

tive with 4-nitrophenol and dye-Nilotic blue, accordingly. The decomposition behavior of both inclusion complexes under programmed temperature rise up to 400 °C has been studied.

1. *Szejtli J.* Cyclodextrin Technology. -Dordrech: Kluwer, 1988.
2. *Szejtli J.* // Chem. Rev. -1998. -**98**. -P. 1743—1753.
3. *Uekama K., Hirayama F., Irie T.* // Ibid. -1998. -**98**. -P. 2045—2076.
4. *Del Valle E.M.M.* // Proc. Biochem. -2004. -**39**. -P. 1033—1046.
5. *Shimpi S., Chauhan B., Shimpi P.* // Acta Pharm. -2005.

- 55**, № 2. -P. 139—156.
6. *Coleman A.W., Zhang P., Ling C.-C.* // Carbohydrate Res. -1992. -**224**. -P. 307—309.
7. *Dittmann H., Scharwachter K., Konig W.* // Ibid. -2000. -**324**. -P. 75—96.
8. *Герентьев П.Б.* Масс-спектрометрия в органической химии. -М.: Высш. шк., 1979.
9. *Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
11. *Каталог* сокращенных масс-спектров. -Новосибирск: Наука, 1981.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 17.06.2009

УДК 678.02:678.664

Т.Л. Малишева, С.В. Головань

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СУМІШАХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИД—ПОЛІУРЕТАНОВИЙ ЕЛАСТОМЕР

Досліджено вплив хімічної будови поліуретанових еластомерів на мікрофазову структуру і фізико-механічні властивості бінарних полімерних систем на основі полівінілхлориду в широкому діапазоні складів. Створені композиційні матеріали з підвищеними характеристиками міцності.

Структурні особливості полівінілхлориду і можливість модифікації хлорвмісного полімеру низькомолекулярними, олігомерними та високомолекулярними сполуками дозволяє створювати на його основі композиційні матеріали з широким діапазоном експлуатаційних властивостей [1]. Для поліпшення спеціальних властивостей матеріалу, таких як міцність, зносостійкість, еластичність, стійкість до багаторазових вигинів, в якості полімерного модифікатора використовують поліуретанові термоеластоласти [2]. Відомо [3], що мікрофазова сумісність полімерних компонентів у бінарній системі істотно залежить від хімічної будови поліуретанових еластомерів (ПУ). ПУ, синтезовані на основі олігоетерів, термодинамічно несумісні з хлорвініловим полімером і мікрогетерогенні композити характеризуються низькою міцністю в усьому діапазоні складів, що значно обмежує області їх застосування. Одним з ефективних методів поліпшення сумісності компонентів у бінарних полімерних сумішах та регулювання їхніх фі-

зико-механічних властивостей є введення в макроланцюг гомополімерів активних полярних груп, між якими утворюються різні міжмолекулярні взаємодії. Формування фізичної сітки водневих зв'язків у таких системах приводить до підвищення міжфазної адгезії, зменшення ступеня мікрофазового розділення компонентів і покращення деформаційно-механічних властивостей композитів.

Метою даного дослідження є встановлення впливу хімічної будови поліуретанових еластомерів на мікрофазову структуру і фізико-механічні властивості бінарних полімерних систем на основі полівінілхлориду в широкому діапазоні складів.

Поліуретановий еластомер ПУ-1 синтезували на основі олігооксипропіленгліколю молекулярної маси 1000 (ОПГ) і толуїлендіізоціанату (суміш 2.4 та 2.6 ізомерів ТДІ у співвідношенні 65:35) у масі за температури 353—358 К. Поліуретансечовини (ПУМ) з різною концентрацією жорстких сегментів ($C_{ж.с.}$) у ланцюзі отримували на основі

© Т.Л. Малишева, С.В. Головань, 2009

Т а б л и ц я 1

Поліуретанові еластomers

Полімер	$C_{ж.с.},$ %	$[\eta],$ м ³ /кг	Густина, $\cdot 10^{-3}$ кг/м ³	G	E_{100}	ξ	$l_{ост}$
				МПа		%	
ПУ-1	—	0.074	1.012	0.2	—	—	—
ПУМ-2	6.5	0.110	1.082	18.0	1.5	1300	40
ПУМ-3	34.0	0.082	1.140	33.0	7.5	500	10
ПУМ-4	4.5	0.085	1.078	5.2	1.3	1380	90
ПУМ-5	25.0	0.090	1.103	19.6	6.8	1100	45

