

УДК 547.1r1 824r421; 547.129

С.Н. Кузьменко, М.В. Бурмистр, Н.Я. Кузьменко

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
КРЕСТООБРАЗНЫХ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ
ОЛИГОСПИРТОВ**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Изучены свойства полиуретановых пленочных покрытий на основе крестообразных карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов ряда $Ti(OROH)_4$ и олигоизоцианатного преполимера – аддукта ТДИ–ТМП. Покрытия отличаются высокими: относительной твердостью, адгезией к подложке, сопротивлением удару, изгибу, прочностью на разрыв. Эти показатели в существенной мере зависят от структуры исходного олигоспирта, от соотношения взятых в реакцию $-NCO/-OH$ групп, режима отверждения.

Полиуретановые покрытия (ПУП), из-за присущего им комплекса непревзойденных свойств, уже давно находятся в первой пятерке среди лучших защитных покровных материалов, и объем производства их с каждым годом расширяется. Однако развитие техники и технологии выдвигает все новые требования к повышению качества как полимерных материалов, в общем, так и к пленкообразующим, в том числе и полиуретановым, в частности.

Одним из направлений в решении такой задачи является введение в структуру исходных со-

единений различных элементов, способных оказывать влияние на процессы структурообразования в системе при отверждении.

Из обширной периодической технической литературы, в частности, из источников [1–3] известно, что введение в структуру спиртовой или изоцианатной компоненты кремнийорганического блока существенно повышает эксплуатационные характеристики получаемых ПУП, особенно такие, как: термо-, морозо-, радиационную стойкость, гидрофобность, устойчивость к термоокислительной деструкции, долговечность при эксплуатации

© С.Н. Кузьменко, М.В. Бурмистр, Н.Я. Кузьменко, 2012

в экстремальных условиях.

Представляло интерес получить ПУП и изучить их свойства на основе ряда новых, ранее синтезированных и описанных в [4], крестообразных карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов (ККТС) общей формулы $Ti(OROH)_4$ и аддукта на основе смеси изомеров 2,4–2,6 толуилендизоцианата и триметилопропана (аддукта ТДИ–ТМП).

Актуальность исследования в данном направлении обусловлена не только присутствием в структуре ККТС атома титана, способного, помимо валентных связей реализовывать и дополнительные две координационные, тем самым усиливая когезионные взаимодействия в полимере, но и тем, что в периодической и патентной литературе полностью отсутствуют сведения о таком подразделе класса полиуретанов. Без сомнения, результаты представленной работы можно отнести к первым (пионерским) сведениям в данном направлении.

В работе исследована взаимосвязь химического строения исходного ККТС, соотношения реагирующих функциональных групп, времени и температуры отверждения на глубину процесса структурирования защитных покрытий, их относительную твердость, эластичность, сопротивление удару, разрыву.

Формулы исследуемых ККТС и рецептуры составов на их основе приведены в табл. 1.

В качестве изоцианатного структурирующего компонента использовали трехфункциональный (по изоцианатным группам) аддукт ТДИ–ТМП в виде 60 мас.% раствора в циклогексаноне с содержанием свободных изоцианатных групп на раствор, равном 11,57 мас.% и г-эквивалентом – 363,1.

Совмещение компонентов композиции осуществлялось легко, путем тщательного совместного перемешивания в течение 1–2 мин, и затруднений не вызывало. Полученную лаковую композицию (во всех случаях 55 мас.%; разбавление до такой концентрации осуществляли дополнительным введением недостающей части циклогексано-

на) наносили на подготовленные и обезжиренные подложки методом „налива”, разравнивали специальным приспособлением до толщины „мокрого” слоя ~100 мкм, выдерживали на горизонтальном столике при 20°C 4 ч (для улетучивания основной массы растворителя), а затем отверждали в термошкафу при 100°C в контакте с влагой воздуха.

При отработке режима отверждения контроль осуществляли по изменению во времени показателя „относительная твёрдость покрытия” (по ГОСТ 5283-63), как наиболее чувствительного к внутренним структурным изменениям в системе. Процесс отверждения считали завершённым по прекращению изменения данного показателя.

