

УДК 678.664:678.686:615.462

**С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова**  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
Харківське шосе 48, Київ, 02160 ihvsnas@i.com.ua

### **РОЗРОБКА МЕТОДУ СИНТЕЗУ ПОЛІУРЕТАНІВ З ІЗОЦІАНУРАТНИМИ ВУЗЛАМИ РОЗГАЛУЖЕННЯ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ**

На основі поліоксипропіленгліколю, ТДІ (2,4-;2,6-толуїлендіізоціанату), ізоціанурау (ТІТГМІ (2,4,6-триізоціанат (трисексаметилен)ізоціанату) та подовжувача ланцюга– дигідрозиду адипінової кислоти (ДАК) за різного мольного співвідношення ТДІ до ізоціанурау синтезовано нові полімерні матеріали з ізоціануратними вузлами розгалуження. Досліджено фізико-механічні властивості отриманих матеріалів в залежності від співвідношення ізоціануратних складових. Встановлено, що введення в структуру поліуретанової (ПУ) матриці ізоціануратних гетероциклічних фрагментів приводить до збільшення міцності при розриві та зменшення відносного подовження при розриві. Вивчено вплив ізоціануратної складової на фізико-механічні властивості отриманих поліуретанів та встановлено залежність від співвідношень вихідних компонентів.

**Ключові слова:** поліуретани (ПУ), дигідрозид адипінової кислоти (ДАК), полімерні матеріали, ізоціанурати, імплантанти.

Кожного року медицина, медична інженерія в інтеграції з іншими науками потребує розробки нових біосумісних та біоактивних матеріалів з лікувальною дією. Створення таких матеріалів дозволить отримати нові ефективні засоби в медичних цілях [1].

Основна сучасна тенденція розробки нових полімерних матеріалів –модифікація відомих полімерних носіїв наповнювачами і модифікаторами різної природи і, як результат, отримання нових матеріалів з комплексом необхідних заданих властивостей [2]. Завдяки різноманітності просторової будови, яка зумовлює кінцеві експлуатаційні властивості, здатності до біодеградації та біосумісності, поліуретани є одними з найбільш застосовуваних матеріалів в медицині [1-3].

Вибір нової поліуретанової (ПУ) матриці для створення біологічно активного композиційного матеріалу обумовлено біосумісністю поліуретанової складової, за рахунок близькості будови уретанової групи з пептидною групою білків (амідний зв'язок). Відомо ряд ПУ матеріалів для виготовлення імплантатів тривалого використання. Також на основі цих матриць можна розробити біологічно активні матеріали, які здатні пролонговано вивільняти лікарські речовини і місцево чинити лікувальну дію в місці імплантації [3].

Для оптимізації використання поліуретанів, покращення їх фізико-механічних властивостей, підвищення біосумісності та надання біологічної активності використовують методи структурної та хімічної модифікації полімерної матриці шляхом введення до її структури та складу різних модифікаторів властивостей. Одними з таких речовин можуть бути біологічно активні матеріали та лікарські речовини з широким спектром дії.

Одним із шляхів надання ПУ певних фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей є введення в структуру ізоціануратних фрагментів, зокрема бути 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурату, що є триізоціанатом і використовується для отримання сітчастих і розгалужених полімерів, зокрема поліуретанів [4-6].

Варіюванням вмісту ізоціанатних складових при синтезі полімерної матриці, зокрема толуїлендіізоціанату (ТДІ) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурату можна отримати нові полімерні матеріали з різною структурою та властивостями [5].

Відомо використання як подовжувача макроланцюга при синтезі поліуретанів дигідразиду адипінової кислоти (ДАК) (англ. – ADH). ДАК є функціональним мономером, який має властивість швидко взаємодіяти з кетоногрупами (діацетон акриламід) або альдегідними групами (формальдегід). ДАК має типові фізико-хімічні властивості гідразидів [5, 12].