ОПГ, ТДІ та ароматичного подовжувача ланцюга 4,4'-діамінодифенілметану (ПУМ-2, ПУМ-3) або аліфатичного подовжувача ланцюга води (ПУМ-4, ПУМ-5) двостадійним методом у розчині диметилформаміду (ДМФА) за методикою [4]. Вихідні компоненти очищували відповідно до методик для синтезу поліуретанів. Характеристична в'язкість ($[\eta]$) і механічні властивості поліуретанових еластomers наведені у табл. 1. Використовували полівінілхлорид (ПВХ) марки С-7059М ($M=7 \cdot 10^4$, визначена віскозиметричним методом), концентрація хлору за даними елементного аналізу складала 56.3 %. Хлористий літій (х.ч.) зневоднювали прожарюванням при температурі 823 К. Плівкові матеріали товщиною 200—300 мкм отримували відливом розчину суміші полімерів у ДМФА на фторопластову підкладку з наступною термообробкою при температурі 298—233 К до постійної ваги.

Теплофізичні властивості полімерів досліджували на скануючому мікрокалориметрі типу ДСК-2М в інтервалі температур від 173 до 473 К при швидкості нагрівання 2 К/хв (похибка вимірювання теплоємності складала ± 2 %). Зразки у вигляді плівок вивчали через 3 місяці після приготування.

ІЧ-спектри полімерів та композитів одержували за допомогою спектрометра Тензор-37 з Фур'є-перетворенням у діапазоні хвиль 400—4000 см⁻¹. Плівкові зразки товщиною 10—15 мкм отримували з розчину ДМФА на тефлонових підкладках і наступної

термообробки за температури 333 К до повного видалення розчинника.

Вимірювання механічних характеристик (межі міцності при розтягуванні, модуля пружності при 100 %-му подовженні, відносно подовження, залишкову деформацію) проводили на універсальній машині FU-1000 при швидкості переміщення рухливого затиску 35 мм/хв відповідно до ГОСТ 14236-81.

Міжмолекулярні взаємодії в сумішах 1 %-их розчинів полімерів у ДМФА досліджували методом віскозиметрії на капілярному віскозиметрі Уббелодє за температури 298 К. Розрахунки відхилення приведеної в'язкості ($\Delta\eta_{пр}, \%$) розчину суміші полімерів від їх адитивного значення, яка характеризує відсутність взаємодії в системі, проводили за методикою [5].

Досліджені теплофізичні властивості полімерів та бінарних композицій наведені у табл. 2.

Як видно, в ПУ-1 розкльвання аморфної олігоетерної фази (T_{c1}) спостерігається в області 206—236 К. Температура скльвання (T_{c2}) ПВХ складає 343 К. Бінарні композиції характеризуються наявністю двох температурних переходів скльвання, тому є гетерогенними. Варто зазначи-

Т а б л и ц я 2

Теплофізичні властивості ПУ і композитів

ПУ	ПУ : ПВХ	ΔT_{c1}	T_{c1}	$\Delta C_p,$ кДж/кг·К	ΔT_{c2}	T_{c2}	$\Delta C_p,$ кДж/кг·К	$T_{c3},$ К
		К			К			
ПУ-1	100	30	228	0.52	—	—	—	
	70 : 30	40	232	0.47	20	353	0.15	
	30 : 70	40	243	0.21	50	353	0.30	
ПУМ-2	100	60	243	0.79	—	—	—	
	70 : 30	50	254	0.52	30	358	0.22	
	30 : 70	50	238	0.21	50	348	0.44	
ПУМ-3	100 : 0	50	251	0.50	20	—	—	363
	70 : 30	60	264	0.53	40	353	0.35	
	30 : 70	40	233	0.24	60	323	0.64	
ПУМ-4	100	50	241	0.80	—	—	—	
	30 : 70	50	238	0.32	50	340	0.50	
ПУМ-5	100	50	248	0.65	40	—	—	343
	70 : 30	60	258	0.70	30	356	0.15	
	30 : 70	50	248	0.27	40	328	0.40	

ти, що температурний інтервал склування олігоетерної мікрофази ПУ в композиції з масовою часткою 30 % ПВХ зміщується в область більш високих температур. Незначне підвищення T_{c1} можна пояснити тим, що ПВХ є неактивним наповнювачем в поліуретановій матриці, а для наповнених полімерних систем збільшення T_c пов'язане зі структурними змінами поверхневого шару та адсорбційною взаємодією, яка обмежує молекулярну рухливість макромолекул ПУ [6]. T_{c2} ПВХ у даній полімерній суміші підвищується до 353 К.