Одновременно степень завершенности процессов структурирования оценивали и по величине показателя „гель-фракция”, определяемого методом экстракции в парах ацетона, в аппарате Сокслета, в течение 6 ч с последующей сушкой образцов до постоянной массы в вакуум-термошкафу при 80°C и остаточном давлении 0,01 МПа.

Испытание опытных образцов ПУП по показателям: адгезия к подложке, сопротивление к удару, изгибу, прочность свободных пленок на разрыв осуществляли по ГОСТ 15140-69, ГОСТ 4765-73, ГОСТ 6806-73, ГОСТ-18299-72 соответственно после выдержки отверженных образцов 24 ч в комнатных условиях.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре Specord-75 в диапазоне 3600–800 cm^{-1} по методике [5,6].

Как известно [7], исследование отверждения пленкообразующих на основе ПУ систем осложняется многообразием как основных (в зависимости от природы исходной гидроксилсодержащей компоненты), так и побочных химических реакций, которые протекают в системе одновременно и которые невозможно разделить. Вместе с тем, все они в той или иной степени оказывают влияние на конечные характеристики самого покрытия.

Предварительно выполненной серией опытов (на примере ККТС № 2 табл. 1, при соотноше-

Таблица 1

Исследуемые ККТС ряда $[Ti(OROH)_4]$ и рецептуры составов (мас.ч.) на их основе

| № п/п | –R–, остаток диола | г-экв. | Номера опытов | | | | | | | | |
|----------|---|--------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | Соотношение –NCO/-ОН, г-экв./г-экв. | | | | | | | | |
| | | | A | B | V | Г | Д | E | З | И | K |
| | | | 4/1 | 5/1 | 6/1 | 7/1 | 8/1 | 9/1 | 10/1 | 11/1 | 12/1 |
| 1 | –CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ – | 101,0 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 |
| 2 | –CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ – | 117,0 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 |
| 3 | –(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₂ – | 205,0 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 |
| 4 | остаток ПОПГ с ММ 200 | 210,9 | 2,11 | 2,11 | 2,11 | 2,11 | 2,11 | 2,11 | 2,11 | 2,11 | 2,11 |
| 5 | остаток ПОПГ с ММ 400 | 410,9 | 4,11 | 4,11 | 4,11 | 4,11 | 4,11 | 4,11 | 4,11 | 4,11 | 4,11 |
| 6 | остаток ПОПГ с ММ 500 | 510,9 | 5,11 | 5,11 | 5,11 | 5,11 | 5,11 | 5,11 | 5,11 | 5,11 | 5,11 |
| 7 | остаток ПОПГ с ММ 600 | 610,9 | 6,11 | 6,11 | 6,11 | 6,11 | 6,11 | 6,11 | 6,11 | 6,11 | 6,11 |
| 8 | остаток ПОПГ с ММ 1000 | 1011,9 | 10,12 | 10,12 | 10,12 | 10,12 | 10,12 | 10,12 | 10,12 | 10,12 | 10,12 |
| 9 | аддукт ТДИ–ТМП | 363,1 | 14,50 | 18,20 | 21,80 | 25,40 | 29,10 | 32,70 | 36,30 | 39,90 | 43,60 |

Исследование свойств полиуретановых покрытий на основе крестообразных карбофункциональных

ни $-NCO/-OH$ групп равном 6/1 г-экв./г-экв.) было установлено, что исследуемые полиуретановые композиции могут быть отверждены и при комнатной температуре. Изменение показателя „относительная твёрдость покрытия” при этом происходит во времени намного медленнее, чем при горячей сушке, и практически заканчивается через 6–7 суток, достигая величины на уровне 0,43 при содержании гель-фракции на уровне 87,9 мас. %. Последний показатель довольно высок и характеризует высокую степень структурных преобразований в системе. Вместе с тем, отверждение при более низких температурах всегда связано с гораздо меньшей подвижностью сегментов формируемой пространственной сетки и функциональных групп на ее концах, а значит заведомо не обеспечивает максимальную степень пространственной сшивки.

