ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XV 1973 № 10

УДК 541.64:542.953.4

БЛОК-ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЗИНОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ И КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

Е. Т. Панкратова, Б. И. Тихомиров, А. Ф. Шелих

Определены условия синтеза из диацетила и гидразина полиазиновых блоков с концевыми гидразиновыми группами. Разработаны условия получения растворимых блок-полимеров на основе полиазинового блока из диацетила и гидразина и 1,6-гексаметилендиизоцианата. Показано, что активность концевых групп в полиазиновых блоках в реакции с диизоцианатом зависит от структуры применяемого блока. При наличии алифатических заместителей в цепи сопряжения реакция сочетания с измеримой скоростью идет при температуре не ниже 90°. Замена алифатических заместителей на ароматические приводит к резкому снижению активности концевых групп, что не позволяет осуществлять эффективное сочетание таких полиазиновых блоков диизоцианатом.

За последнее время методами полимеризации или поликонденсации синтезировано значительное число полимеров с системой сопряжения, обладающих комплексом ценных свойств, таких как повышенная термостойкость, каталитическая активность, полупроводниковые свойства [1]. Однако эти полимеры характеризуются значительной жесткостью цепей, как правило, плохой растворимостью и сравнительно невысоким молекулярным весом, что ухудшает их физико-механические свойства и снижает возможность их использования. Получение блок-полимеров * на их основе предложено нами как возможный подход к решению данной задачи [2]. Сначала поликонденсацией при избытке одного из реагентов получают растворимые блоки, содержащие на концах функциональные группы избыточного компонента. Далее осуществляется реакция сочетания блоков между собой с помощью бифункциональных сшивающих агентов.

В данной работе мы применили указанный подход к полиазинам, учитывая, что еще в [5] отмечалась трудность получения растворимых высокополимеров из диацетила и гидразина **.

Ранее нами были изучены условия синтеза полиазиновых блоков из бензила и гидразина [7]. Сложность их получения, по-видимому, объясняется тем, что даже при наиболее благоприятном расположении фенильных ядер по отношению к основной цепи, в полимере линейной структуры возникают стерические напряжения. Мы предположили, что реакция образования полиазиновых блоков из гидразина и дикарбонильного соединения с небольшим по объему заместителем в α-положении к карбонильной группе не будет стерически затруднена. В связи с этим в качестве ди-

* О получении блок-сополимеров при полимеризации винильных мономеров, инициированной ароматическими *бис*-диазосоединениями, сообщается в работах [3, 4].

** Возможный путь получения полиазинов повышенного молекулярного веса рассмотрен в [6].

карбонильной компоненты был взят диацетил. Данная работа посвящена изучению условий получения блоков из диацетила и гидразина и некоторым особенностям сочетания между собой как этих, так и ранее описанных блоков из гидразина и бензила.

Экспериментальная часть

Диацетил марки ч. перегоняли в токе аргона, отбирали фракцию с т. кип. 87,5—88,5° и n_D^{18} 1,3940 (лит. данные n_D^{18} 1,3939 [8]).

Гидразин безводный характеризовали по n_D^{35} 1,4646 (лит. данные n_D^{35} 1,4644 [9]).

1,6-Гексаметилендиизоцианат (1,6-ГМДЦ) перегоняли в вакууме и отбирали фракцию с n_D^{25} 1,4508 (лит. данные n_D^{25} 1,4516 [10]).

Триэтиламин перегоняли в вакууме и отбирали фракцию с n_D^{20} 1,4002 (лит. данные n_D^{20} 1,4003 [11]). Молекулярный вес блоков определяли на приборе Perkin — Elmer M-115. Вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде в *м*-крезоле при 20±0,1°. Остальные методы анализа аналогичны описанным ранее [7].