Введення в еластомер 6.5 % полярних жорстких блоків (ЖБ) на основі ароматичного подовжувача ланцюга (ПУМ-2) приводить до обмеження сегментальної рухливості гнучких блоків, і T_{c1} зростає до 243 К. У ПУМ-3 жорсткі блоки, концентрація яких досягає 34 %, виділяються в окрему мікрофазу з утворенням доменної структури з температурою розклування (T_{c3}) 363 К. Внаслідок термодинамічної несумісності та мікрофазового розділення гнучких і жорстких блоків в еластомері ПУМ-5, синтезованому на основі аліфатичного подовжувача ланцюга, на термограмі з'являються два температурних переходи, причому T_{c1} та T_{c3} порівняно з ПУМ-3 мають нижчі значення, що свідчить про більш низьку ступінь мікросегрегації ЖБ.

Дослідження теплофізичних властивостей композитів на основі ПУМ-2, ПУМ-3 та ПУМ-5 показали, що при формуванні їхньої структури за наявності в еластомерній матриці диспергованої 30 %-ї фази ПВХ температурний інтервал розклування олігоетерної мікрофази розширюється і T_{c1} підвищується на 10–13 К. При вмісті в хлорвмісному полімері 30 %-го еластомеру температура склування ПВХ знижується залежно від будови та концентрації полярних жорстких блоків. Максимальне зменшення T_{c2} спостерігається в системі ПУМ-3/ПВХ. Вочевидь, полімерні композиції характеризуються гетерогенною структурою, але тенденція до підвищення T_{c1} і зниження T_{c2} мікрофаз полімерів пов'язана з покращенням процесу взаємодифузії компонентів і підвищенням ступеня їхньої фазової сумісності. Отримані дані свідчать про істотний вплив будови та концентрації жорстких блоків у ПУМ на сумісність

з макромолекулами хлорвмісного полімеру.

Сумісність компонентів у полімерній суміші зумовлена конкуренцією між різними типами міжмолекулярних взаємодій, серед яких істотне значення мають водневі зв'язки між протонодонорним α -воднем хлорвінілових полімерів і карбонільними групами поліуретанів [7]. Формування сітки міжмолекулярних водневих зв'язків у поліуретанових еластомерах і сумішах полімерів досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Загальний ступінь уретанових груп, які утворюють водневі зв'язки, звичайно оцінюють по смугі валентних коливань NH-груп в області 3200–3500 cm^{-1} , а розподіл C=O уретанових груп по типу утворення H-зв'язків — по смугі амід I [8]. Зазначені області варті окремої уваги, оскільки при утворенні водневих зв'язків NH-групи є донорами, а карбоніли (C=O) — акцепторами протонів. На рис. 1 представлені ІЧ-спектри в області смуг поглинання NH та C=O у вихідних полімерах та сумішах з вмістом 30 % ПВХ. Смугу поглинання 1600 cm^{-1} використовували як внутрішній стандарт з урахуванням її інтенсивності від концентрації бензолних кілець у полімері.

За смугами поглинання самоасоційованих сечовинних ($\text{C}=\text{O}_{cb}$) та уретанових ($\text{C}=\text{O}_{ub}$) карбонільних груп, які зв'язані водневими зв'язками (ВЗ) і знаходяться в жорсткосегментних доменах, та неасоційованих карбонілів ($\text{C}=\text{O}_f$) уретанових фрагментів, NH-групи яких зв'язані ВЗ з киснем олігоетеру, проводять відносну оцінку сегрегації жорстких сегментів в олігоетерній матриці. Смуги