Для более быстрого получения необходимого объема информации о поведении объекта исследования в зависимости от переменных факторов отверждение образцов ПУП осуществляли по режиму: 100°C в течение 4 ч – аналогично режиму, использованному в работах [1–3].

Обоснованность такого выбора была подтверждена на примере отверждения композиции 7Е (табл. 1).

После экспозиции образцов ПУП при 100°C в течение разного периода времени выдержки получены следующие данные:

| Время выдержки при 100°, ч | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|---|------|------|------|------|------|
| Относительная твёрдость получаемого покрытия по прибору МЭ-3 | – | 0,48 | 0,63 | 0,77 | 0,76 | 0,77 |
| Гель-фракция, мас. % | – | 83,4 | 94,0 | 97,0 | 97,1 | 96,9 |
| Адгезия к подложке, баллы | – | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Эти данные подтверждают, что выдержка в термошкафу более 4 ч уже не влияет на изменение исследуемых показателей.

Влияние времени экспозиции образцов покрытия при 100°C на изменение показателя „относительная твёрдость покрытия” показано на примере композиций: 2А, 2Б, 2В, 2Г, 2Д, 2Е (табл. 1) и приведено на рис. 1.

Как видно из кривых зависимостей относительной твердости от времени отверждения, и в этом случае стабилизация данного показателя заканчивается через 4 ч экспозиции. Гель-фракция отверженных образцов ПУП составляла 93,7–96,8 мас. %, что свидетельствует о высокой степе-

ни структурирования системы и окончания отверждения покрытия при данном температурном режиме.

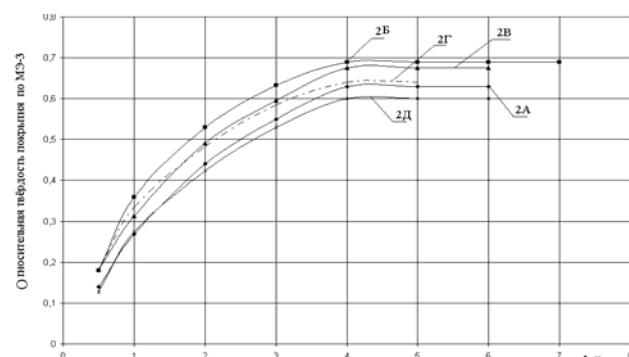


Рис. 1. Зависимость относительной твердости покрытий на основе композиций 2А–2Е, табл. 1, отверженных при 100°C, от времени экспозиции в термошкафу (номер кривой соответствует номеру композиции)

Аналогичный характер полученных кривых изменения показателя „относительная твёрдость” свидетельствует об идентичности процессов, сопровождающих отверждение покрытия.

Поскольку для реакций полиизоцианатного полиприсоединения характерны многие закономерности реакций поликонденсации, то следовало ожидать, что зависимость изменения показателей: „относительная твёрдость покрытия” и „прочность пленок на разрыв” от соотношения в композиции $-NCO/-OH$ групп будет носить экстремальный характер, аналогично наблюдавшемуся ранее в работе [3].

Наглядно реальная такая зависимость для ПУП на основе ККТС № 2 (табл. 1) приведена на рис. 2 и свидетельствует, что вначале, с увеличением в исходной композиции доли изоцианатной компоненты (увеличение соотношения $-NCO/-OH$ групп), относительная твёрдость покрытия и прочность пленок на разрыв растут (относительная твёрдость до значения 0,69; прочность на разрыв – до 49,4 МПа).