Синтез полиазиновых блоков из бензила и гидразина проводили по [7]; из диацетила и гидразина — в абсолютном этаноле при суммарной концентрации реагентов 10%. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом аргона, помещали рассчитанное количество диацетила и растворителя, затем приливали гидразин; раствор сразу обесцвечивался. Через 15 мин. после смешения реагентов реакционную смесь нагревали до температуры кипения спирта, при этом раствор окрашивался в желтый цвет. Через 3 часа прекращали нагрев и охлаждали колбу. При комнатной температуре из раствора выпадал осадок желтого цвета, который отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Сочетание полиазиновых блоков из диацетила и гидразина 1,6-ГМДЦ проводили следующим образом. В атмосфере инертного газа в колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 35 *мл* сухого нитробензола и 0,5 *г* полиазинового блока. Систему термостатировали и медленно прикапывали рассчитанное количество 1,6-ГМДЦ (соотношение полиазин : 1,6-ГМДЦ=1 : 1) в 5 *мл* нитробензола. После окончания реакции продукт выделяли добавлением гексана, очищали от исходных продуктов экстракцией этанолом, сушили в вакууме до постоянного веса.

Сочетание полиазиновых блоков из бензила и гидразина 1,6-ГМДЦ проводили в ампулах, предварительно оттренированных и заполненных аргоном. В ампулу загружали 0,5 *г* полиазина, 40 *мл* сухого нитробензола и рассчитанное количество 1,6-ГМДЦ, затем охлаждали до —78° и запаивали. Ампулу при заданной температуре выдерживали определенное время. Продукт выделяли добавлением гептана, очищали от исходных веществ экстракцией толуолом, оценивали элементный состав.

Таблица 1

Условия синтеза и гидразинолиза полиазиновых блоков из диацетила и гидразина и некоторые характеристики полученных продуктов

Продукт, №	Обозначение продукта *	Мольное отношение диацетил : : гидразин-гидрат	Суммарная концентрация веществ, %	Время реакции, часы	Выход, %	*M*
1	ДГБ-ДГ-2	3:4	5	3	32	195
2	ДГБ-ДГ-2	3:4	8	3	54	192
3	ДГБ-ДГ-2	3:4	10	3	56	170
4	ДГБ-ДГ-2	3:4	13	3	64	181
5	ДГБ-ДГ-2	3:4	15	3	66	165
6	ДГБ-ДГ-2	3:4	13	1	62	190
7	ДГБ-ДГ-2	3:4	13	6	68	203
8	ДГБ-ДГ-2	3:4	13	9	69	188
9	ДГБ-ДГ-2	3:4	13	12	69	202
10	ДГБ-ДГ-3	3:4**	10	3	76	240
11	ДГБ-ДГ-4	4:5**	10	3	70	606
12	ПГ-1	—	—	0,5	100	110
13	ПГ-2	—	—	0,5	100	98

* Температура реакции при получении продуктов 1—10 — 78°, продуктов 12, 13 — 100°; т. пл. продуктов 1—10 — 131—138° (с разложением); т. пл. продукта 12 — 158,0° и продукта 13 — 158,0°.

** Безводный гидразин.

Результаты и их обсуждение

Синтез полиазиновых блоков с концевыми гидразиновыми группами из диацетила и гидразина. Вследствие неплавкости полиазинов из диацетила и гидразина синтез блоков вели в кипящем растворе абсолютного этанола при мольном отношении диацетил : гидразингидрат = 3 : 4. Выделен продукт ДГБ-ДГ-2 (табл. 1). В ИК-спектре (рис. 1) полученного продукта содержатся следующие характеристические полосы поглощения: 3350, 3200 $см^{-1}$ — валентные колебания первичной гидразиновой группы [12]; 3010, 2930, 1435, 1370 $см^{-1}$ — валентные и деформационные колебания CH_3-групп; 1585 $см^{-1}$ — валентные колебания связи C=N [13]. В ИК-

