

УДК 541.64:535.377

**ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ
ПОСЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО И УФ-ОБЛУЧЕНИЯ**

***В. Н. Коробейникова, В. П. Казаков, Р. С. Алеев,
Ю. Н. Чувилин***

Облучение полиуретанов (ПУ) рентгеновским и УФ-излучением дает различные кривые термoluminesценции (ТЛ). Разница в положении максимума зависит от состава ПУ и может достигать 60° . Предполагается, что УФ-свет ионизирует центры поглощения, в результате чего заселяются электронные ловушки, с другой стороны, он же вызывает их «отбеливание». Эти два процесса приводят к перераспределению интенсивности в максимумах ТЛ. Найдено, что сшивка полимера путем образования триизоциануратных связей смешает максимум ТЛ в сторону более высоких температур. Положение пика ТЛ на шкале температур коррелирует с известными в литературе температурными измерениями времен спин-решеточной релаксации и тангенса угла механических потерь, которые связаны с размораживанием подвижности групп CH_3 и CH_2 . Обращается внимание на то обстоятельство, что интенсивность фотoluminesценции ПУ начинает спадать при повышении температуры как раз там, где появляется подъем свечения пика ТЛ. Очевидно, температурное тушение фотoluminesценции ПУ также обусловлено растормаживанием движения групп CH_3 и CH_2 . Получены кинетические кривые затухания свечения после УФ-облучения при 77°K в пике ТЛ. Во всех случаях свечение подчиняется гиперболическому закону. Спектральная область свечения ТЛ полиуретанов, определенная с помощью набора светофильтров, совпадает с областью их фотoluminesценции.

В работах Бубена и Никольского было показано, что температуры максимумов радиотермолюминесценции (РТЛ) органических веществ совпадают с температурами растормаживания молекулярной подвижности и структурными переходами [1, 2]. Это обстоятельство позволило исследовать методом РТЛ структурные переходы большого класса полимеров [3–5].

В данной работе описаны результаты, полученные при исследовании термолюминесценции (ТЛ) полиуретанов (ПУ). В ПУ сшивка полимерных цепей может быть осуществлена как путем тримеризации определенного избытка изоцианатных групп в результате образования триизоциануратных связей, так и путем использования в синтезе многоосновных полиолов, что позволяет создавать также и поперечные уретановые связи. В работе сделана попытка выяснения влияния этих двух видов сшивок полимерных цепей, а также состава ПУ на растормаживание молекулярной подвижности при низких температурах и, следовательно, на форму кривых ТЛ. Мы попытались также сопоставить максимумы ТЛ с растормаживанием молекулярной подвижности ПУ при повышении температуры, регистрируемой другими независимыми методами. Результаты изучения молекулярной подвижности в полимере использованы для выяснения ее роли в безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул, т. е. в температурном тушении.

В данной работе основная часть результатов получена при использовании УФ-облучения, которое, как оказалось, является достаточно эффективным для получения яркой ТЛ полиуретанов.

Экспериментальная часть

Пластинку ПУ, вырезанную в виде кружка диаметром 8–10 и толщиной 1 мм, помещали в тонкий латунный посеребренный стаканчик, который вставляли в медный цилиндр. Вместе с намотанной на внешнюю поверхность спиралью этот цилиндр служил печью, в которой осуществляли линейный со временем подъем температуры. Печь помещали в сосуд Дьюара, который крепили внутри металлического цилиндра, являющегося внешним светоизолирующим корпусом нагревательного блока. Жесткое фиксирование печи относительно корпуса осуществляли с помощью тонких нейзильберовых пластин.