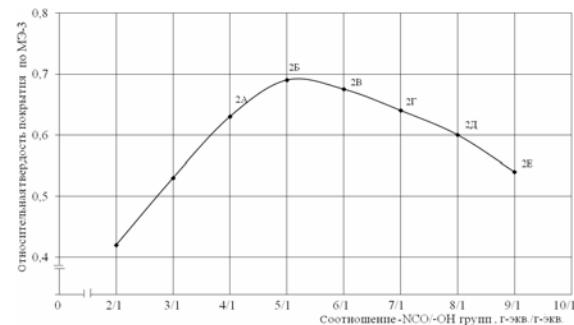


Рис. 2. Зависимость максимальной относительной твердости полиуретановых покрытий на основе композиций 2А–2Е, табл. 1 от соотношения $-NCO/-OH$ групп (номер точек соответствует номеру композиций)

Такое синхронное возрастание исследуемых характеристик связано с формированием в системе покрытия все более плотной сетки химических и физических связей и подтверждается как рассчитанным по методике [9] снижением абсолютной величины молекулярной массы на узел сшивки (M_c) с 850 до 660, уменьшением в общем количестве доли формируемых уретановых групп с $5,06 \cdot 10^{-4}$ до $4,81 \cdot 10^{-4}$ моль/г с одновременным ростом доли более полярных мочевинных групп с $1,52 \cdot 10^{-4}$ до $1,925 \cdot 10^{-4}$ моль/г, а также практически определенными параметрами сформированной пространственной сетки по методу набухания [13] в смеси толуола с уксусной кислотой. Как видим из данных табл. 2, разница в значениях величины расчетной и определенной практически отличается примерно на порядок. Этот факт может служить косвенным подтверждением вклада координационных связей, реализуемых атомом титана, в параметры формируемой пространственной сетки. Учитывая, что согласно [8] когезионное взаимодействие мочевинных групп составляет $44,7 \text{ кДж/моль}$, против $36,6 \text{ кДж/моль}$ для уретановых групп (т.е. на $8,1 \text{ кДж/моль}$ больше), то повышение доли мочевинных групп в формируемой пространственной сетке, а также реализация атомом титана координационных связей и обусловливает достижение таких высоких прочностных характеристик. Для сравнения: прочность ПУ пленок на основе диэтиленгликоля и того же самого аддукта ТДИ–ТМП при оптимальном для такого состава соотношении $-\text{NCO}/-\text{OH}$ групп равном $2,5/1 \text{ г-экв./г-экв.}$, отверженных по анало-

гичному режиму, составляет только 22 МПа .

Подтверждением такой трактовки полученных показателей исследуемых ПУП является усиление в ИК-спектрах отверженных покрытий полосы поглощения в области 1637 см^{-1} , которая по данным [10] характеризует колебания мочевинной группы.

При дальнейшем повышении доли изоцианатной компоненты (в композиции на основе ККТС № 2, табл. 1 после достижения оптимального соотношения $-\text{NCO}/-\text{OH}$ групп на уровне $5/1 \text{ г-экв./г-экв.}$ наблюдается постепенное понижение значений исследуемых показателей, аналогично ранее описанному для систем на основе аддукта ТДИ–ТМП и кремнийорганических спиртов [11,3].

Такое явление, связанное с введением в композицию большого избытка свободных изоцианатных групп, обусловлено тем, что трехмерное полиприсоединение, особенно на завершающих стадиях отверждения, осложняется жесткой фиксацией и затруднением движения реакционноспособных функциональных групп, а также диффузии влаги вглубь полимерной пленки. Часть свободных $-\text{NCO}$ групп оказывается как бы «замороженными» в системе, и все в большей степени наблюдаются не процессы пространственного структурирования, а олигомеризации. Такое явление сопровождается снижением величин исследуемых характеристик.

В случае формирования ПУП на основе органической или кремнийорганической спиртовой компоненты падение физико-механических характеристи-

Таблица 2

Физико-механические свойства ПУП на основе ККТС № 2 (табл. 1).

