

УДК 661.725.82, 547.495.1

**М.Я. Кузьменко, О.М. Кузьменко, Т.Г. Філінська, В.В. Бугрим**

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОДИУРЕТАНОВМІСНИХ КАРБОФУНКЦІОНАЛЬНИХ СПИРТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЗОЦІАНАТУ

**ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Наведені дані з синтезу нового ряду раніше не описаних олігодиуретанкарбофункціональних спиртів на основі аліфатичних індивідуальних або олігомерних діолів та полізоціанату при наступному співвідношенні: один моль відповідного діолу на один грам-еквівалент полізоціанату. Одержані сполуки являють собою прозорі, однорідні, ледь забарвлені речовини з темним відтінком, частина з яких при кімнатних умовах кристалізується, а інша частина являє собою дуже в'язкі, липкі рідини. Наведені їх фізико-хімічні константи ( $n_D^{20}$ , мас.% –ОН груп, мас.% останніх –NCO груп, вміст уретанових груп). Такі олігодиуретановмісні карбофункціональні спирти добре розчинні в кетонах, естерах, етерах, хлорвмісних та ароматичних вуглеводнях, аprotонних розчинниках. Вони погано і навіть зовсім не розчиняються в неполярних вуглеводнях (гексан, гептан тощо). Їх структура підтверджена функціональним аналізом, ІЧ-спектрами.

**Ключові слова:** полізоціанат, діоли, реакція приєднання, олігодиуретановмісні карбофункціональні спирти, розчинність.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2022-145-6-49-55

### **Вступ**

Полімерні матеріали широко використовуються в різних галузях промисловості. Їх застосовують в складі захисних покрівок, герметиків, клеїв; для виготовлення деталей ущільнюючого, зносостійкого, антифрикційного та інших напрямів призначення [1–9]. Перспективними є поліуретани, що мають в своїй структурі полярні уретанові групи, які здатні до утворення сітки фізичних взаємодій з підвищеною когезійною міцністю. Тому роботи з синтезу нових сировинних сполук і вивченню властивостей поліуретанових матеріалів з їх використанням є актуальними та затребуваними, оскільки такий шлях дозволяє розробляти нові поліуретанові матеріали або модифікувати вже відомі з метою підвищення їх експлуатаційних характеристик, а також одержувати деталі з них з набагато більшим ресурсом роботи в умовах екстремальних зовнішніх навантажень.

Однак, при використанні високомолекулярних лінійних поліуретанів, внаслідок притаманності їм високій в'язкості, навіть в розплавах ус-

кладнюються процес гомогенізації як з наповнювачами, так і з іншими класами полімерів, при одержанні композиційних матеріалів зі специфічним комплексом властивостей; це робить процес виробництва якісних виробів з таких сумішей дуже складним, а часто і неможливим.

В цих випадках доцільніше як вихідні сполуки використовувати олігомерні ізоціанати, або олігодиуретанізоціанати, або олігоуретановмісні спирти, які мають набагато меншу молекулярну масу, легше і при більш низькій температурі переходят в текучий стан, швидше і легше гомогенізуються з наповнювачами або іншими компонентами. У той же час, будучи більш високомолекулярними, в порівнянні з індивідуальними сполуками, вони вже не леткі, набагато менш токсичні, і з ними вже можливо працювати з використанням загальних вимог техніки безпеки.

Такі олігомерні сполуки можливо легко виготовляти в умовах спеціалізованого виробництва, і вони можуть зберігатися роками, не втрачаючи своїх властивостей під дією вологи

© М.Я. Кузьменко, О.М. Кузьменко, Т.Г. Філінська, В.В. Бугрим, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Synthesis and properties of oligodiurethane-containing carbofunctional alcohols based on polyisocyanate*

повітря або значних змін температур.

Продовжуючи роботи з синтезу та застосування нових олігоуретаномісних карбофункціональних спиртів, було доцільним, використовуючи реакцію поліприєднання, синтезувати та описати новий ряд сполук на основі індивідуальних або олігомерних діолів різної молекулярної маси і природи ( $-\text{OH}$ ) груп в їх структурі і поліїзоціанату, для подальшого використання в різних композиційних матеріалах.