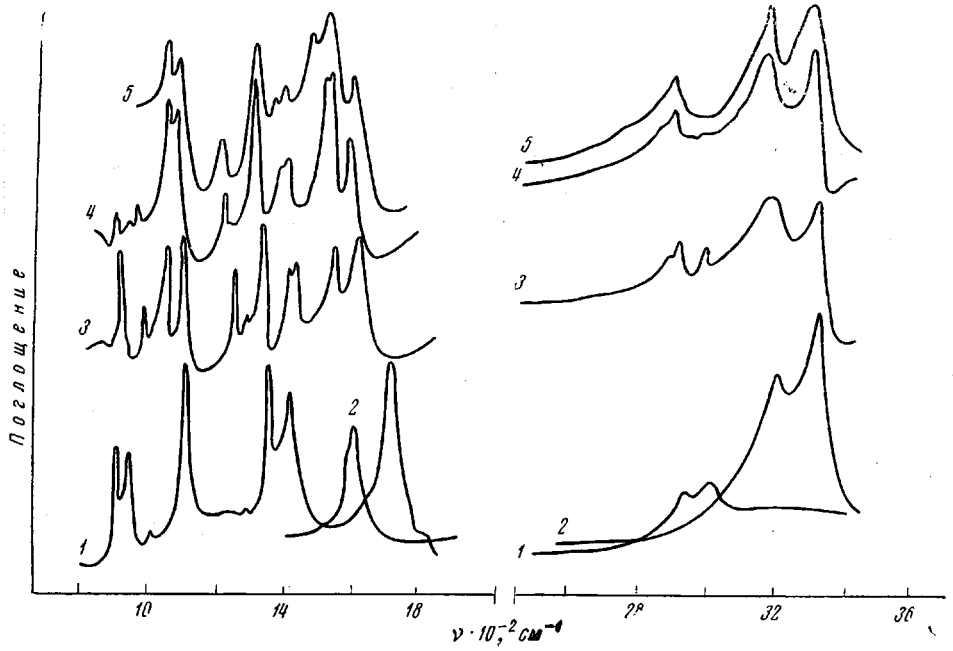


Рис. 1. ИК-спектры полиазиновых блоков на основе диацетила и гидразина и продуктов гидразинолиза:

1 — диацетил, 2 — гидразин, 3 — ДГБ-ДГ-2, 4 — ДГБ-ДГ-3 и 5 — ПГ-1

спектре ДГБ-ДГ-2 отсутствует поглощение в области 1700 $см^{-1}$ (группа C=O), что дает основание считать, что полученный продукт содержит на обоих концах гидразиновые группы. Сопоставление элементного состава и молекулярного веса с рассчитанными величинами указывает, что продукт соответствует кетазину брутто-формулы $C_4H_{10}N_4$—$C_8H_{16}N_6$. Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза полиазиновых блоков с концевыми гидразиновыми группами.

Увеличение концентрации реагентов выше 10% не приводит к повышению выхода, достигаемого за 3 часа (табл. 1); при концентрации 15% наблюдается выпадение олигомера из раствора, что указывает на ограниченную растворимость блоков в этаноле даже при повышенной температуре. Процесс конденсации протекает с большой скоростью, в основном, он заканчивается за время не более 1 часа, в интервале 2—6 час. с момента начала реакции возрастание выхода ДГБ-ДГ-2 незначительно (табл. 1). Все полученные продукты имеют молекулярный вес 170—210. Теоретически рассчитанный молекулярный вес для мольного соотношения реагентов 3 : 4 и конверсии 100% составляет 606. (Для ДГБ-ДГ-4 — расчет дает 770; для ПГ-1 $M = 114$.) Наблюдаемое различие, по-видимому, объясняется до-

стижением равновесия при неполном превращении. Так как использование гидразингидрата приводит к накапливанию в системе количества воды в два раза большего, чем в случае реакции с безводным гидразином, можно было предположить, что в случае безводного гидразина равновесие будет достигаться при более высоких степенях превращения. Действительно, замена гидразингидрата безводным гидразином привела к образованию с выходом 76% продукта ДГБ-ДГ-3, имеющего молекулярный вес 240 (табл. 1). Увеличение мольного соотношения диацетил — гидразин до 4 : 5 привело к получению лишь ограниченно растворимого продукта ДГБ-ДГ-4.