Отверждение в термошкафу: 100°C 4 ч в контакте с влагой воздуха

| Показатели | Соотношение $-\text{NCO}/-\text{OH}$, г-экв/г-экв | | | | | |
|---|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Номер композиции из табл. 1 | | | | | |
| | 2А 4/1 | 2Б 5/1 | 2В 6/1 | 2Г 7/1 | 2Д 8/1 | 2Е 9/1 |
| Внешний вид пленки | | | | | | |
| Относительная твёрдость покрытия по МЭ-3 | 0,63 | 0,69 | 0,68 | 0,64 | 0,60 | 0,54 |
| Гель-фракция свободной пленки, мас.% | 93,7 | 96,3 | 96,8 | 95,8 | 94,7 | 92,6 |
| Прочность пленки на изгиб по ШГ-1, мм | 20 | 20 | 30 | 30 | 20 | 20 |
| Прочность покрытия на удар по У-1А, кгс/см (прямой/ обратный) | 10/0 | 15/0 | 20/10 | 10/0 | 5/0 | 5/0 |
| Прочность свободной пленки на разрыв, МПа | 41,0 | 46,4 | 49,4 | 43,7 | 39,5 | 34,7 |
| Адгезия к стеклу по методу решетчатого надреза, баллы | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Расчетные характеристики параметров сетки | | | | | | |
| Концентрация уретановых групп, $[\text{U}] \cdot 10^4$, моль/г | 5,06 | 4,97 | 4,91 | 4,87 | 4,84 | 4,81 |
| Концентрация мочевинных групп, $[\text{M}] \cdot 10^4$, моль/г | 1,52 | 1,66 | 1,75 | 1,83 | 1,88 | 1,93 |
| Средняя молекулярная масса на узел сшивки, \bar{M}_c (расчетная) | 808,99 | 785,75 | 755,64 | 723,90 | 694,55 | 659,99 |
| Параметры сетки по методу набухания [12] | | | | | | |
| Средняя молекулярная масса на узел сшивки, (\bar{M}_c) , полученная по методу набухания в смеси толуол : уксусная кислота | 112,4 | 103,9 | 98,9 | 96,5 | 92,4 | 89,4 |

стик пленок (после достижения оптимума $-NCO/-OH$ групп) имеет более выраженный характер вследствие низкой реакционной способности функциональных групп, которые могут взаимодействовать со свободными $-NCO$ группами.

В случае использования в полиуретановых композициях ККТС, которые сами катализируют такие реакции, наблюдаемая закономерность изменения физико-механических свойств носит тот же характер, но проявляется менее выражены.

Дальнейшая инактивация содержащихся в таком ПУП свободных $-NCO$ групп возможна или путем повышения температуры отверждения и длительности экспозиции, или обоих этих факторов одновременно.

Выдвинутая трактовка результатов эксперимента подтверждается появлением в ИК-спектрах отверженного ПУП (композиция 2Г, табл. 1 после достижения оптимального соотношения $-NCO/-OH$ групп) слабой полосы поглощения в области 2270 cm^{-1} , характерной для свободных $-NCO$ групп [6], и ее дальнейшее заметное усиление с ростом в композициях 2Д; 2Е; 2З доли изоцианатной компоненты. Одновременно и синхронно с изменением относительной твердости и прочности на разрыв для ПУП на основе этих композиций отмечено снижение показателя „гель-фракция”.

И хотя ПУП на основе ККТС № 2 (табл. 2) и аддукта ТДИ-ТМП обладают комплексом достаточно высоких физико-механических характеристик, вместе с тем малая жизнеспособность композиции после смешивания (в пределах 1–5 мин), низкие показатели устойчивости покрытий к удару, изгибу, хрупкость в слоях выше 100 мкм не позволяет рекомендовать их для широкого использования.

Представляло интерес проследить влияние величины и природы алифатического радикала ($-R-$) в структуре исследуемых ККТС (№ 1–8, табл. 1) на физико-механические свойства образующихся ПУП.

Полученные данные экспериментов свидетельствуют, что закономерности отверждения покрытий во всех случаях носят аналогичный характер, и это, в очередной раз, подтверждает идентичность химических реакций, имеющих место при структурировании. Однако для каждого из ККТС характерна своя величина достигаемых максимальных характеристик относительной твердости и прочности на разрыв покрытия, при своем оптимальном соотношении взятых в реакцию пленкообразования $-NCO/-OH$ групп.