#### *Експериментальна частина*

Як вихідні сполуки використовували:

— індивідуальні аліфатичні гліколіз (виробництва РФ):

- 1,4-бутиленгліколь (БГ) за ТУ 6-09.082-78;
- диетиленгліколі (ДЕГ) за ГОСТ 10136-07;
- триетиленгліколь (Тр.ЕГ) за ТУ 6-01.864-78;
- тетраетиленгліколь (Тет.ЕГ) за ТУ 6-09.3527-79;

— олігоетердіолі (виробництва РФ):

а) поліоксипропіленгліколь формули  $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_{3,96}-\text{H}$  з молекулярною масою 260 од. (ПОПГ-260) за ТУ 6-05.221.826-80;

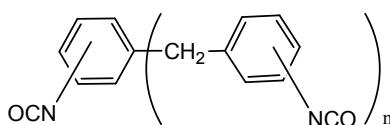
б) поліоксипропіленгліколь формули:  $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_{6,61}-\text{H}$  з молекулярною масою 410 од. (ПОПГ-410) за ТУ 6-05.1986-85;

в) поліоксипропіленгліколь формули:  $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_{16,65}-\text{H}$  з молекулярною масою 1000 од. (ПОПГ-1000) за ТУ 6-05.2121-71.

Оскільки наявність в діолях навіть невеликої кількості води може спровокувати побічні напрямки реакцій при уретаноутворенні, то всі вище перелічені діоли перед використанням в реакції сушили від адсорбованої води шляхом азеотропного відгоняння з толуолом.

Як ізоціанатні компоненти використовували поліїзоціанат марки РМ-200 (виробництва КНР) з вмістом вільних  $-\text{NCO}$  груп на рівні 30,5 мас.% (г-екв.=137,74).

В розрахунках прийнята сумарна усереднена формула поліїзоціанату (ПІЦ, Сурізон, РФ; Desmodur, 44V-Bayer AG, ФРН; Mondur MP, Mobay Cnem., США, Surpasec DN-ICI, Велика Британія; Millionate, MR-Nipoly, Японія; Napiol ZPQ 820, Франція; Systand, SWS, ФРН), який являє собою суміш ізомерних продуктів загальної формулі:



з невеличкою кількістю 2,4'- та 4,4'- ізомерів МДІ (4,4'-дифенілметандіізоціанату).

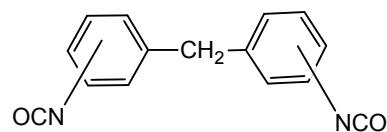
Для марки А (ТУ 113-03-375-75; РФ) вміст вільних  $-\text{NCO}$  груп складає 30–31 мас.%. Для марки В (ТУ 113-03-28-6-78; РФ) вміст вільних  $-\text{NCO}$  груп складає 29,5–30,0 мас.%. Для марки Д (ТУ 113-03-29-22-84; РФ) вміст вільних  $-\text{NCO}$  груп складає 29,5–30,0 мас.%.

Взятий як вихідний досліджуваний зразок ПІЦ (країна походження КНР) і який має мас.% вільних  $-\text{NCO}$  груп на рівні 30,5, відповідає марці А (РФ).

Грам-еквівалент такого зразку ПІЦ буде складати величину:

$$\text{г-екв.} = (\text{М.м.}_{(-\text{NCO})} \cdot 100) / \text{мас.}\%_{(-\text{NCO})} = \\ = (42,01 \cdot 100) / 30,5 = 137,74 \text{ г.}$$

При значенні в усередненій формулі показника  $n = 1$ , формула перетвориться в наступну:



В такому випадку усереднена молекулярна маса дослідного зразка ПІЦ буде наступною:

$$\text{М.м.} = 137,74 \cdot 2 = 275,48 \text{ г.}$$

Для довідки: М.м. чистого МДІ (4,4'-дифенілметандіізоціанату) дорівнює 250,15 г; г-екв.=125,075 г.

Середня величина  $n$  в такому випадку буде дорівнювати:

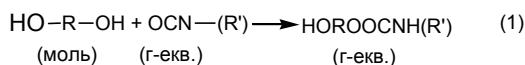
$$n = 275,48 / 250,15 = 1,1$$

і вона враховується у величині реального знайденого грам-еквіваленту.

В подальшому в розрахунках синтезу низки нових олігодиуретаномісних карбофункціональних спиртів (ОДУВКС) на базі дослідного зразка ПІЦ, як вихідні значення показників будуть задіяні наступні: М.м.=275,48 г; г-екв.=137,74; мас.% $(-\text{NCO})$  груп=30,5.

Як розчинник використовували циклогексанон (ТУ 6-09-05227-95) виробництва Рівненського ПРАТ «Азот», Україна.