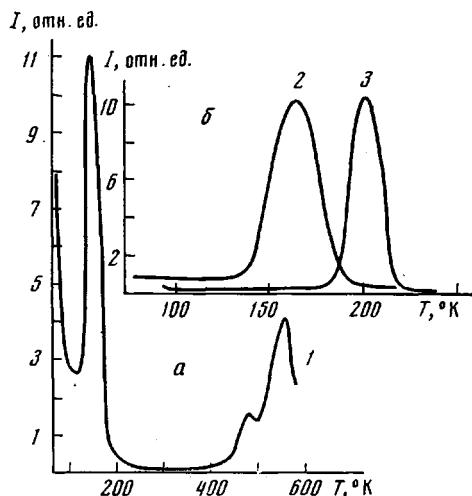


Рис. 1. Кривые ТЛ после УФ- (а) и рентгеновского облучения ($T=77^{\circ}\text{K}$, доза $8 \cdot 10^{17} \text{ эв/г}$) (б) ПУ, синтезированных на основе:

1 — ПОПГ и ТДИ в присутствии катализитических количеств ЭД-5, Давсо (при 3,3% ТИЦ); 2 — КМ, ПОПГ, ТДИ, Давсо (NCO : OH = 1 : 1) и 3 — КМ, ТДИ, Давсо (ДСО : OH = 1 : 1)

[7]. В некоторых случаях в качестве дополнительного структурирующего агента использовали тризоцианурат (ТИЦ), образующийся в результате тримеризации определенного избытка изоцианатных групп (NCO : OH > 1) в присутствии катализитической системы эпоксидная смола (ЭД-5) — сокаталитатор, и 1,4-диазабицикло-(2,2,2)-октан (Давсо). Толуилендиизоцианат (смесь изомеров 2,4 и 2,6 в соотношении 65 : 35) (ТДИ) очищали многократной перегонкой в вакууме в токе инертного газа (т. кип. $\sim 106 - 107^{\circ}/5$ тор). Полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) имел средний молекулярный вес 2000, кислотное число 0,05 мг KOH/1 г ПОПГ, pH 5,17, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,00$; % OH = 1,57. Кастроровое масло (КМ) = 4,7% OH, pH 6,1, кислотное число 0,043 мг KOH/1 г КМ, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,00$.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ПУ и их компонент снимали при $90 - 300^{\circ}\text{K}$ на спектрофотометре СФ-4. Свет люминесценции регистрировали фотоумножителем ФЭУ-46, ток которого записывали на потенциометре ЭППВ-60. Люминесценцию возбуждали ртутной линией 313 нм, выделяемой монохроматором ДМР-4 из спектра ртутной лампы ДРШ-250 (осветитель ОСЛ-1). Образец ПУ помещали в кварцевый Дьюар, через который пропускали ток азота нужной температуры.

При снятии кинетических кривых быстрой компоненты затухания ПУ облучали светом ртутной лампы ДРШ-250 через УФ-светофильтр УФС-6. Время облучения — 5 мин.

Схема регистрации аналогична описанной выше. В момент перекрывания возбуждающего потока чувствительность регистрирующей схемы увеличивали в 10 раз. Кинетику медленной компоненты изотермической люминесценции записывали на термолюминесцентной установке после облучения образца в течение 15 мин. при 77°K светом ртутной лампы ПРК-4, спустя 1,5 мин. после прекращения облучения.

Установка для измерения времени жизни рекомбинационного процесса в ПУ методом импульсного фотолиза включала осветитель на двух лампах ИПФ-2000, через которые производился разряд конденсаторов емкостью 300 мкФ при напряжении 2,5 кВ. ПУ, подготовленный в виде цилиндра с гладкими торцевыми поверхностями и матовой цилиндрической поверхностью, помещали между лампами в кварцевой трубке. Свет ламп фокусировали на ПУ двумя эллиптическими отражателями, в фокусах которых находились лампы. Для предотвращения нагревания образца освещали через водяной тепловой фильтр. В качестве индикаторного луча, светопоглощение которого измеряли в ПУ, использовали пропускаемый через торцы ПУ вдоль оси ци-

фикации света с помощью тонких нейзильберовых пластин. Облучение УФ-светом ртутной лампы ПРК-4 проводили через полированный цилиндрический кварцевый световод, закрепленный за один из концов в крышке корпуса нагревательного блока, второй конец световода вводили внутрь печи и устанавливали на расстоянии 3–4 мм от образца ПУ. Приемником света служил охлаждаемый твердой углекислотой фотоумножитель ФЭУ-64. После облучения УФ-светом нагревательный блок с образцом ПУ передвигали по оптической скамье до совмещения световода с фотокатодом ФЭУ. Рентгеновское облучение образца производили на рентгеновской установке УРС-55 (антикатод из молибдена). Время между окончанием облучения и началом записи кривых ТЛ составляло 1,5–2 мин. при УФ-облучении и 10 мин. — при рентгеновском. Схема регулирования нагрева, аналогичная описанной в работе [6], позволяла производить остановку температуры в любой точке. Скорость линейного нагрева составляла 0,5 град/сек.