ДАК використовують як подовжувач полімерного макроланцюга при створенні імплантаційних матеріалів, зокрема протезів судин та протезів для остеосинтезу та регенерації хрящової тканини, а також для нанесення біосумісних покриттів на медичні вироби. Відомо використання ДАК як бідеградабельного спейсера для створення полімерних систем з контрольованим вивільненням лікарських речовин [7, 9, 11].

Тому актуальним є розробка методу синтезу нових поліуретанів розгалуженої будови на основі поліоксипропіленгліколю за варіювання ізоціанатних складових, зокрема ТДІ та ізоціанурату, та дигідразиду адипінової кислоти як подовжувача макроланцюга, які в подальшому можуть бути використані як основа при створенні біологічно активних імплантатів м'якої тканини. Варіюванням вмісту компонентів в синтезованому матеріалі можна змінювати його кінцеві властивості [7, 9, 10].

Метою роботи є синтез розробка методу синтезу нових поліуретанових носіїв розгалуженої будови з ізоціануратними фрагменти на основі ізофорполімеру (ІФП), ТІГМІ та подовжувача макроланцюга дигідразиду адипінової кислоти.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

**Матеріали.** 2,4-;2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ – суміш ізомерів 80/20) (Merck, Німеччина) ( $T_{\text{кип}} = 134^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,5678$ ) очищали перегонкою у вакуумі (при залишковому тиску 0,7 кПа,  $T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$ ). 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурат (ТІГМІ) (HDT-90, Vencorex, Франція, х.ч.) ( $T_{\text{кип}} = 202^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,698$ ). Поліоксипропіленгліколь (ПОПГ, ММ = 1002) (Rokorol, Польща) просушений у потоці аргону за температури  $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$  і при залишковому тиску 2-4 мм рт.ст. протягом 40 год. Дигідразид адипінової кислоти (ДАК) (Merck, Німеччина, х.ч.) ( $T_{\text{пл}} = 178^\circ\text{C}$ ).

Розчинники: хлороформ  $\text{CHCl}_3$  (Корея, х.ч.,  $T_{\text{кип}} = 61,2^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,483\text{г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,4467$ ) попередньо перегнаний у вакуумі перед синтезом; ДМФА  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$  (Merck, Німеччина, ч. д. а.,  $T_{\text{кип}} = 151^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0,944\text{г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,5678$ ).

**Методи.** Вміст вільних ізоціанатних груп у процесі синтезу композиційних матеріалів аналізували титриметричним методом. Контроль вмісту вільних ізоціанатних груп в процесі синтезу ІФП, основи, проводили методом зворотнього титрування діетиламіном (ДЕА) за методикою, яка ґрунтується на взаємодії NCO-груп з аміногрупами ДЕА, надлишок якого титрували 0,1 н водним розчином HCl [8].

Отримані полімерні матеріали були досліджені на ІЧ-спектрометрі «Tensor-37» фірми «Btucker» з Фур'є перетворенням в області 650 – 4000 см<sup>-1</sup>.

Фізико-механічні показники, зокрема міцність при розриві і відносне подовження при розриві визначали за допомогою універсальної машини для розриву пластмас 2167 Р-50 при максимальній силі розриву 50 кН/см<sup>2</sup> згідно з ГОСТ 14236.

### СИНТЕЗ ПУ МАТРИЦІ З ІЗОЦІАНУРАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Поліуретанові матеріали синтезували на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ, ММ = 1002), та ізоціанатів – толуїдендіізоціанату (ТДІ 80/20) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурата.

Синтез ПУ- матриці проводили в 3 стадії. На першій стадії отримували ізоціанатний форполімер на основі ПОПГ та ізоціанатів – толуїдендіізоціанату (ТДІ 80/20) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурату за різного мольного співвідношення ТДІ/ТІТГМІ (табл. 1). Синтез проводили в хлороформі за температури 50±5 °С протягом 4 год. до значення NCO-груп (~6,23 %). Вміст вільних NCO-груп визначали титриметричним методом [8].