С ростом величины алифатической цепочки радикала ($-R-$ исходного ККТС) растут по абсолютной величине и максимально достигаемые показатели „относительная твёрдость покрытия” и его „прочность на разрыв”. Одновременно наблюдается сдвиг оптимального соотношения

$-NCO/-OH$ групп в сторону больших значений (рис. 3).

При соотношении $-NCO/-OH$ групп от 7/1 до 8/1 г-экв./г-экв. и величине радикала $-R-$ (остаток ПОПГ с ММ 500–600) относительная твердость ПУП достигает максимального значения на уровне 0,86–0,87 и далее, при увеличении длины $-R-$ (остаток ПОПГ с ММ 500–600 до 1000) она снижается до величины 0,63, даже несмотря на то, что максимум соотношения $-NCO/-OH$ групп при этом сместился в сторону соотношения 10/1–11/1 г-экв./г-экв.

Гель-фракция для ПУП при оптимальных соотношениях для каждого из ККТС составляла 93,9–97,3 мас.%, что свидетельствует о высокой степени структурирования системы и исключает трактовку снижения прочности пленок на разрыв и относительной твердости ПУП для ККТС–8 за счет неполноты протекания химических реакций.

Такое изменение свойств ПУП может быть связано с тремя конкурирующими процессами:

— во-первых, увеличение длины радикала $-R-$ повышает длину межузловой сшивки и способствует пластификации трехмерной структуры ПУП; снижает внутренние напряжения и до определенной степени сказывается на повышении физико-механических характеристик: относительной твердости, прочности на изгиб, сопротивления удару, разрыву;

— во-вторых, увеличение длины радикала $-R-$ повышает подвижность как межузловых сегментов, так и функциональных групп на их концах, способствует более полному структурированию системы и достижению ею максимальных характеристик при большем избытке изоцианатной компоненты. Но больший избыток свободных $-NCO$ групп способствует повышению в системе доли ароматических радикалов, привносимых с изоцианатной компонентой, а также способствует формированию большего количества полярных уретановых и особенно мочевинных, биуретовых, аллофанатных групп и связей, что неизбежно ведет к усилению когезионных взаимодействий, повышению жесткости, снижению эластичности, сопротивления удару и других, важнейших в эксплуатационном плане, характеристик;

— в-третьих, наличие в структуре исходных ККТС атома титана, способного в системе отверженного ПУП реализовывать дополнительные координационные связи, особенно с атомами O и N простых эфирных, уретановых, мочевинных, биуретовых, аллофанатных групп и связей, неизбежно приведет к снижению реальной величины молекулярной массы (M_c) на узел сшивки, будет способствовать повышению жесткости формируемой трехмерной структуры покрытия, снижению физико-механических характеристик (особенно при малом значении длины $-OROH$). С ростом же

длины радикала $-OROH$ такое негативное влияние уменьшается, и при этом пленки достигают наилучшего сочетания исследуемых характеристик (прочность на разрыв составляет 83,4 МПа, сопротивление изгибу 1 мм, сопротивление удару 50 кгс/см, адгезия 1 балл).

Одновременное суммарное влияние вышерассмотренных факторов и обуславливает реально полученную закономерность изменения свойств ПУП при изменении в исходной композиции как соотношения взятых в реакцию $-NCO/-OH$ групп, так и структуры исходного ККТС.

Что касается влияния природы карбофункционального остатка в структуре ККТС (при практически одинаковой длине, на примере ККТС № 3 и ККТС № 4, табл. 1) на величину достижимых физико-механических характеристик ПУП, то из рис. 3 видно: прочность свободных пленок на разрыв возрастает с 48,6 МПа (для ККТС № 3, где $-OROH$ – остаток тетраэтиленоксигликоля) до 49,4 МПа (для ККТС № 4, где $-OROH$ – остаток полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой 200). Практически такие же незначительные изменения определяемых величин наблюдаются и при сравнении других характеристик.