Синтез ПУ проводили в массе в токе инертного газа, при эквимольном соотношении исходных реагентов; отверждение композиций проводили в пластинчатых металлических формах. Контроль процесса отверждения осуществляли по ИК-спектрам

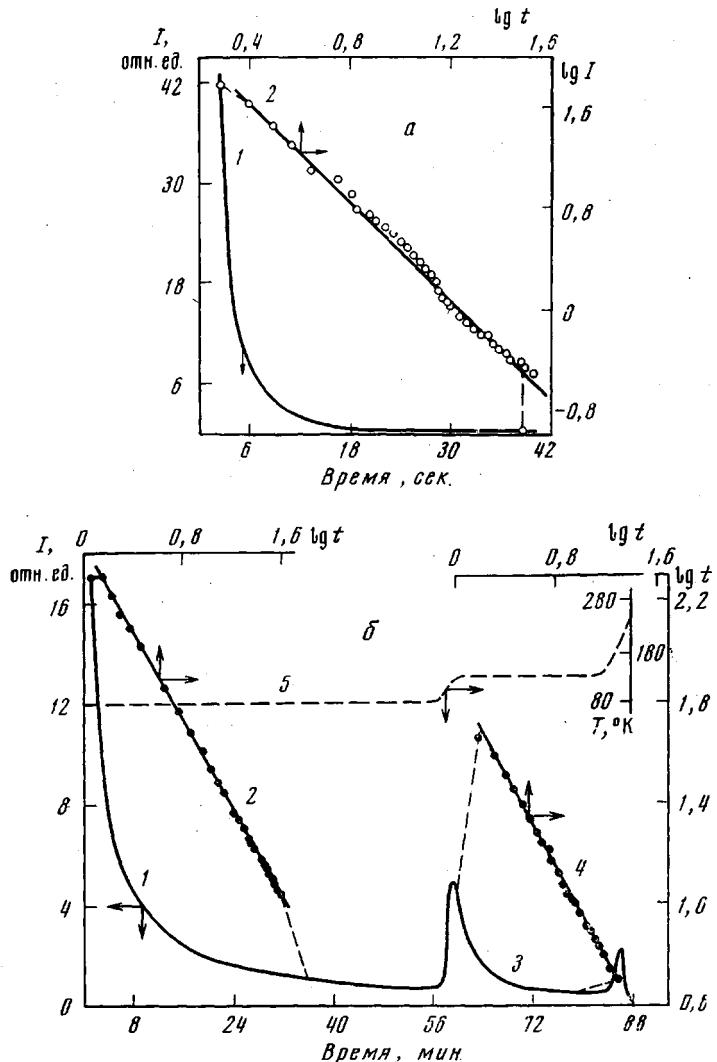


Рис. 2. Кинетика фосфоресценции (а) и кривые затухания свечения после УФ-облучения (б) ПУ на основе КМ, ТДИ, Давсо, ЭД-5 (10% ТИЦ):

а: 1 — кривая затухания, 2 — ее линейная аноморфоза в координатах $\lg I$ — $\lg t$; б: 1 — участок преддильтермического изотермического свечения при 77°K ; 2 — аноморфоза участка преддильтермического свечения в координатах $\lg I$ — $\lg t$; 3 — кривая затухания при остановке температуры в пике ТЛ при 133°K ; 4 — кривая 3 в координатах $\lg I$ — $\lg t$; 5 — кривая изменения температуры во время опыта

линдра сфокусированный луч гелий-неонового лазера ($\lambda=632,8 \text{ нм}$). Для отделения от импульсов подсветки индикаторный луч выделяли диафрагмами и монохроматором УМ-2, входная щель которого находилась на расстоянии нескольких метров от осветителя так, что регистрирующая система (с фотоумножителем ФЭУ-14 и осциллографом С1-13) полностью освобождалась от импульса подсветки.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что для ПУ характерен один низкотемпературный пик, положение и форма которого зависят от состава ПУ, вида облучения и времени выдерживания образца после облучения до начала подъема температуры. Пик ТЛ, как правило, заканчивается при $T < 250^{\circ}\text{K}$. В интервале температур $250\text{--}400^{\circ}\text{K}$ свечение не наблюдается. При дальнейшем подъеме температуры свечение возникает вновь. Кривая интенсивности

