107463.
17. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S. Polyurethane types, synthesis and applications – a review // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 114453–14482.
18. Kurańska M., Prociak A. Innovative porous polyurethane-polyisocyanurate foams based on rapeseed oil and modified with expandable graphite // Industrial Crops and Products. 2017. V. 95. P. 316–23.
19. Connolly M., King J., Shidaker T. Pultruding Polyurethane Composite Profiles: Practical Guidelines for Injection Box Design, Component Metering Equipment, and Processing // COMPOSITES. 2005. V. 15. P. 1101–012.
20. Babaarslan O., Sarioğlu E., Ertek Avcı M. A comparative study on performance characteristics of multi-component core-spun yarns containing cotton/PET/elastane // The Journal of the Textile Institute. 2020. V. 111. P. 775–784.
21. Datta J. Thermo-Chemical Decomposition Study of Polyurethane Elastomer Through Glycerolysis Route with Using Crude and Refined Glycerine as a Transesterification Agent // Journal of Polymers and the Environment. 2018. V. 26. P. 166–174.
22. Anuar Sharuddin S.D., Abnisa F., Wan Daud W.M.A. A review on pyrolysis of plastic wastes // Energy Conversion and Management. 2016. V. 115. P. 308–326.

23. Зубарев П.А. Защитные износостойкие покрытия на основе модифицированных полиуретанов: дисс. ... канд. тех. наук: 05.23.05 / П.А. Шаляпина; Пенз. гос. ун-т арх-ры и стр-ва. – Пенза, 2014. 128 с.
24. Kemona A., Piotrowska M. Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 10047–10067.
25. Gerlock J.L., Braslaw J., Mahoney L.R., Ferris F.C. Reaction of polyurethane foam with dry steam: Kinetics and mechanism of reactions // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1980. V. 18. P. 541–557.
26. Zia K.M., Bhatti H.N., Ahmad Bhatti I. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review // *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. P. 675–692.
27. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R. Self-Healing Polymers and Composites // *Annual Review of Materials Research*. 2010. V. 40. P. 179–211.
28. Meure S., Wu D. The biomimetic approach to self-healing polymer composite development in the aerospace industry // *Proceedings of the First International Conference on Self-Healing Materials*. 2022. V. 111. P. 1–7.
29. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic healing of polymer composites // *Nature*. 2001. V. 409. P. 794–797.
30. Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R. Self-healing materials with microvascular networks // *Nature: Materials*. 2007. V. 6. P. 581–585.
31. Wool R.P. Self-healing materials: a review // *Soft Matter*. 2008. V. 4. P. 400–418.
32. Chen X., Dam Matheus A., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt S.R., Sheran K., Wudl F. Thermally Remendable Cross-Linked Polymeric Material // *Science*. 2002. V. 295. P. 1698–1702.
33. Chen X., Wudl F., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1802–1807.
34. Platonova E.O., Vlasov E.Y., Pavlov A.A., Kireynov A., Nelyub V.A., Polezhaev A.V. Self-healing polyurethane based on a difuranic monomer from a biorenewable source // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. P. 47869–47884.
35. Zakharova D.V., Lok'yaeva Z.A., Pavlov A.A., Polezhaev A.V. New Chain Extenders for Self-Healing Polymers // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899. P. 628–637.