Согласно элементному составу молекулярный вес ДГБ-ДГ-4 равен 606 (табл. 1). Из полученного результата следует, что предполагая в дальнейшем осуществление сочетания блоков в растворе, необходимо ограничиваться блоками меньшего молекулярного веса. ИК-спектры ДГБ-ДГ-3, ДГБ-ДГ-4 идентичны спектру ДГБ-ДГ-2 и соответствуют структуре по-

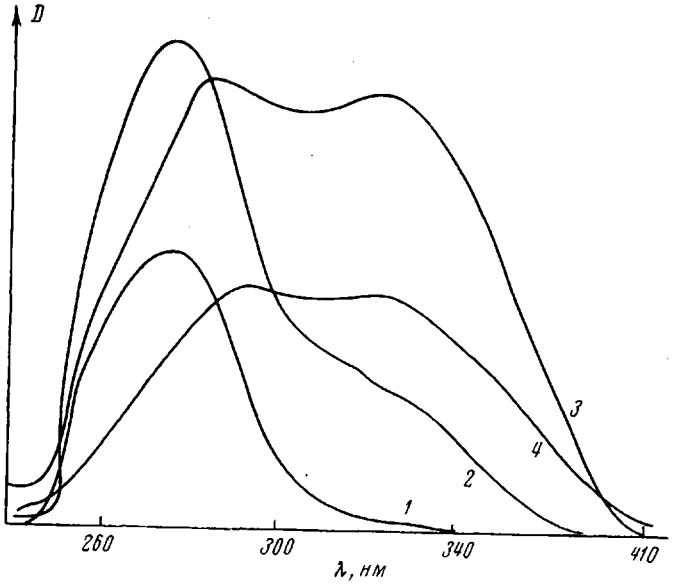


Рис. 2. УФ-спектры полиазиновых блоков на основе диацетила и гидразина с концевыми гидразиновыми группами:
1 — ПГ-1, 2 — ДГБ-ДГ-2, 3 — ДГБ-ДГ-3 и 4 — ДГБ-ДГ-4

лиазинового блока с концевыми гидразиновыми группами. Химическим путем строение блоков подтверждено гидразинолизом. При действии избытка гидразингидрата блоки с молекулярными весами 170—240 деструктируются полностью в течение получаса. ИК-спектры продуктов гидразинолиза ПГ-1 и ПГ-2 идентичны спектрам исходных блоков (рис. 1), элементный состав, температура плавления и молекулярный вес соответствуют литературным данным для дигидразона диацетила [14] (табл. 1).

В УФ-спектрах (рис. 2) блоков с концевыми гидразиновыми группами имеется максимум поглощения связями C=N [7] в области 277 *нм*, который незначительно смещается в более длинноволновую область с увеличением молекулярного веса от 120 до 660. Интересно отметить, что у блоков с молекулярным весом 155 и выше появляется второй максимум в области 320 *нм*, что может быть связано либо с полидисперсностью олигомеров, либо с увеличением электронной неоднородности системы с ростом цепи сопряжения. Следующая часть работы посвящена сочетанию растворимых полиазиновых блоков с концевыми гидразиновыми группами 1,6-ГМДЦ. Мы полагали, что полиметиленовая цепочка позволит реализовать более или менее гибкую связь между блоками в цепи, что могло бы привести к получению растворимых высокомолекулярных полиазинполи-

мочевин, содержащих участки сопряжения. Как показал эксперимент, реакция сочетания протекает различно в зависимости от строения блока, поэтому целесообразнее сочетание полиазиновых блоков на основе диацетила и на основе бензила рассмотреть раздельно.

Сочетание полиазиновых блоков на основе гидразина и диацетила. Известно, что в большинстве случаев при синтезе полимеров с системой сопряжения методами полимеризации или поликонденсации не удается достичь молекулярного веса, превышающего нескольких тысяч. Одной из причин, по-видимому, является снижение активности концевых групп с ростом длины сопряженной цепи. В связи с этим, приступая к изучению сочетания полиазиновых блоков 1,6-ГМДЦ, мы исследовали реакцию как в присутствии катализаторов (триэтиламин, триэтилендиамин), так и без них. Из рис. 3 видно, что реакция во всех случаях идет с измеримой скоростью при достаточно высоких температурах, и, кроме того, скорость ре-