имеет здесь форму одного — двух плохо воспроизводимых по форме и положению пиков. Это высокотемпературное свечение наблюдалось независимо от того, был или не был предварительно облучен ПУ. После нагревания до этой области температур происходит потемнение пластины ПУ и ее механическая деформация. По-видимому, это свечение связано с окисле-

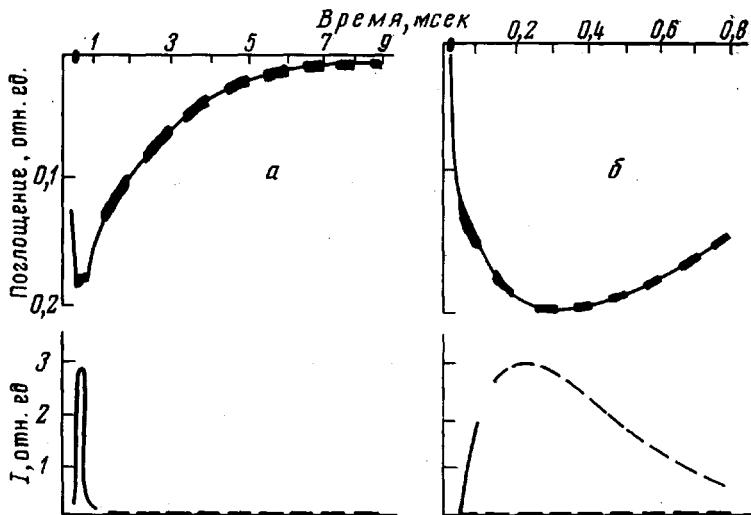


Рис. 3. Изменение светопропускания ПУ на основе КМ, ТДИ, Давсо (10% ТИЦ) при импульсном освещении:

а — полная кривая; *б* — ее начальный участок (масштаб времени растянут в 10 раз). Нижние кривые — форма импульса освещения

нием ПУ кислородом воздуха и его термической деструкцией. Мы не исследовали подробно высокотемпературное свечение и снятие кривых ТЛ заканчивали при 273° К.

Облучение ПУ рентгеновским и УФ-излучением имеет результатом, как правило, различные кривые ТЛ. Для некоторых ПУ разница в положении максимумов ТЛ достигает 60°. Следует отметить, что различный результат действия рентгеновского и УФ-облучения характерен не только для полимеров, но наблюдался и при исследовании кварца [8], ионных неактивированных и активированных кристаллов (NaCl [9], CaF_2 [10]). Разница связана, по-видимому, с двумя обстоятельствами: УФ-свет, с одной стороны, ионизирует центры поглощения, в результате чего заселяются электронные ловушки, расположенные в некоторых углеводородах на расстояниях до 300 Å от «материнского» иона [11]. С другой стороны, он же вызывает опустошение некоторых из этих ловушек, производя так называемое «отбеливание» [12—14]. Причем известно, что люминесценция веществ, облученных ионизирующим излучением при 77° К, под действием видимого света при этой же температуре (радиофотолюминесценция) не прекращается сразу после выключения источника света, что свидетельствует о многократном захвате электронов [12]. Эти процессы приводят к перераспределению интенсивности максимумов ТЛ. Такое перераспределение интенсивности в максимумах ТЛ без изменения их положения на температурной шкале наблюдалось при последовательном облучении сначала рентгеновским, а затем УФ-излучением поли-3-метилбутина-1 [15]. Яркость ТЛ ПУ не возрастает при увеличении времени облучения УФ-светом выше 10—15 мин. Очевидно, по прошествии этого времени скорости первичной ионизации и «отбеливания» центров электронного захвата сравниваются. После прекращения облучения ПУ при 77° К УФ-светом наблюдается изотермическая люминесценция. На долю этой люми-