Таблиця 1

Мольне співвідношення компонентів при синтезі ряду поліуретанів з ізоціануратним вузлами розгалуження

Склад полімеру	ПОПГ, моль	ТДІ, моль	ТІТГМІ, моль	ДАК, моль
ПОПГ+ТДІ+ ТІТГМІ+ДАК	4	1,75	0,25	0,015
	4	1,5	0,5	0,015
	4	1,25	0,75	0,015
	4	0,75	1,25	0,015

На другій стадії до реакційної суміші вводили подовжувач – дигідрозид адипінової кислоти (ДАК). Попередньо наважку ДАК розчиняли в 10 мл у хлороформу. Синтез проводили за температури 40±5 °С до повного вичерпання вільних ізоціанатних груп. Вміст NCO-груп визначали методом ІЧ-спектроскопії [13].

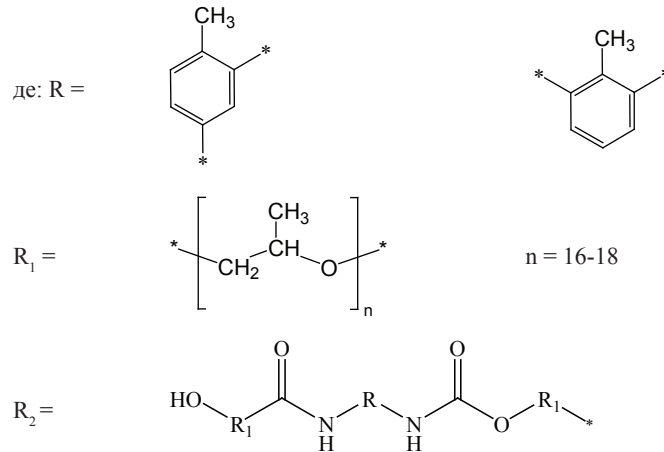
Отриманий розчин полімеру виливали на тефлонові форми і сушили у сушильній шафі за температури 20±5 °С до постійної маси. Синтезований полімерний матеріал представляє собою плівку світло-жовтого кольору з товщиною 2,0-2,3 мм.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно результатів ІЧ-спектроскопії за смугами і розподілом інтенсивності можна сказати, що механізм синтезу ряду отриманих поліуретанів (табл. 1) схожий (смуги 3523 см<sup>-1</sup>, 3333 см<sup>-1</sup>; та 1726 см<sup>-1</sup>, 1685 см<sup>-1</sup>).

За даними аналізу було встановлено, що синтезований матеріал має розгалужену структуру. Смуги поглинання в областях 3523 см<sup>-1</sup>, 3333 1726 см<sup>-1</sup>, 1685 см<sup>-1</sup> незначно відрізняються в даних зразках. В спектрах зразків помітні слабкі коливання в сторону 1685 см<sup>-1</sup>, але при цьому у всіх зразках є смуги 3523 см<sup>-1</sup>, 3333 см<sup>-1</sup>, що свідчить про утворення уретанових зв'язків.





В області поглинання карбонільних груп також спостерігається деякі відмінності в інтенсивності, що свідчить збільшення валентних C=O коливань. Це пов'язано зі збільшенням вмісту ізоціануратного фрагменту в структурі поліуретану.

Найбільший інтерес викликає поглинання в області 3523 см<sup>-1</sup> і 3333 см<sup>-1</sup>, що відповідає валентному коливанню N-H груп уретанового зв'язку (рис 1).

На рис. 1 показано, що максимум поглинання змінюється незначно в діапазоні 3600 см<sup>-1</sup> і 3200 см<sup>-1</sup>.