Співвідношення ізоціанатної та діольної компоненти при синтезі олігоуретаномісних карбофункціональних спиртів підбирали, виходячи з наступного: на кожний один г-екв. ізоціанатної компоненти — один моль відповідного діолу, згідно з рівнянням реакції:



де R – залишок аліфатичного діолу з молекулярною масою від 90 до 1000 од.; R' – залишок поліїзоціанату.

Були проведені наступні реакції і охарактеризовані (табл.) наступні олігомери:

- ОДУВКС-1: (1 моль ПІЦ+2 моль БГ);
- ОДУВКС-2: (1 моль ПІЦ+2 моль ДЕГ);
- ОДУВКС-3: (1 моль ПІЦ+2 моль Тр.ЕГ);
- ОДУВКС-4: (1 моль ПІЦ+2 моль Тет.ЕГ);
- ОДУВКС-5: (1 моль ПІЦ+2 моль ПОПГ-260);
- ОДУВКС-6: (1 моль ПІЦ+2 моль ПОПГ-410);
- ОДУВКС-7: (1 моль ПІЦ+2 моль ПОПГ-1000).

Хід реакції, за постійної температури ( $68 \pm 1^\circ\text{C}$ ), контролювали за зміною в реакційній масі кількості вільних –NCO груп у часі. Після їх повного вичерпання (~3–4 год), реакційну масу витримували ще одну годину, знову перевіряли наявність вільних –NCO груп і за їх відсутності масу охолоджували і аналізували.

Оскільки кінцеві цільові продукти (особливо в дослідах з використанням індивідуальних діолів) є дуже в'язкі і липкі продукти (винахають труднощі при вилученні з реактора і виконанні аналізу), то синтез всіх олігомерів проводили в ідентичних умовах, у вигляді 50 мас.% розчину в циклогексаноні.

Потім невелику наважку розчину цільового продукту вакуумували при  $130^\circ\text{C}$  в вакуум термошафі в тонкому шарі при тиску 1–3 мм рт. ст. до припинення зміни маси продукту і після охолодження вимірювали відповідні фізико-хімічні константи.

Показник рефракції вимірювали при  $20^\circ\text{C}$  за допомогою рефрактометра ИРФ-22. ІЧ-спектри знімали з використанням спектрометра Specord 80, а їх ідентифікацію виконували згідно з джерелом [10]. Молекулярні маси вимірювали з використанням прецизійного ебуліометра ЭП-68 в толуолі.

Як приклад наводимо методику синтезу сполуки 3 (таблиця).

В чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, зворотним холодильником, термометром, трубкою для підводу азоту та крапельною лійкою, завантажують 150,06 г (1 моль) триетиленгліколю та 150,06 г циклогексанону. Суміш

гомогенізують і нагрівають до  $68^\circ\text{C}$ . Після цього через крапельну лійку додають суміш 137,74 г (1 г-екв.) поліїзоціанату з 137,74 г циклогексанону. Швидкість прикрапування регулюють таким чином, щоб температура реакційної суміші підтримувалася на рівні  $68 \pm 1^\circ\text{C}$ . Після закінчення прикрапування розчину поліїзоціанату через 30 хвилин відбирають пробу на наявність вільних –NCO груп і продовжують кожну годину. При підтвердженні їх відсутності зворотний холодильник змінюють на прямий, нагрівають суміш до  $130^\circ\text{C}$  і під вакуумом 1–3 мм рт. ст. відганяють розчинник до припинення зміни коефіцієнта рефракції реакційної маси. В кубі одержують 286,99 г (99,72 мас.%) від теоретичного на 100% продукт), прозорої, ледь зафарбованої в темний відтінок кольору, в'язкої рідини, яка при кімнатній температурі через 1–2 доби перетворюється в склоподібну масу. Цільові продукти в гарячому стані зливають в підготовлену тару та аналізують за показниками, наведеними в таблиці.

Решту інших цільових сполук в циклогексаноні (50% концентрації за масою) синтезували за аналогічною методикою.

Структура отриманих олігодиуретановмісних карбофункціональних спиртів підтверджена функціональним аналізом на відсутність вільних –NCO груп, показником рефракції, вмістом вільних –OH груп, ІЧ-спектрами.