несценции приходится большая часть всей светосуммы, запасенной в образце при облучении (включая светосумму ТЛ). Мы смогли выделить две компоненты изотермической люминесценции — быструю (рис. 2, а) и длительную (рис. 2, б). Быстрая компонента была отмечена ранее [16] с временем послесвечения $\tau=10$ сек. Первая компонента хорошо спрятывается в двойных логарифмических координатах: затухание следует гиперболическому закону с показателем степени, равным двум. Вторая, более длительная компонента изотермического свечения при 77°K , так же как и кривая интенсивности свечения при остановке темпера-

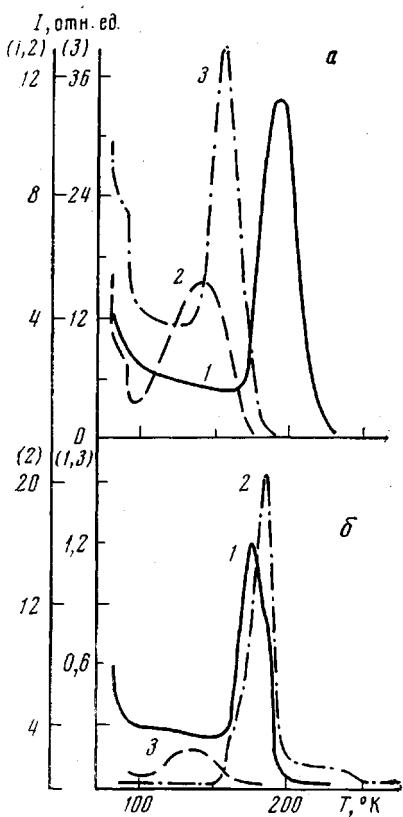


Рис. 4

в двойных логарифмических координатах: затухание следует гиперболическому закону с показателем степени, равным двум. Вторая, более длительная компонента изотермического свечения при 77°K , так же как и кривая интенсивности свечения при остановке темпера-

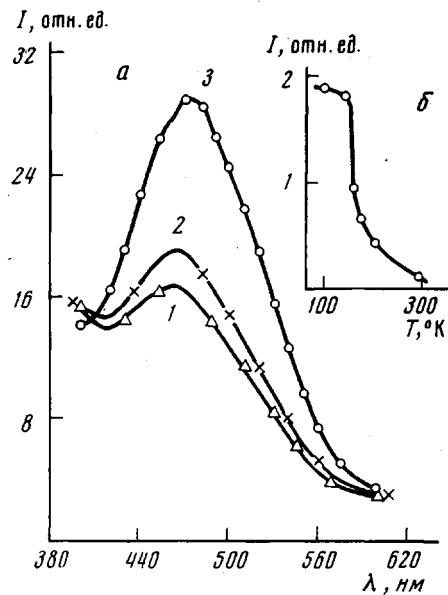


Рис. 5

Рис. 4. Кривые ТЛ полиуретанов различного состава (а) и некоторых составных частей (б) после УФ-возбуждения в течение 15 мин. при 77°K :

а — ПУ на основе: 1 — КМ, ПОПГ, ТДИ, Давсо, ЭД-5 (10% ТИЦ); 2 — КМ, ПОПГ, ТДИ, Давсо (NCO : OH = 1 : 1); 3 — ПОПГ, ТДИ, Давсо, ЭД-5 (3,3% ТИЦ); б: 1 — КМ; 2 — Давсо; 3 — ТДИ в КМ

Рис. 5. Спектры ФЛ (а) и изменение интенсивности ФЛ с температурой (б) для ПУ на основе КМ, ТДИ, Давсо, ЭД-5 (10% ТИЦ) при 300°K (1); 206°K (2) и 100°K (3)

туры в области пика ТЛ (133°K), хорошо спрятывается в двойных логарифмических координатах, следуя гиперболическому закону затухания, но с показателем степени, близким к единице (рис. 2, б).