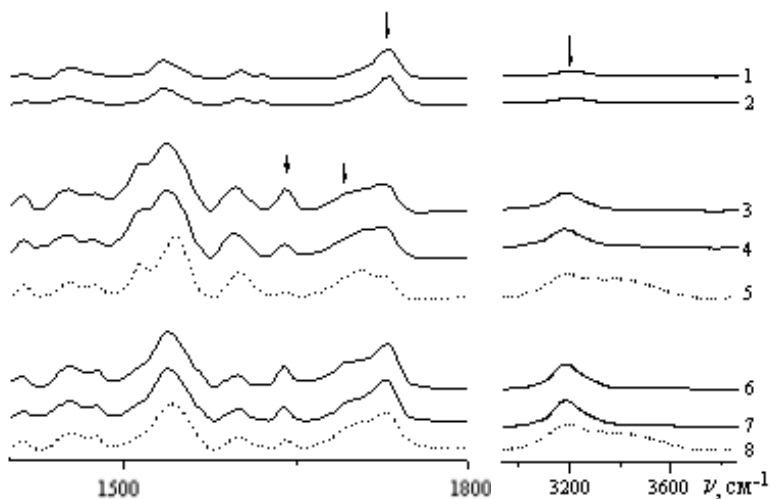


Рис. 1. ІЧ-спектри ПУ-1 (1); ПУ-1/ПВХ (2); ПУМ-3 (3); ПУМ-3/ПВХ (4); ПУМ-3/LiCl (5); ПУМ-5 (6); ПУМ-5/ПВХ (7); ПУМ-5/LiCl (8).

валентних коливань (ν), оптична густина (D_i), інтегральна інтенсивність NH_b (A_{NH}) зв'язаних ВЗ та частка самоасоційованих сечовинних карбонільних груп (X_b), яку розраховували за методикою [9], наведені у табл. 3.

Т а б л и ц я 3

Інтенсивності смуг валентних коливань карбонільних та NH_b -груп

Зразок	$C=O_{cb}$			$C=O_f$		NH_b	
	ν, cm^{-1}	D_i	$X_b, \%$	ν, cm^{-1}	D_i	ν, cm^{-1}	A_{NH}
ПУ-1	—	—	—	1730	3.45	3300	1.12
ПУ-1/ПВХ	—	—	—	1730	3.92	3300	0.95
ПУМ-3	1640	0.90	19.0	1725	3.66	3287	4.00
ПУМ-3/ПВХ	1640	0.53	11.0	1728	3.78	3286	4.05
ПУМ-3/LiCl	1640	0.18	3.5	1728	0.87	3293	6.37

У спектрі ПУ-1 наявність інтенсивної смуги валентних коливань $C=O_f$ -груп і слабоінтенсивної смуги NH_b -груп свідчить про слабкі міжмолекулярні взаємодії макромолекул. Введення хлорвмісного полімеру в матрицю еластомеру впливає незначною мірою на сітку Н-зв'язків у системі. Оптична густина смуги $C=O_f$ збільшується, а інтегральна інтенсивність A_{NH} дещо зменшується.

Вплив сечовинних груп на фазове розділення і доменну структуру поліуретансечовин розглядають як наслідок різної полярності жорстких та гнучких сегментів, а також як результат утворення водневих зв'язків між сечовинним карбонілом та двома NH -групами ЖБ. У ПУМ NH -групи повністю самоасоційовані [10]. У досліджуваних сегментованих ПУМ-3 та ПУМ-5 реалізується різний ступінь мікрофазового розділення. В еластомері на основі ароматичного подовжувача ланцюга концентрація карбонілів самоасоційованих сечовинних груп більше, внаслідок чого утворюється більш упорядкована доменна структура. При введенні в сегментовані ПУМ ПВХ спостерігаються зміни в області валентних коливань карбонільних груп. Зменшення інтенсивності смуг поглинання $C=O_{cb}$ і $C=O_{ub}$, що проявляється у вигляді плеча, порівняно з вихідним еластомером, свідчить про погіршення ступеня сегрегації ЖБ, причому вплив хлорвмісного полімеру на доменну структуру в ПУМ-3 більше, ніж у ПУМ-5, оскільки частка X_b зменшується на 41 і 22 %