#### **Результати експериментів і їх обговорення**

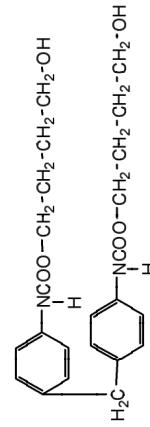
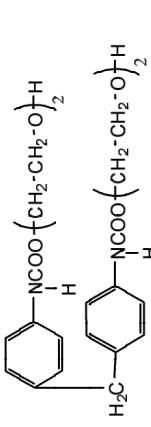
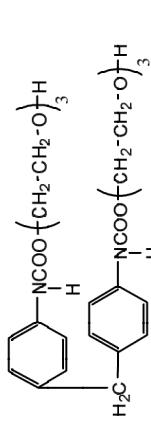
Одержані олігодиуретановмісні карбофункціональні спирти прозорі, ледь забарвлені в темний відтінок кольору, в'язкі рідини, частина з яких (одержаних з використанням індивідуальних діолів) при кімнатних температурах внаслідок високої концентрації полярних уретанових груп в структурі швидко утворюють склоподібну масу.

Вони добре розчинні в ароматичних і хлорованих вуглеводнях, естерах, етерах, кетонах, аprotонних розчинниках; не розчиняються в неполярних вуглеводнях, таких як гексан, гептан тощо.

В ІЧ-спектрах кожного з синтезованих олігодиуретановмісних карбофункціональних спиртів відсутні смуги поглинання в інтервалі  $2270 \text{ cm}^{-1}$ , що підтверджує повну завершеність реакції уретаноутворення.

Одночасно, фіксується поява широких смуг поглинання на ділянці  $3600\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ , характерних для гідроксильних груп, пов'язаних внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. Крім того, з'являються смуги поглинання при

**Фізико-хімічні властивості олігодиуретичнім карбофункціональних спиртів на основі поліозонату (на 100% речовину)**

Формула	Вихід, мас. %	$n_{D}^{20}$ (на 50% по масі розчину УЦН)	Вміст -NCO, мас. %		Вміст -OH, мас. %	Мол. маса, одиниць	Вміст -NHCOO- груп, мас. %, обчислено
			О6нігієно	Зхаржено			
1	2	3	4	5	6	7	8
O/IVBKC-1		99,63	1,5075	0,00	0,00	7,46	7,35
O/IVBKC-2		99,70	1,5240	0,00	0,00	6,97	6,83
O/IVBKC-3		99,72	1,5110	0,00	0,01	5,91	5,86

## Продовження таблиці

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
OIVBKC-4		99,85	1,5150	0,00	0,00	5,12	5,09	663,64	657,00	17,78
OIVBKC-5		99,93	1,5065	0,00	0,01	4,27	4,17	795,48	788,00	14,84
OIVBKC-6		99,95	1,4960	0,00	0,00	3,10	2,94	1095,48	1088,00	10,77
OIVBKC-7		99,97	1,4750	0,00	0,00	149	1,45	2275,48	2186,00	5,19

3450, 1720 і 1540  $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для уретанових груп, наявних в цільових сполуках. При зростанні довжини ланцюга використовуваної в реакції діольної складової інтенсивність цих смуг поглинання зменшується. Це пов'язано зі зменшенням в сполуках концентрації як вільних  $-\text{OH}$  груп так і уретанових.

Смуга, яка характерна для уретанової групи при 3450  $\text{cm}^{-1}$ , частково перекривається широкою смugoю поглинання, характерною для  $-\text{OH}$  групи. Однак, при отриманні ІЧ-спектрів цієї сполуки у вигляді 1%-ного розчину в  $\text{CCl}_4$  – прописується чітко.

В цільових сполуках 5–7 (таблиця) появляються сильні смуги поглинання з максимумом при 2964, 2830 і 1357  $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для коливань  $-\text{CH}_3$  групи в структурі залишків діольної складової на основі поліоксипропілен-гліколів. Причому їх інтенсивність зростає від продукту 5 до продукту 7, що пов'язано зі зростанням концентрації таких груп в структурі сполуки. У всіх виділених олігодиуретановмісних карбофункціональних спиртах мають місце полоси поглинання з максимумом при 2936 і 1386  $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для коливань  $-\text{CH}_2-$  груп вихідної діольної складової.

Також, у всіх сполуках (за виключенням сполуки 1 (таблиця)), а саме в ІЧ-спектрах сполук 2–7, присутня смуга поглинання в інтервалі 1254–1233  $\text{cm}^{-1}$ , яка характерна для коливань етерного зв'язку ( $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$ ). Зі зростанням молекулярної маси, використованого вихідного діолу і зі зростанням кількості таких етерних зв'язків в ланцюгу інтенсивність цієї смуги зростає.

