

УДК 661.725.82, 547.495.1

*М.Я. Кузьменко, О.М. Кузьменко, Т.Г. Філінська, В.В. Бугрим***СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОДИУРЕТАНОВІСНИХ
КАРБОФУНКЦІОНАЛЬНИХ СПИРТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІІЗОЦІАНАТУ****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 поліізоціанату при наступному співвідношенні: один моль відповідного діолу на один грам-еквівалент поліізоціанату. 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, апротонних розчинниках. Вони погано і навіть зовсім не розчиняються в неполярних вуглеводнях (гексан, гептан тощо). Їх структура підтверджена функціональним аналізом, ІЧ-спектрами.

Ключові слова: поліізоціанат, 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 покриттів, 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 притаманної їм високої в'язкості, навіть в розплавах ус-

кладнюється 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 переходять 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 олігоуретановмісних карбофункціональних спиртів, було доцільним, використовуючи реакцію поліпрієднання, синтезувати та описати новий ряд сполук на основі індивідуальних або олігомерних діолів різної молекулярної маси і природи (–ОН) груп в їх структурі і поліізоціанату, для подальшого використання в різних композиційних матеріалах.

Експериментальна частина

Як вихідні сполуки використовували:

– індивідуальні аліфатичні гліколіз (виробництва РФ):

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

– олігоетердіоли (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;

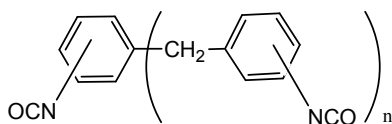
б) поліоксипропіленгліколь формули: $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_{6,61}-\text{H}$ з молекулярною масою 410 од. (ПОПГ-410) за ТУ 6-05.1986-85;

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 діолах навіть невеличкої кількості вологи може спровокувати побічні напрямки реакцій при уретанотворенні, то всі вище перелічені діоли перед використанням в реакції сушили від адсорбованої вологи шляхом азеотропного відгонання з толуолом.

Як ізоціанатні компоненти використовували поліізоціанат марки РМ-200 (виробництва КНР) з вмістом вільних –NCO груп на рівні 30,5 мас.% (г-екв.=137,74).

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



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

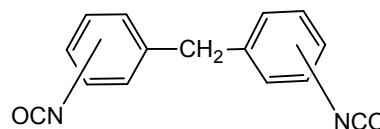
Для марки А (ТУ 113-03-375-75; РФ) вміст вільних –NCO груп складає 30–31 мас.%. Для марки В (ТУ 113-03-28-6-78; РФ) вміст вільних –NCO груп складає 29,5–30,0 мас.%. Для марки Д (ТУ 113-03-29-22-84; РФ) вміст вільних –NCO груп складає 29,5–30,0 мас.%.

Взятий як вихідний досліджуваний зразок ПІЦ (країна походження КНР) і який має мас.% вільних –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:

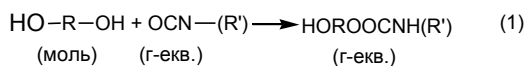
$$n = 275,48 / 250,15 = 1,1$$

і вона враховується у величині реального знайденого грам-еквіваленту.

В подальшому в розрахунках синтезу низки нових олігоуретановмісних 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.%(–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 олігоуретановмісних 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 поліізоціанату.

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

ОДУВКС-1: (1 моль ПЦ+2 моль БГ);

ОДУВКС-2: (1 моль ПЦ+2 моль ДЕГ);

ОДУВКС-3: (1 моль ПЦ+2 моль Тр.ЕГ);

ОДУВКС-4: (1 моль ПЦ+2 моль Тет.ЕГ);

ОДУВКС-5: (1 моль ПЦ+2 моль ПОПГ-260);

ОДУВКС-6: (1 моль ПЦ+2 моль ПОПГ-410);

ОДУВКС-7: (1 моль ПЦ+2 моль ПОПГ-1000).