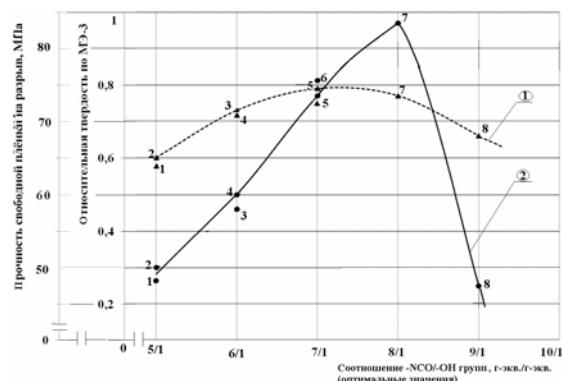


Рис. 3. Зависимость прочности свободных пленок на разрыв (кривая 2 по достижаемым максимальным характеристикам) и относительной твердости покрытия (кривая 1) от оптимального соотношения $-NCO/-OH$ групп (номер точек соответствует номеру ККТС по табл. 1)

Таким образом, выполненные исследования свидетельствуют:

– ранее синтезированные ККТС могут быть с успехом использованы в качестве исходного сырья для получения на их основе защитных ПУП с комплексом гораздо более высоких, в сравнении с органическими аналогами, физико-механических характеристик;

– наилучшим комплексом свойств в реакции полизоцианатаного полиприсоединения с аддуктом ТДИ–ТМП обладают ПУП с ММ алифатического карбофункционального радикала в структуре исходного ККТС на уровне 500–600 при

оптимальном соотношении $-NCO/-OH$ групп, равном 7/1 г-экв./г-экв. (относительная твердость покрытия составляет 0,87; прочность свободных пленок на разрыв – 83,4 МПа при максимальных значениях эластичности – 1 мм, адгезии – 1 балл, сопротивления удару прям./обрат. – 50/50 кгс/см);

– разработанные полиуретановые композиции способны отверждаться не только при повышенных температурах, но и при обычных, что в сочетании с высокими физико-механическими характеристиками делает их перспективными для широкого использования в деревообработке, строительстве, машиностроении, электронике и других областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Омельченко С.И., Сметанкина Н.П., Кузнецова В.П. Исследование взаимосвязи строения и свойств пленкообразующих полиуретанов // Успехи химии полиуретанов. – К.: Наук. думка, 1972. – С.151-195.
2. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.П., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. – К.: Наук. думка, 1984. – 224 с.
3. Кузьменко А. Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Свойства полиуретановых покрытий на основе карбофункциональных кремнийорганических спиртов с полифенилсилоксановым блоком в структуре // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 3. – С.121-127.
4. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства крестообразных карбофункциональных титанодержащих олигоспиртов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 4 – С.64-68.
5. Храновский В.А., Локтионова Р.А., Егорев Ю.П. О методике исследования полиуретановых покрытий по инфракрасным спектрам // Синтез и физико-химия полиуретанов. – К.: Наук. думка, 1967. – С.174-176.
6. Липатова Т.Э., Иващенко В.К. Синтез и физико-химия полиуретанов. – К.: Наук. думка, 1970. – С.73-96.
7. Саундерс Дж. К., Фриши К.К. Химия полиуретанов. – Л.: Химия, 1968. – 470 с.
8. Шиц Л.А. Энциклопедия полимеров // Большая сов. энцикл. – М. – 1972. – Т.1. – 1040 с.
9. Sandridge R.L. Properties of a semiflexible urethane foam system // Chem. And Engage Data. – 1960. – Vol.5. – № 4. – С.495-498.
10. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева М.М. Структура и свойства полиуретанов. – К: Наук. думка, 1970. – 279 с.
11. Кузьменко А. Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Влияние строения карбофункционального кремнийорганического спирта на свойства полиуретановых покрытий // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 1. – С.119-126.
12. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry // Cornell unit press. – New-York: Ithaca, 1953. – 602 p.

Поступила в редакцию 17.04.2012