В ІЧ-спектрах усіх виділених сполук присутня смуга поглинання середньої інтенсивності з максимумом в інтервалі 2332  $\text{cm}^{-1}$ , яка характерна для  $\text{CO}_2$ , а також смуга поглинання в інтервалі 1496  $\text{cm}^{-1}$ , яка характерна для коливань  $-\text{C}=\text{C}-$  бензольного ядра.

Зі зростанням молекулярної маси олігодиуретановмісних карбофункціональних спиртів, а рівно зі зменшенням в них концентрації полярних уретанових груп, які в структурі виділених сполук проявляють найбільшу величину повної енергії когезійної взаємодії (на рівні 36,6  $\text{kДж}/\text{моль}$ ), показник заломлення синхронно зменшується. Такий ефект свідчить про зменшення сил когезійної взаємодії між молекулами і супроводжується розпушуванням угрупувань макромолекул.

## Висновки

Таким чином в результаті виконаної роботи:

- розроблено методику синтезу, виділено та описано низку раніше не відомих олігодиуретановмісних карбофункціональних спиртів з різною молекулярною масою, концентрацією уретанових груп в структурі і вмістом вільних гідроксильних груп на кінцях ланцюга;

- показано, що синтезовані сполуки являють собою в'язкі і дуже липкі сполуки, частина з яких при охолодженні до кімнатної температури (особливо ті, які мають в своїй структурі концентрацію полярних уретанових груп на рівні  $\geq 17,0$  мас.%), утворюють склоподібну масу, тобто переходять в твердий стан. Всі вони добре розчинні в етерах, естерах, кетонах, хлорованих та ароматичних вуглеводнях і погано або і зовсім нерозчинні в неполярних розчинниках, таких як гексан, гептан тощо;

- структура синтезованих олігодиуретановмісних карбофункціональних спиртів підтверджена функціональним аналізом на відсутність в цільових продуктах реакції вільних  $-\text{NCO}$  груп, ебулюметричним вимірюванням в толуолі молекулярних мас, ІЧ-спектрами, коефіцієнтом рефракції.

На думку авторів, такі сполуки можуть знайти широке застосування як модифікатори або пластифікатори полярних полімерів або композиційних матеріалів на їх основі.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fuensanta M., Vallino-Moyano M.A., Martin-Martinez J.M..

Balanced viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives made with thermoplastic polyurethanes blends // Polymers. – 2019. – Vol.11. – No. 10. – Art. No. 1608.

2. Das A., Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. – 2020. – Vol.3. – No. 3. – P.93-101.

3. Wendels S., Averous L. Biobased polyurethanes for biomedical applications // Bioact. Mater. – 2021. – Vol.6. – No. 4. – P.1083-1106.

4. Нові представлення о взаємосвязі структури, предельних физико-механических свойствах и деформационного поведенияnanoструктуры полимерных систем на основе олигидиизоцианатов / Терешатов В.В., Макарова М.А., Слободинюк А.И. и др. // Вестн. Перм. фед. исслед. центр. – 2017. – № 1. – С.81-86.

5. Останин С.А., Зуев В.В., Мокеев М.В. Исследование внутреннего строения полиуретанов-полимочевин методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса // Научно-техн. вестн. инф. технол. мех. опт. – 2018. – Т.18. – № 1. –

C.65-71.

6. Разработка подхода и принципов формирования нового типа уретансодержащих мультиблок-сополимеров с регулируемой структурой полимерных цепей / Макарова М.А., Терешатов В.В., Семичев В.Ю. и др. // Вестн. Перм. фед. исслед. центр. – 2019. – № 3. – С.70-77.

7. Лукашевич С.А. Розробка методу синтезу поліуретанів з ізоціануратними вузлами розгалуження. Дослідження їх структури та властивостей // Вісн. ОНЦ Хім. – 2016. – Т.21. – № 4(60). – С.48-56.

8. Properties of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide / Sukhyy K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyy M.K., Huang Y., Kochergin Yu., Hryhorenko T. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2021. – No. 4. – P.118-125.

9. Properties of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification / Sukhyy K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyy M.K., Kryshen V.P., Huang Y., Kocherhin Yu., Hryhorenko T. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2021. – No. 3. – P.128-136.

10. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер; пер. с англ. Б.Н. Тарасевича – М.: Мир; БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. – 440 с.

Надійшла до редакції 14.03.2022

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OLIGODIURETHANE-CONTAINING CARBOFUNCTIONAL ALCOHOLS BASED ON POLYISOCYANATE

**M.Ya. Kuzmenko, O.M. Kuzmenko, T.G. Filinska \*, V.V. Bugrim**  
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro,  
Ukraine

\* e-mail: f111nskaya@ukr.net

The paper reports the data on the synthesis of a new, previously not described, series of oligodiuretancarbofunctional alcohols based on aliphatic individual or oligomeric diols and polyisocyanate at the following ratio: one gram-equivalent of polyisocyanate per one mole of the corresponding diol. The isolated compounds are transparent, homogeneous, slightly colored dark-colored substances, some of which crystallize under room conditions, and the other part is a very viscous and sticky liquid. Their physicochemical constants are given ( $n_D^{20}$ , wt.% of  $-OH$  groups, wt.% of the latter  $-NCO$  groups, and urethane group content). Such oligodiuretan-containing carbofunctional alcohols are well soluble in ketones, esters, ethers, chlorine-containing and aromatic hydrocarbons, and aprotic solvents. They are poorly and even insoluble in non-polar hydrocarbons (hexane, heptane, etc.). Their structure is confirmed by functional analysis and IR spectra.

**Keywords:** polyisocyanate; diols; coupling reaction; oligodiurethane-containing carbofunctional alcohols; solubility.

## REFERENCES

1. Fuensanta M, Vallino-Moyano MA, Martin-Martinez JM. Balanced viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives made with thermoplastic polyurethanes blends. *Polymers*. 2019; 11(10): 1608. doi: 10.3390/polym11101608.
2. Das A, Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Adv Ind Eng Polym Res*. 2020; 3: 93-101. doi: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.
3. Wendels S, Averous L. Biobased polyurethanes for biomedical applications. *Bioact Mater*. 2021; 6: 1083-1106. doi: 10.1016/j.bioactmat.2020.10.002.
4. Tereshatov VV, Makarova MA, Slobodinyuk AI. Novye predstavleniya o vzaimosvyazi struktury, predel'nykh fiziko-mekhanicheskikh svoistvakh i deformatsionnogo povedeniya nanostruktury polimernykh sistem na osnove oligodiizotsianatov [New vision of the relationship of the structure, finite physical-mechanical properties and strain behavior of nano-structured polymer systems based on oligodiisocyanates]. *J Perm Fed Res Cent*. 2017; (1): 81-86. (in Russian).
5. Ostanin SA, Zuev VV, Mokeev MV. Issledovanie vnutrennego stroeniya poliuretanov-polimochevin metodom spektroskopii yadernogo magnitnogo rezonansa [Internal structure study of polyurethane-polyurea by nuclear magnetic resonance method]. *Sci Techn J Inf Technol Mechan Opt*. 2018; (1): 65-71. (in Russian).
6. Makarova MA, Tereshatov VV, Senichev VYu. Razrabotka podkhoda i printsipov formirovaniya novogo tipa uretansoderzhashchikh mul'tiblok-sopolimerov s reguliruemoi strukturoi polimernykh tsepej [Development of an approach and principles for forming a new type of urethane-containing multiblock copolymers with controllable structure of polymer chains]. *J Perm Fed Res Cent*. 2019; (3): 70-77. (in Russian).
7. Lukashevich SA. Rozrobka metodu syntezu poliuretaniv z izotsianuratnymy vuzlami rozghaluzhennia. Doslidzhennia yikh struktury ta vlastystoiei [Development of method for the synthesis of polyurethanes branched structure containing isocyanurate fragments in macrochains. Study their structure and properties]. *Odesa Nat Univ Herald Chem*. 2016; 4(60): 48-56. (in Ukrainian).
8. Sukhyy KM, Belyanovskaya EA, Nosova AN, Sukhyy MK, Huang Y, Kochergin Yu, et al. Properties of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (4): 118-125. doi: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-118-125.
9. Sukhyy KM, Belyanovskaya EA, Nosova AN, Sukhyy MK, Kryshen VP, Huang Y, et al. Properties of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (3): 128-136. doi: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-128-136.
10. Pretsch E. *Opredelenie stroeniya organiceskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Structure determination of organic compounds: tables of spectral data]. Moscow: Mir, Binom; 2006. 440 p. (in Russian).