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

Оскільки кінцеві цільові продукти (особливо в дослідях з використанням індивідуальних діолів) є дуже в'язкі і липкі продукти (виникають 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°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°C за допомогою рефрактометра ИРФ-22. ІЧ-спектри знімали з використанням спектрометра Spesord 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 капельною лійкою, завантажують 150,06 г (1 моль) триетиленгліколю та 150,06 г циклогексанону. Суміш

гомогенізують і нагрівають до 68°C . Після цього через капельну лійку додають суміш 137,74 г (1 г-екв.) поліізоціанату 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 поліізоціанату через 30 хвилин відбирають пробу на наявність вільних $-\text{NCO}$ груп і продовжують кожну годину. При підтвердженні їх відсутності зворотний холодильник змінюють на прямий, нагрівають суміш до 130°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 $-\text{NCO}$ груп, показником рефракції, вмістом вільних $-\text{OH}$ 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, апротонних 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 см^{-1} , що підтверджує повну завершеність реакції уретаноутворення.

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

Позначення	Формула	Вихід, мас. %	p ^D ₂₀ (на 50% по масі розчин у ЦПН)	Вміст -NCO, мас. %		Вміст -ОН, мас. %		Мол. маса, одиниць		Вміст -NHCOO- груп, мас. %, обчислено
				Обчислено	Знайдено	Обчислено	Знайдено	Обчислено	Знайдено	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ОЛVBKC-1		99,63	1,5075	0,00	0,00	7,46	7,35	455,56	448,00	25,91
ОЛVBKC-2		99,70	1,5240	0,00	0,00	6,97	6,83	487,56	481,00	24,21
ОЛVBKC-3		99,72	1,5110	0,00	0,01	5,91	5,86	575,60	569,00	20,50

Продовження таблиці

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

3450, 1720 і 1540 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 –ОН груп так і уретанових.

Смуга, яка характерна для уретанової групи при 3450 cm^{-1} , частково перекривається широкою смугою поглинання, характерною для –ОН групи. Однак, при отриманні ІЧ-спектрів цієї сполуки у вигляді 1%-ного розчину в CCl_4 – прописується чітко.

В цільових сполуках 5–7 (таблиця) появляються сильні смуги поглинання з максимумом при 2964, 2830 і 1357 cm^{-1} , які характерні для коливань – CH_3 групи в структурі залишків діольної складової на основі поліоксипропіленгліколів. 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 cm^{-1} , які характерні для коливань – 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 cm^{-1} , яка характерна для коливань етерного зв'язку ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Зі зростанням молекулярної маси, використовуваного 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 cm^{-1} , яка характерна для CO_2 , а також смуга поглинання в інтервалі 1496 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 кДж/моль), показник заломлення синхронно зменшується. Такий ефект свідчить про зменшення сил когезійної взаємодії між молекулами і супроводжується розпушуванням угруповань 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 – NCO груп, ебуліометричним 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. *Fuentsanta 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. *Новые представления о взаимосвязи структуры, предельных физико-механических свойствах и деформационного поведения наноструктуры полимерных систем на основе олигодиизоцианатов / 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-полимоочевин методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса // *Научно-техн. вестн. инф. технол. мех. опт.* – 2018. – Т.18. – № 1. –

C.65-71.

6. *Розробка* підходу і принципів формування нового типу уретансодержащих мультиблок-сополимерів 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* / Sukhyi K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyi 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* / Sukhyi K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyi 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. Аффельтер; 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: filinska@ukr.net

The paper reports the data on the synthesis of a new, previously not described, series of oligodiurethancarbofunctional 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 tsepei [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 metodу syntezy poliuretaniv z izotsianuratnymi vuzlami rozgaluzhennia. Doslidzhennia yikh struktury ta vlastyvostei [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. Sukhyi KM, Belyanovskaya EA, Nosova AN, Sukhyi 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. Sukhyi KM, Belyanovskaya EA, Nosova AN, Sukhyi 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 organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannyykh* [Structure determination of organic compounds: tables of spectral data]. Moscow: Mir, Binom; 2006. 440 p. (in Russian).