відповідно. Про погіршення мікросегрегації гнучких та жорстких сегментів поліуретанів у полімер-полімерних сумішах з ПВХ йдеться в роботі [11]. Незважаючи на розрив водневого зв'язку $NH...O=C$ інтегральна інтенсивність NH_b у суміші не зменшується. Можна припустити утворення нової сітки ВЗ за участю протона сечовинних груп та аніона СГ макромолекул ПВХ, оскільки відомо про утворення водневого зв'язку між галоїд-аніоном неорганічних солей і атомами водню амідних [12] і уретансечовинних груп [13]. З метою встановлення участі протона NH сечовинних груп ПУМ в утворенні ВЗ з аніоном хлору на рис. 1 приведені ІЧ-спектри полімерів із вмістом 5 % неорганічної солі LiCl. Як видно, при введенні LiCl у ПУМ-3 і ПУМ-5 у спектрах спостерігається зниження оптичної густини смуги $C=O_{cb}$ та з'являється смуга 3450 cm^{-1} (NH , не зв'язані ВЗ), що також свідчить про погіршення мікросегрегації ЖБ в олігоетерній матриці. Аналогічні структурні зміни в ПУМ спостерігали при введенні неорганічної солі в роботі [13]. Збільшення інтегральної інтенсивності NH_b зв'язують із утворенням ВЗ між аніоном хлору і протоном сечовинних груп. Перерозподіл інтенсивностей смуг — зменшення вільних від асоціації карбонільних груп і збільшення $C=O_{ub}$ — пояснюють утворенням комплексів між катіоном і киснем карбонільних груп [12]. Порівняльний аналіз спектрів показав, що при введенні LiCl і хлорвмісного полімеру спостерігаються ідентичні зміни в погіршенні самоасоціації жорстких сегментів, але ефект руйнування домен-

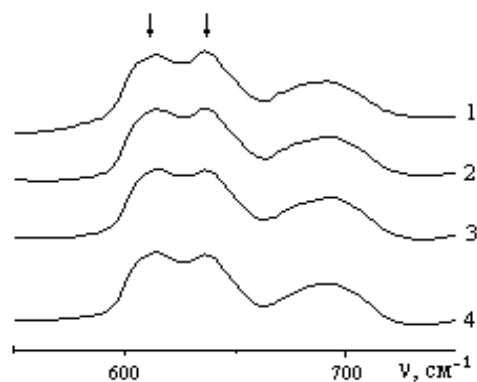


Рис. 2. Фрагменти ІЧ-спектрів композитів на основі ПУ-1 (1); ПУМ-2 (2); ПУМ-3 (3); ПУМ-5 (4).

ної структури за присутності неорганічної солі значно більший, ніж у випадку з ПВХ.

Зміни в ІЧ-спектрі ПВХ в області валентних коливань С–С1 при введенні 30 % еластомеру наведені на рис. 2. Відносну інтенсивність смуг 615, 638, 693 cm^{-1} використовують для оцінки кристалічності, стереорегулярності і конформаційних перебудов у ПВХ [14]. Оскільки смуга 615 cm^{-1} визначається валентними коливаннями в атактичній (невпорядкованій) області, а смуга 638 cm^{-1} зв'язана з синдіотактичними кристалічними елементами, то відношення їхніх оптичних густин ($D_{638}/D_{615}=K$) застосовують для оцінки ступеня кристалічності ПВХ. Значення K ПВХ у суміші з ПУ-1 складає 1.011. Зменшення K у сумішах на основі ПУМ-3 до 0.97, а ПУМ-5 — до 0.98 підтверджує значний вплив еластомеру на конформаційні характеристики макромолекул ПВХ і зниження його ступеня кристалічності.

Таким чином, спектральний аналіз показав вплив хімічної структури ПУМ на формування фізичної сітки міжмолекулярних взаємодій у полімерних сумішах з утворенням ВЗ між NH сечовинних груп жорсткого сегменту і аніоном хлору макромолекул ПВХ. Це підтверджує дані теплофізичних досліджень міжфазної сумісності компонентів у системі.