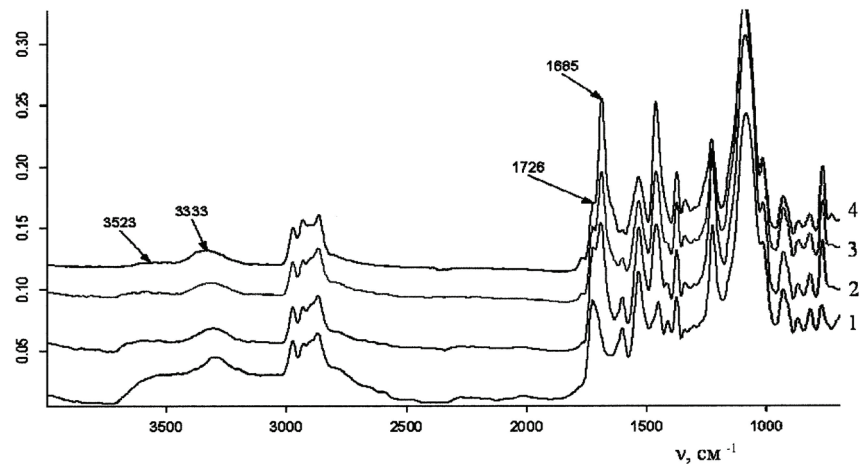


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків поліуретанів. ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (0) контроль; 2 – ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (0,5); 3 – ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (0,75); 4 – ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (1,25)

Це значить, що карбоксильні групи найбільш асоційовані в зразку (ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (1,25) і менше асоційовані в зразку (ПУ+ДАК + ТІТГМІ (0) контроль). Таким чином, асоціація карбоксильних груп в різних зразках відрізняється незначно. Так як ПУ матриця впливає на в'язкість та термічні властивості композитних матеріалів, відмінності в спектрах уретанової області пояснюється природою вільних та зв'язаних NH-груп.

Саме просторова будова блоків у полімері ПОПГ–ДІ, ПОПГ–ТІТГМІ, визначає властивості даного полімерного матеріалу. Кількість вільних та зв'язаних NH-груп в блоках визначає фізико-механічні властивості матеріалу. В свою чергу наявність вільних та зв'язаних NH-груп пов'язані з екрануванням блоків ПОПГ–ТДІ та ПОПГ–ТІТГМІ одним одним.

Кількість зв'язаних NH-груп зростає зі збільшенням кількості ТІТГМІ в зразках, що пов'язано з просторовими затрудненнями обертання атома Гідрогену навколо Нітрогену через підвищення електронної густини  $\pi$ -зв'язків в цьому атомі.

Диференціацію вільних та зв'язаних NH-груп і OH-груп неможливо чітко провести, тому що смуги поглинання знаходяться в близьких областях ( $3540\text{--}3480\text{ см}^{-1}$  для NH і  $3200\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  для OH-груп).

Зміщення смуги  $1726\text{ см}^{-1}$  в сторону менших частот до  $1685\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням C=O пов'язана зі збільшенням кількості ТІТГМІ, який містить кетонні групи в ізоціануратному циклі.

Спостерігається розширення смуги валентних коливань зв'язаних NH- і OH-груп за  $3523\text{ см}^{-1}$  в область менших частот, що свідчить про появу більш зв'язаних водневим зв'язком цих груп.

Таким чином, можна сказати, що кількість зв'язаних NH-груп зростає зі збільшенням кількості ТІТГМІ в отриманих полімерах, що може безпосередньо впливати на його фізико-механічні властивості.

З метою розробки методу синтезу нових розгалужених поліуретанів було проведено ряд синтезів з використанням різних розчинників (рис. 2) – ДМФА і хлороформ.

За даними ІЧ-спектроскопії було виявлено, використання хлороформу як розчинника приводить до більш інтенсивного уретаноутворення (смуги  $3523\text{ см}^{-1}$  і  $3293\text{ см}^{-1}$ ), ніж в зразках з ДМФА.

Таким чином,  $\text{CHCl}_3$ , є більш оптимальним розчинником для синтезу даних композиційних матеріалів, бо має відносно невелику  $T_{\text{кип}}$  ( $T_{\text{кип}} = 61^\circ\text{C}$ ) в порівнянні з ДМФА ( $T_{\text{кип}} = 153^\circ\text{C}$ ), тому легше піддається процесу дегазації.