Было измерено при 300°K светопропускание ПУ при $\lambda=632,8\text{ nm}$ в момент импульсного освещения. Как видно из рис. 3, наблюдается резкое нелинейное уменьшение прозрачности ПУ за время $<0,1\text{ мсек}$, тогда как интенсивность возбуждающего света нарастает за это же время практически линейно. $\tau_{1/2}$ рекомбинационного процесса в целом составляет $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ сек. Поскольку энергии фотонов УФ-излучения ртутных и ксеноновых ламп, используемых в нашей работе, недостаточно для ионизации ароматических соединений, то процесс, ведущий к разделению зарядов в ПУ, вероятно, является двухфотонным.

Пики ТЛ полиуретанов нескольких различных составов расположены в интервале $140-210^{\circ}\text{K}$ (рис. 4). Замена половины КМ в исходной сме-

си композиции на эквивалентное количество ПОПГ при неизменном отношении NCO : OH мало влияет на форму кривой ТЛ и положение пика на температурной шкале. Таким образом, уменьшение степени разветвления полимерных цепей вследствие замены части разветвленного полиола на неразветвленный диол мало сказывается на кривых ТЛ при УФ-освещении. Однако наблюдается заметная разница в ТЛ тех же ПУ после рентгеновского облучения (рис. 2). Замена половины КМ на ПОПГ сопровождается резким смещением максимума в низкотемпературную область.

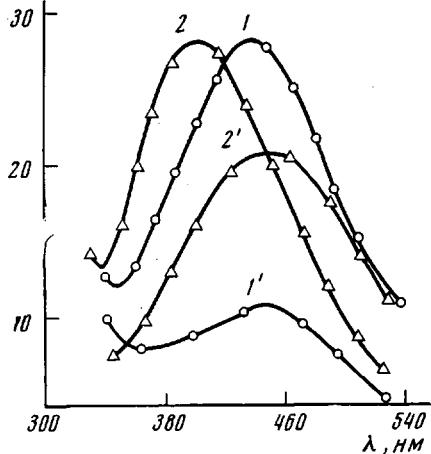


Рис. 6. Спектры ФЛ КМ (1, 1') и ПОПГ (2, 2') при 300 (1, 2) и 84° К (1', 2')

степень спшивки) влечет за собой и меньший сдвиг в высокотемпературную сторону.

На рис. 4, б воспроизведены ТЛ некоторых соединений, входящих в состав ПУ. ТДИ, растворенный в КМ (кривая 3), имеет пик ТЛ при 138° К, в то время как у самого КМ (кривая 1) пик расположен при 175° К; в интервале 180–190° К расположен пик и для диола. Видно, что раствор ТДИ в КМ дает кривую ТЛ, близкую к таковой для ПУ, КМ и диол имеют кривые, близкие к кривой ТЛ полиуретановых композиций, спитых триизоциануратными связями. Сходство кривых ТЛ полиуретанов и незаполимеризованных исходных соединений обусловлено, по-видимому, тем, что в процессе формирования пика главный вклад дают колебания небольших групп атомов, а не колебания, захватывающие длинные цепи полимерных молекул в целом. Действительно, измерением температурной зависимости спин-решеточной релаксации ПУ зарегистрировано три релаксационных процесса, один из которых, имеющий место в области температур 135–138° К, связан с движением групп CH₃ [19]. Видно, что как раз область температуры пика ТЛ полиуретана. На температурной зависимости механических потерь ($\tan \delta$, частота 1 гц) для ряда ПУ по данным [19] наблюдаются два максимума в области низких температур, один из которых, связанный с подвижностью групп CH₃, близок к максимуму ТЛ для ПУ с отношением NCO : OH = 1 : 1 (~138° К), другой (при ~193° К) совпадает с максимумом ТЛ для ПУ с 10% ТИЦ.

Наблюданное соответствие пиков ТЛ с рядом перечисленных свойств ПУ дает основание для утверждения, что максимум ТЛ обусловлен размораживанием подвижности групп CH₃, CH₂ в цепях полимерных молекул. Причем, наибольший вклад в ТЛ дает размораживание движений групп CH₃ и CH₂, близко расположенных к группам NCO.