Взаємозв'язок між полімер-полімерною сумісністю і хімічною структурою поліуретанових еластомерів підтверджується даними віскозиметрії. Добре відомо [15], що процес асоціації і структуроутворення макромолекул у розчинах сумішей полімерів визначається енергією взаємодій між різнорідними макромолекулами гомополімерів та розчинником. Залежність приведеної в'язкості ($\Delta\eta_{\text{пр}}$), розрахованої за методикою [16], від складу полімерної суміші наведена на рис. 3. $\Delta\eta_{\text{пр}}$ сумішей ПУ-1/ПВХ у ДМФА знаходиться практично на рівні адитивних значень, що підтверджує відсутність сильних міжмолекулярних взаємодій в системі. У розчинах сегментованих ПУМ спостерігаються як позитивні, так і негативні відхилення $\Delta\eta_{\text{пр}}$ від адитивних значень. Ефективний розмір надмолекулярних утворень залежить від термодинамічної гнучкості еластомеру та співвідношення полімерів у суміші. Макромолекули ПВХ у розчині ДМФА приймають форму пухких клубків зі ступенем скручування $\alpha'=0.505$ [17]. У розчинах сумішей сегментованих ПУМ-2 та ПУМ-3 позитивні відхилення $\Delta\eta_{\text{пр}}$ свідчать про утворення розгалужених асоціатів, розмір яких збільшу-

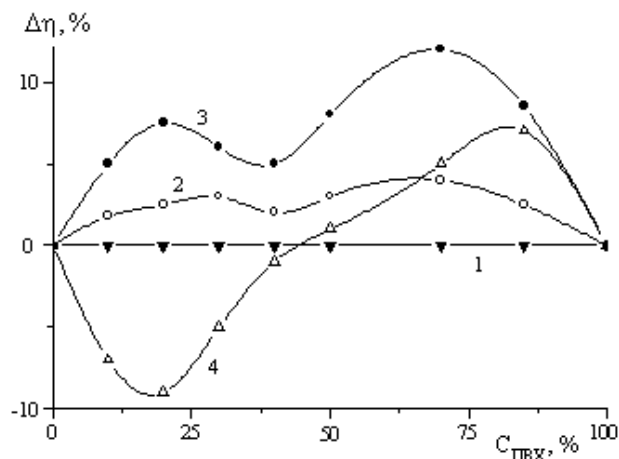


Рис. 3. Залежність $\Delta\eta_{\text{пр}}$ від складу композиту на основі ПУ-1 (1); ПУМ-2 (2); ПУМ-3 (3); ПУМ-5 (4).

ється при підвищенні концентрації полярних ЖБ на основі ароматичного подовжувача ланцюга. Утворення розгалужених асоціатів з максимальним розміром при вмісті 30—70 % хлорвінілового полімеру свідчить про підвищення енергії міжмолекулярних взаємодій у системі і узгоджуються з даними ДСК про поліпшення сумісності компонентів. Зниження жорсткості макроланцюга ПУМ-5, синтезованого на основі аліфатичного подовжувача ланцюга, приводить до ущільнення та зниження розміру макромолекулярних клубків у розчині з вмістом до 30 % ПВХ, завдяки тому, що $\Delta\eta_{\text{пр}}$ знаходиться нижче адитивних значень. При збільшенні концентрації ПВХ вище 50 % утворюються розгалужені асоціати.

Таким чином, енергія міжмолекулярних взаємодій та надмолекулярна структура сумішей полімерів у розбавлених розчинах значною мірою залежать від концентрації та полярності жорстких блоків ПУМ.

Структурні особливості композитів визначають їх механічні властивості. Полімерні суміші ПУ-1/ПВХ, внаслідок термодинамічної несумісності компонентів, при вмісті 30—50 % хлорованого полімеру характеризуються низькими показниками міцності (G) в межах 5—16 МПа, які знаходяться нижче їх адитивних значень (рис. 4).

Введення в макроланцюг еластомеру полярних жорстких блоків, які сегрегують в домени і виконують роль вузлів фізичної сітки в олігоетерної матриці, сприяє підвищенню міцності (табл. 1), модуля пружності при 100 % подовженні (E_{100}) та зниженню відносного подовження (ξ) і