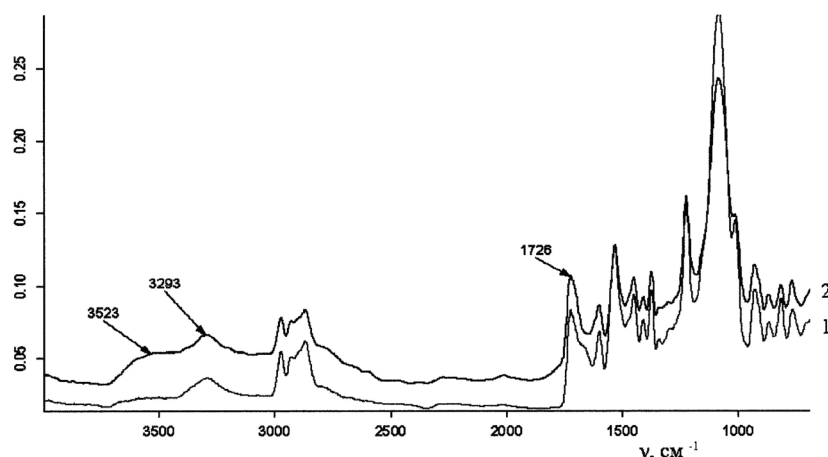


Рис 2. ІЧ спектри зразків поліуретанів. ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (контроль) синтезованих в середовищі хлороформу і ДМФА. 1 – ПУ, синтезовані в ДМФА; 3 – ПУ, синтезовані в хлороформі.

Згідно даних фізико-механічних досліджень було встановлено, що при збільшення кількості ТІТГМІ міцність при розриві синтезованих полімерних матеріалів зростає (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-механічні показники ПУ композицій

№ п/п	ТДІ/ТІТГМІ	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %
1	1,75/0,25	2,05±0,03	250±0,6
2	1,5/0,5	2,15±0,02	210±0,4
3	1,25/0,75	2,55±0,03	175±0,4
4	0,75/1,25	3,48±0,04	130±0,3

Встановлено, що залежність міцності при розриві і відносного подовження в ПУ розгалуженої будови залежить від співвідношення ТДІ/ТІТГМІ та носить лінійний характер. Найбільше значення міцності при розриві спостерігається у зразках синтезованих за мольного співвідношення ТДІ/ТІТГМІ – 0,75/1,25.

Отже, в ряду синтезованих матеріалів, мольне співвідношення ТДІ/ТІТГМІ як 0,75/1,25, є найбільш оптимальним з точки зору створення нових ПУ матеріалів медичного призначення, зокрема імплантатів м'якої тканини. Отриманий ефект може бути пов'язаний зі зростанням розгалуженості полімеру, збільшення кількості зв'язаних та зменшення кількості вільних водневих зв'язків, що в свою чергу приводить до додаткового структурування полімерної матриці.

## ВИСНОВКИ

Таким чином, в результаті проведених досліджень було розроблено метод синтезу нових поліуретанових матеріалів розгалуженої структури, які містять ізоціануратні фрагменти. Досліджено вплив кількості ізоціанурата ТІТГМІ на фізико-механічні властивості отриманих матеріалів. Показано, що введення ізоціанурата в кількості 1,25 моль є найбільш оптимальним з точки зору розробки нових матеріалів для виготовлення імплантатів, які б володіли достатньою міцністю та еластичністю.

За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень було показано зміни в структурі полімеру за рахунок перерозподілу та утворення нових міжмолекулярних водневих зв'язків. Для розробки методу синтезу нових розгалужених поліуретанів було проведено ряд синтезів з використанням різних розчинників ДМФА, хлороформ. За даними ІЧ-спектроскопії було виявлено, що використання хлороформу як розчинника при синтезі полімерної матриці приводить до більш інтенсивного уретаноутворення ніж в ДМФА.