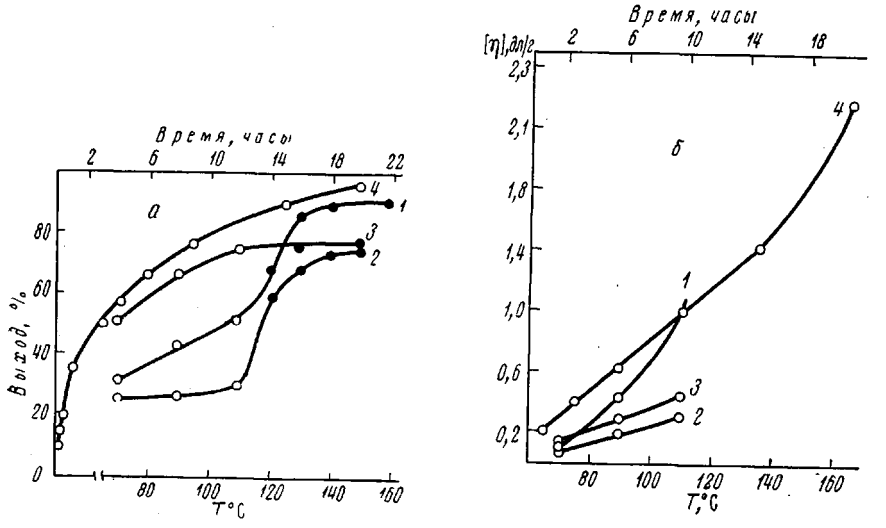
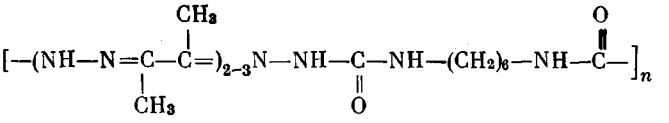


Рис. 3. Зависимость выхода (*а*) и [η] (*б*) блок-полимеров от температуры (*1—3*) и времени реакции при 90° (*4*) в отсутствие катализатора (*1*) и в присутствии триэтиламина (*2*) и триэтилендиамина (*3*). Темные точки соответствуют образованию частично растворимого продукта

акции возрастает с повышением температуры. Зависимость выхода блок-полимера от температуры для некаталитической реакции и реакции в присутствии триэтиламина (рис. 3, *а*, кривые *1*, *2*) имеют одинаковый характер, что свидетельствует о том, что триэтиламин не оказывает ускоряющего влияния. Более того, в присутствии триэтиламина сочетание протекает менее эффективно. Триэтилендиамин катализирует реакцию в области более низких температур. Скорость каталитической реакции (рис. 3, *а*, кривая *1*) резко возрастает в области температур 110—130° и затем уже практически не зависит от температуры, при этом конверсия достигает 90%. Вязкость блок-полимеров (рис. 3, *б*, кривые *1—3*) растет с увеличением выхода как для каталитической, так и для некаталитической реакций. Растворимый блок-полимер с наибольшей вязкостью (0,99 *дл/г*) получен при 110° и продолжительности реакции 3 часа. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию лишь частично растворимых продуктов, что, вероятно, связано с протеканием вторичных реакций и образованием разветвленных, а затем и сшитых блок-полимеров. Характерно, что вязкости блок-полимеров, полученных при 90—110° без катализаторов, значительно выше, чем при сочетании в присутствии катализаторов, а растворимость последних сильно ухудшается, что позволяет высказать предположение об ускорении третичными аминами вторичных реакций, приводящих к образованию разветвленных и сшитых блок-полимеров.