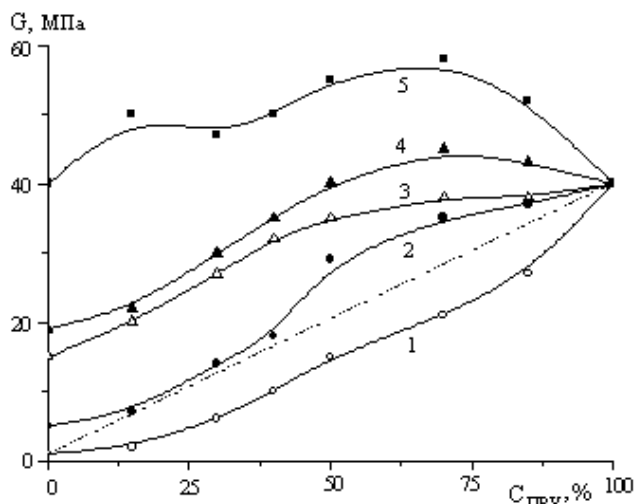


Рис. 4. Залежність міцності від складу композиту на основі ПУ-1 (1), ПУМ-2 (2), ПУМ-4 (3), ПУМ-5 (4), ПУМ-3 (5).

залишкової деформації ($l_{ост}$) полімерів, що узгоджується з загальноприйнятими уявленнями про мікрофазову структуру сегментованих поліуретанів [18]. При введенні 4.5—6.5 % полярних жорстких блоків в еластomers (ПУМ-2 і ПУМ-4) міцність бінарних систем зростає, що зумовлено підвищенням міжфазної адгезії. При збільшенні концентрації полярних угруповань у ПУМ-3 та ПУМ-5 композити характеризуються показниками міцності, вищими за адитивні значення.

Таким чином, направлена функціоналізація поліуретанового еластомеру дозволяє регулювати процеси структуроутворення і мікрофазової сумісності компонентів у суміші, а також створювати композити з покращеними фізико-механічними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние химического строения полиуретановых эластомеров на микрофазовую структуру и физико-механические свойства бинарных полимерных систем на основе поливинилхлорида в широком диапазоне составов. Созданы композиционные материалы с повышенными характеристиками прочности.

SUMMARY. Influence of a chemical structure polyurethane elastomers on a microphase structure and physico-mechanical properties of binary polymer systems based on polyvinylchloride are investigated. New composite materials with heightened strength characteristics are created.

1. Штаркман Б.П. // Пластификация поливинилхлорида. -М.: Химия, 1975.
2. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. // Модифицированные полиуретаны. -Киев: Наук. думка, 1983.
3. Мальшева Т.Л. // Композиционные полимерные материалы. -1998. -Вып. 20, № 1.-С. 31—36.
4. Коноплянко Г.М., Кафенгауз И.М., Петров Е. // Химия и технол. полиуретанов. -1972. -С. 146—153.
5. Николаева О.В., Будтова Т.В., Калюжная Л.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1999. -**41**, № 7. -С. 1176—1181.
6. Лунатов Ю.С. // Физическая химия наполненных полимеров. -М.: Химия, 1977.
7. Garcia D. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1986. -**27**, № 1. -P. 259—260.
8. Ватулев В.Н., Лантуй С.В., Керча Ю.Ю. // Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1987.
9. Limin Wo, Dan Li, Bo You // J. Appl. Polym. Scien. -2001. -**80**. -P. 252—260.
10. Paik Sung C.S., Hu C.B., Wu C.S. // Macromolecules. -1980. -**13**, № 1. -P. 111—116.
11. Xiao F., Shen D., Zhang X. // Polymer. -1987. -**28**, № 13. -P. 2335—2345.
12. Лантуй С.В., Керча Ю.Ю., Гайдук Р.Л., Ватулев В.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1985. -**27**, № 2. -С. 93—98.
13. Кафенгауз А.П., Фролов Ю.М., Наумов Г.М., Конопленко Г.М. // Синтез и физикохимия полимеров. -1976. -Вып. 18. -С. 73—77.
14. Gonzales N., Fernandez-Berridi M. // J. Appl. Polym. Scien. -2006. -**101**. -P. 1731—1737.
15. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Чирко К.С. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2003. -**45**, № 8. -С. 1350—1354.
16. Николаева О.В., Будтова Т.В., Калюжная Л.М. // Там же. -1999. -**41**, № 7. -С. 1176—1181.
17. Сафронов С.М., Березина Е.М., Терентьева Г.А. // Там же. -2001. -**43**, № 4. -С. 751—754.
18. Керча Ю.Ю. // Физическая химия полиуретанов. -Киев: Наук. думка. -1979.