Згідно фізико-механічних властивостей досліджувані матеріали, які містять в своєму складі ізоціануратні фрагменти та дигідрозид адипінової кислоти можуть бути використані для створення нових імплантатів у медичних цілях.



## ЛІТЕРАТУРА

1. Маланчук В.А., Астапенко Е.А., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А. Результаты исследования физико-механических свойств биодеградируемого полимера, используемого в реконструктивно-восстановительной хирургии костей челюстно-лицевой области // Вісник проблем біології і медицини. – 2013. – Т. 2, № 100. – С. 304-308.
2. Горбунова Н.А., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Куксин А.Н. Новые наноструктурированные биоактивные композиционные материалы медицинского назначения / Междунар. науч.-техн. конф. "Полимерные композиты и трибология", 22-25 июня. 2009 г. – Беларусь, Гомель, 2009. – С. 62.
3. Resiak I., Rokicki G. Modyfikowane poliuretany do zastosowań medycznych // Polimery. – 2000. – № 9. – Р. 592–602.
4. Жигоцкий А.Г., Данилова Г.П., Шкаранда И.Т. Получение и изучение свойств пленок на основе сшитых полиуретанов // Изв. высших учеб. заведений. Технол. легкой промышленности. – 1979. – № 3. – С. 37-42.
5. Горбатенко В.И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил, и гетерилизоциантов. К.: Наукова думка, 1987 – 444с.
6. Козлова Т.В., Летуновский М.П., Жарков В.В. Влияние химической сшивки на водородные связи в уретановых блок сополимерах // Высокомолекулярная химия. – 1983. – Т. 25, № 9. – С. 1929–1933.
7. Beck R.A., Truss R.W. Effect of chemical structure on the wear behavior of polyurethane-urea elastomers //Wear 218(2):145-152-July 1998 – Р. 145-152.
8. Григорьев Г.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Часть 1: Учебное пособие – М.: Высшая школа, 1977. – 248 с.
9. Южелевский Ю.А., Соколов С.В. Эластичные материалы для эндопротезирования // Хим. промышленность. – 1987. – № 12. –С. 14-27.
10. Ковалева И.А., Морозова Н.И., Зубов П.И. Влияние структурообразования в растворах полиуретана на свойства пленок // Высокомолекулярная химия. – 1986. – Т. 28, № 4. – С. 753-757.
11. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация, М.: Наука, 1972, 696 с.
12. Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Yagodskii Ya.S. Direct polycondensation in ionic liquids // European Polymer J. – 2004. – Vol. 40, N 9. – Р. 2065–2075. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.010>
13. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений / М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – С.55.

Стаття надійшла до редакції 05.10.2016

**С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова**  
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
Харьковское шоссе 48, Киев, 02160, ihvsnas@i.com.ua

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИЗОЦИАНУРАТНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В МАКРОЦЕПИ. ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

На основе полиоксипропиленгликоля, ТДИ, изоцианурата *ТИТГМИ* (2,4,6-триизоцианат (трисгексаметилен)изоцианурата) и удлинителя цепи – дигидразида адипиновой кислоты (ДАК) при разном мольном соотношении ТДИ и изоцианурата синтезированы новые полимерные материалы разветвленной структуры. Исследованы физико-механические свойства полученных материалов в зависимости от соотношения изоциануратных составляющих. Установлено, что введение в структуру полиуретановой (ПУ) матрицы изоциануратных гетероциклических фрагментов приводит к увеличению прочности при разрыве и уменьшению относительного удлинения при разрыве. Изучено влияние изоцианурата на физико-механические свойства полученных новых ПУ материалов и установлена зависимость от соотношения исходных компонентов.

**Ключевые слова:** полиуретаны (ПУ), дигидразид адипиновой кислоты (ДАК), полимерные материалы, изоцианураты, имплантанты.