Анализ кривых зависимости выхода блок-полимера от температуры для каталитических реакций (рис. 3, *а*, кривые *2*, *3*) показывает, что при температурах выше 110° выход остается практически постоянным (~75%), что свидетельствует об исчерпании в системе одного из реагирующих веществ, по-видимому, диизоцианата. В случае некаталитической реакции выход продолжает расти с повышением температуры, причем достигается практически полная конверсия. При температурах выше 110° во всех случаях образуются лишь частично растворимые блок-полимеры. Из работ по синтезу полиуретанов известно, что для получения линейных полимеров целесообразно проводить реакции с диизоцианатами при более низких температурах, чтобы подавить или исключить тримеризацию изоцианатов и образование биуретов. Для определения оптимальных по выходу и характеристической вязкости условий синтеза блок-полимеров, температуру реакции снижали до 90° и изучали зависимость выхода от времени реакции. Из рис. 3, *а*, кривая *4* видно, что при 90° реакция протекает сравнительно медленно, но за 20 час. достигается полная конверсия. При этом образуется растворимый блок-полимер с $[\eta]=2{,}18$ *дл/г* (рис. 3, *б*, кривая *4*). Элементный состав для звена блок-полимера хорошо согласуется с рассчитанным для состава



Найдено, %: C 53,24; H 7,75; N 30,82; O 8,18 (по разности). Вычислено, %: C 53,28; H 7,65; N 31,08; O 7,99.

В ИК-спектре блок-полимера появляется новая полоса при 1710 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний группы C=O, что согласуется с вовлечением гидразиновой группы в реакцию с изоцианатной группой; полоса при 1530 $см^{-1}$ может быть отнесена [15] к колебаниям NH-групп фрагмента —NH—C(=O)—NH—; поглощение в области 3200, 3300 $см^{-1}$ относится к поглощению групп —NH—, возмущенных водородной связью [16], полоса при 3400 $см^{-1}$ может быть отнесена к поглощению свободными группами —NH— [16]. Дифрактограмма блок-полимера в интервале углов отражения 5—20° показывает, что образец аморфен, возможна лишь некоторая упорядоченность, соответствующая углам отражения 3—9°.

Сочетание полиазиновых блоков, полученных из бензила и гидразина. Для сочетания использовали олигомер, полученный по методике [7] при мольном соотношении бензил : гидразин = 1 : 2.

Найдено для олигомера, %: C 77,02; 77,53; H 5,36; 5,08; N 17,57; 17,42; молекулярный вес 642. Вычислено для олигомера с концевыми гидразиновыми группами $C_{42}H_{34}N_8$, %: C 77,54; H 5,23; N 17,23; молекулярный вес 650.

Спектроскопические характеристики олигомера описаны в [7].

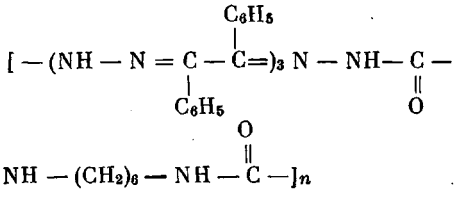
Так как в вышеописанных опытах по сочетанию лучшие результаты были получены без катализаторов, изучение влияния температуры и продолжительности реакции на ход процесса в данном случае было проведено без катализаторов. Зависимость выхода продукта реакции от температуры проходит через максимум (табл. 2) при 130°. Дальнейшее повышение температуры сопровождается резким падением выхода и почернением образца. При 130° реакция заканчивается в течение 3—5 час. Образующиеся продукты лишь частично растворимы в полярных растворителях. Элементный состав продуктов сочетания во всех случаях сильно отличается от рассчитанного для звена блок-полимера (табл. 2). Для подтверждения предположения о термодеструкции в ходе реакции, продукт, полученный за 1 час при 130°, был прогрет в запаянной ампуле в атмосфере

аргона в течение 60 час. При этом содержание углерода в прогретом образце уменьшилось на 17%. С очень незначительным выходом (~2—3%) из образца, полученного при 130°, выделен растворимый продукт (табл. 2), элементный состав которого соответствует рассчитанному для звена блок-полимера, а $[\eta]=0{,}18$ *дл/г*. В ИК-спектре (рис. 4) растворимого продукта имеются полосы поглощения: 690, 770 $см^{-1}$ — монозамещенное бензольное кольцо; 1450, 1500, 1580 $см^{-1}$ — скелетные колебания бензольного кольца; 1600 $см^{-1}$ — колебания сопряженных связей C=N; 1700 $см^{-1}$ — C=O группы; 2870, 2930 $см^{-1}$ — валентные колебания CH_2-групп; 1530 $см^{-1}$ — колебания NH-группы фрагмента $-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-$ [16], полосы поглощения при 3340, 3430 $см^{-1}$ могут быть отнесены как к поглощению первичной гидразиновой группы, так и к поглощению возмущенной водородной

Таблица 2

Сочетание полиазиновых блоков на основе бензила 1,6-ГМДЦ

Температура реакции, °C	Время реакции, часы	Выход, %	Найдено, %		
			C	H	N
90	30	4	55,88	6,75	16,98
110	30	17	51,88	7,44	17,28
130	30	33	47,29	7,50	20,07
150	30	28	45,62	7,86	21,34
170	30	24	—	—	—
190	30	14	—	—	—
130	1	19	55,58	6,57	17,24
130	3	30	52,06	6,59	19,06
130	5	34	51,22	6,45	20,07
130	11	35	51,08	6,68	20,03
130	20	33	50,38	6,95	20,39
130	40	33	47,03	7,15	20,38
130	50	32	45,62	7,20	21,34
130	60	—	38,35	5,76	21,34
130	—	2—3	73,15	5,98	17,23
Рассчитано для звена блок-сополимера			73,38	5,62	17,11



связью и свободной NH-группой соответственно. В ИК-спектрах нерастворимых продуктов резко увеличена интенсивность полос при 2870, 2930 $см^{-1}$ (CH_2-группы) по сравнению со спектром полиазинового блока, что указывает на низкое содержание полиазинового блока в нерастворимом продукте сочетания. Кроме того, при увеличении времени проведения реакции при 130° полоса поглощения карбонильной группой уширяется с одновременным смещением максимума поглощения на 50 $см^{-1}$ в более низкочастотную область, что может быть связано с наложением двух максимумов поглощения карбонильными группами, имеющими разное химическое окружение. Известно [16], что полоса поглощения группы C=O в биурете