S. A. Lukashovich, R. A. Rozhnova, N. A. Galatenko, G. A. Kozlova

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
Kharkivske highway 48, Kyiv, 02160, ihvsnas@i.com.ua

## DEVELOPMENT OF METHOD FOR THE SYNTHESIS OF POLYURETHANES BRANCHED STRUCTURE CONTAINING ISOCYANURATE FRAGMENTS IN MACROCHAINS. STUDY THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES

Based polyoxypropylene glycol, TDI, isocyanurate HDT-90 and a chain extender – adipic acid dihydrazide (ADH) at different molar ratio of isocyanurate of TDI and polymeric materials synthesized new branched structure. The physico and mechanical properties of the material depending on the ratio of the isocyanate components. The introduction into the structure of polyurethane (PU) isocyanurate heterocyclic moieties of the matrix increases the tensile strength and decrease in elongation at break. The effect of the isocyanurate in the physical and mechanical properties of the new PU material, the dependence on the ratio of the starting components.

**Keywords:** polyurethanes (PU), adipic acid dihydrazide (ADH), polymer materials, isocyanurates, implants.

### REFERENCE

1. Malanchuk V.A., Astapenko E.A., Galatenko N.A., Rozhnova R.A. *Results of the study of physical and mechanical properties of the biodegradable polymer used in reconstructive surgery of the bones of the maxillofacial region*. Visnik problem biologii i medicini, 2013, vol. 2, no 100, pp. 304-308.
2. Gorbunova N.A., Galatenko N.A., Rozhnova R.A., Kuksin A.N. *New nanostructured bioactive composite materials for medical purposes*. Mejdunarodnaja nauchno-tehnicheskaja konferentsija "Polimernye kompozity i tribologiya", 22-25 iyun. 2009, Belarus', Gornel', 2009, pp. 62.
3. Resiak I., Rokicki G. *Modyfikowane poliuretany do zastosowań medycznych* Polimery. 2000, no 9, pp. 592–602.
4. Zhigockiy A.G., Danilova G.P., Shkaranda I.T. *Preparation and study of the properties of films based on crosslinked polyethylenes*. Izv. vysshih ucheb. zavedeniy. Tehnol. legkoy promyshlennosti. 1979, no 3, pp. 37-42.
5. Gorbatenko V.I. *Izocianaty. Metody sinteza i fiziko-himicheskie svoystva alkil-, aril, i geterilizocianatov*. [Isocyanates. Methods of synthesis and physico-chemical properties of alkyl, aryl, and heteroisocyanates] Kiev, Naukova dumka, 1987, 444 p.
6. Kozlova T.B., Letunovskiy M.P., Jarkov B.B. *Influence of chemical cross-linking to the hydrogen bonds in the urethane block copolymers* Vysokomol. soed. A. 1983, vol. 25, no 9, pp. 1929-1933.
7. Beck R. A., Truss R.W. *Effect of chemical structure on the wear behavior of polyurethane-urea elastomers* Wear, 1998, vol. 218, no 2, pp. 145152.
8. Grigorev G.P., Fedotova O.Y., Grigor'ev G.P., Fedotova O.YA. *Laboratory workshop on plastics technology. Part 1: Textbook* – Moscow.: Vysshaya shkola, 1977, 248 p.
9. Yuzhelevskiy Yu. A., Sokolov S.V. *Elastic materials for replacement*. Himicheskaja promyshlennost'. 1987, no 12, pp. 14-27.
10. Kovaleva I.A., Morozova N.I., Zubov P.I. *Influence of structure formation in the polyurethane solution on the properties of films* Vysokomolekuliarnye. soedineniya. A. 1986, vol. 28, no 4, pp. 753-757.
11. Korshak V.V., Vinogradova S.V. *Neravnovesnaya polikondensaciya* [Non-equilibrium polycondensation] Moscow, Nauka, 1972, 696 p.
12. Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Vygodskii Ya. S. *Direct polycondensation in ionic liquids*. European Polymer J., 2004, vol. 40, no 9, pp. 2065–2075. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.010>
13. Prech E., Byulmann F., Affolter K. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy* [Determining the structure of organic compounds] Moscow.: Mir; BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006, 55 p.