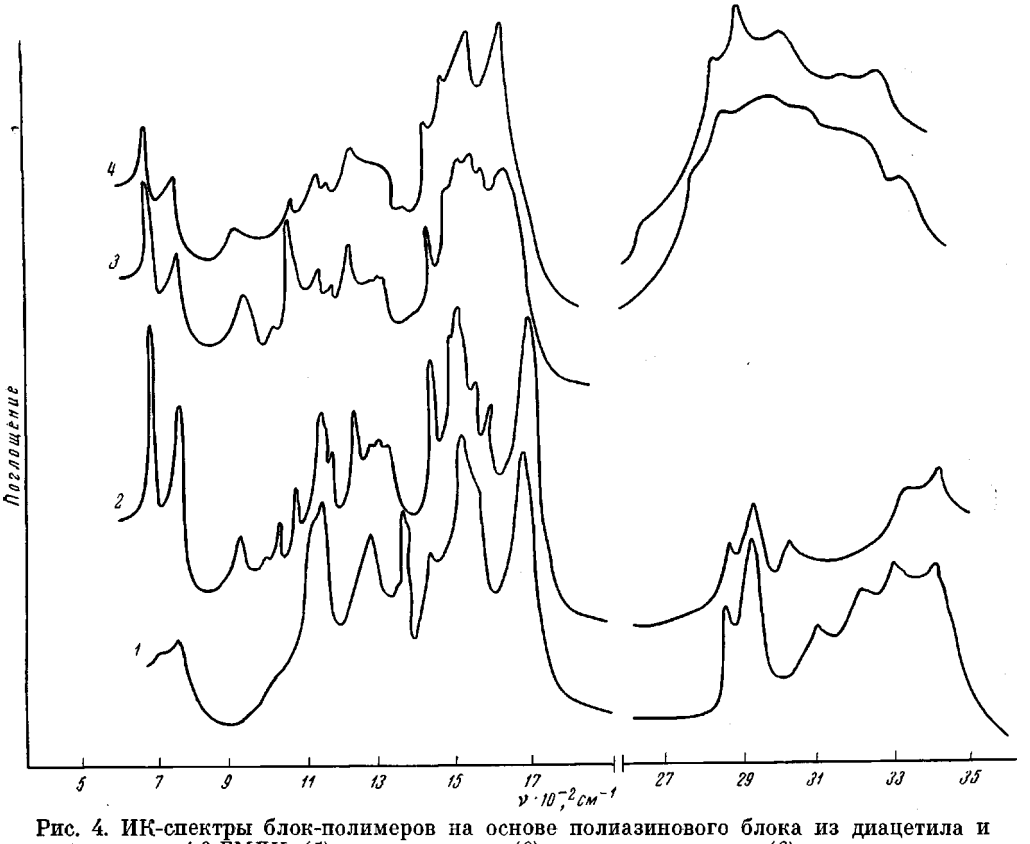


Рис. 4. ИК-спектры блок-полимеров на основе полиазинового блока из диацетила и гидразина и 1,6-ГМДЦ (*1*), растворимого (*2*) и нерастворимого (*3*) продуктов сочетания на основе полиазинового блока из бензила и гидразина и 1,6-ГМДЦ при 130°, времени реакции 1 (*2*, *3*) и 30 час. (*4*)

лежит в более низкочастотной области по сравнению с максимумом поглощения группы C=O в основной цепи. Необходимо отметить, что в ИК-спектрах нерастворимых продуктов, полученных при 130°, с увеличением времени реакции интенсивность полосы при 1530 $см^{-1}$ падает, усиливается полоса в области 1580 $см^{-1}$, которая может быть отнесена [16] к колебаниям NH-групп в биурете. Более подробно нерастворимые продукты не были исследованы из-за трудностей, связанных с отсутствием растворимости.

Таким образом, при сочетании 1,6-ГМДЦ полиазиновых блоков на основе бензила мы имеем дело со сложным процессом, что, по-видимому, прежде всего связано с очень низкой активностью концевых гидразиновых групп блока данной структуры. Более предпочтительным оказывается взаимодействие диизоцианата с «мочевинными» атомами водорода с образованием биуретовых связей, что приводит к быстрому расходованию диизоцианата. При этом резко сокращается выход и образуются сшитые нерастворимые продукты. Этим можно объяснить, что в ИК-спектрах нерастворимых продуктов, полученных при малой продолжительности реакции (1 час), еще сохраняется полоса при 1530 $см^{-1}$, соответствующая поглощению NH-группы в основной цепи, которая исчезает с увеличением времени реакции (30 час.), одновременно усиливаются полосы поглощения при 1580 и 1660 $см^{-1}$, которые относятся к поглощению группами —NH и C=O в биурете соответственно. Снижение температуры реакции до 90° не привело к положительным результатам, так как продукты, соответствующие составу блок-полимера, не образуются совсем.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
17 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
2. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Ю. Н. Поляков, О. К. Трошкова, Высокомолек. соед., **А11**, 2481, 1969.
3. Э. И. Бродская, Ю. К. Кряжев, М. И. Черкашин, Е. Ф. Шибанова, Высокомолек. соед., **А11**, 1699, 1969.
4. Ю. Г. Кряжев, А. А. Берлин, Е. Ф. Шибанова, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 477.
5. B. G. Zimmerman, H. L. Lochte, J. Amer. Chem. Soc., 58, 948, 1936.
6. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, **147**, 645, 1962.
7. Е. Т. Панкратова, Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., **А11**, 2586, 1971.
8. Краткий справочник по химии, Изд-во АН УССР, 1963, стр. 114.
9. Л. Олдрит, Б. Огг, Химия гидразина, Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 62.
10. Дж. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 429.
11. Справочник химика, т. 4, «Химия», 1965, стр. 825.
12. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, Изд-во технико-теорет. лит., 1951, стр. 377.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 16, 170, 314.
14. Th. Curtius, K. Thun, J. prakt. Chem., **44**, 175, 1891.
15. D. J. Lyman, Rev. Makromolek. Chem., **1**, 191, 1966.
16. Ю. С. Липатов, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 44.