С целью установления эмиттера ТЛ и пути его привнесения в ПУ были получены спектры ФЛ и ПУ и их составных частей. В спектрах люминес-

Как известно [17–19], проведение реакции полимеризации при соотношении NCO : OH > 1 в присутствии катализаторской системы ЭД-5 и Давсо приводит к структурированию по триизоциануратным связям. Такое структурирование, проведенное до содержания ТИЦ, равного 10 вес. %, сдвигает кривую ТЛ в сторону высоких температур на 50° (ср. кривые 1 и 2, рис. 4, а). В то же время большая степень разветвленности полимера за счет большей разветвленности КМ по сравнению с композицией, содержащей диол, не влечет заметных изменений кривых ТЛ. Из этого, видимо, можно сделать вывод, что на положение пиков ФТЛ на шкале температур сильнее влияет триизоциануратная спшивка. Меньшая концентрация триизоциануратных связей (т. е. меньшая степень спшивки) влечет за собой и меньший сдвиг в высокотемпературную сторону.

На рис. 4, б воспроизведены ТЛ некоторых соединений, входящих в состав ПУ. ТДИ, растворенный в КМ (кривая 3), имеет пик ТЛ при 138° К, в то время как у самого КМ (кривая 1) пик расположен при 175° К; в интервале 180–190° К расположен пик и для диола. Видно, что раствор ТДИ в КМ дает кривую ТЛ, близкую к таковой для ПУ, КМ и диол имеют кривые, близкие к кривой ТЛ полиуретановых композиций, спитых триизоциануратными связями. Сходство кривых ТЛ полиуретанов и незаполимеризованных исходных соединений обусловлено, по-видимому, тем, что в процессе формирования пика главный вклад дают колебания небольших групп атомов, а не колебания, захватывающие длинные цепи полимерных молекул в целом. Действительно, измерением температурной зависимости спин-решеточной релаксации ПУ зарегистрировано три релаксационных процесса, один из которых, имеющий место в области температур 135–138° К, связан с движением групп CH₃ [19]. Видно, что как раз область температуры пика ТЛ полиуретана. На температурной зависимости механических потерь ($\tan \delta$, частота 1 гц) для ряда ПУ по данным [19] наблюдаются два максимума в области низких температур, один из которых, связанный с подвижностью групп CH₃, близок к максимуму ТЛ для ПУ с отношением NCO : OH = 1 : 1 (~138° К), другой (при ~193° К) совпадает с максимумом ТЛ для ПУ с 10% ТИЦ.

Наблюданное соответствие пиков ТЛ с рядом перечисленных свойств ПУ дает основание для утверждения, что максимум ТЛ обусловлен размораживанием подвижности групп CH₃, CH₂ в цепях полимерных молекул. Причем, наибольший вклад в ТЛ дает размораживание движений групп CH₃ и CH₂, близко расположенных к группам NCO.

С целью установления эмиттера ТЛ и пути его привнесения в ПУ были получены спектры ФЛ и ПУ и их составных частей. В спектрах люминес-

пимции ПУ в видимой области найдена одна бесструктурная полоса с максимумом в области 460–465 нм (рис. 5, а). С понижением температуры форма полосы несколько изменяется, максимум смещается до 470 нм. Из рис. 6 видно, что спектр ФЛ КМ по форме, положению, интенсивности и действию температуры наиболее близок к спектру ПУ. По-видимому, карбонильные группы ПУ, являющиеся, как показано в [16], центрами люминесценции в ПУ, вносятся в ПУ главным образом с молекулами кас-

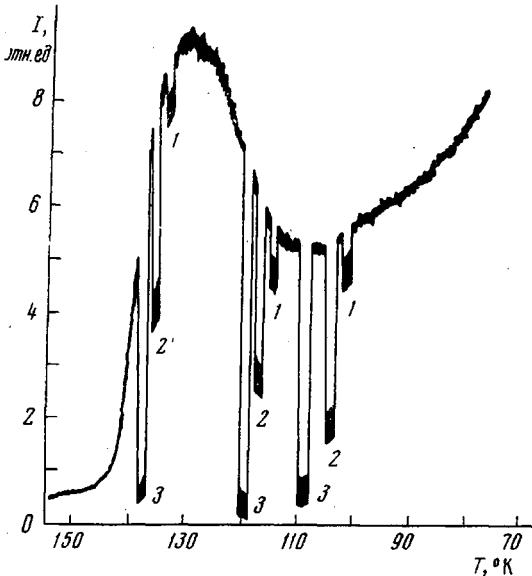
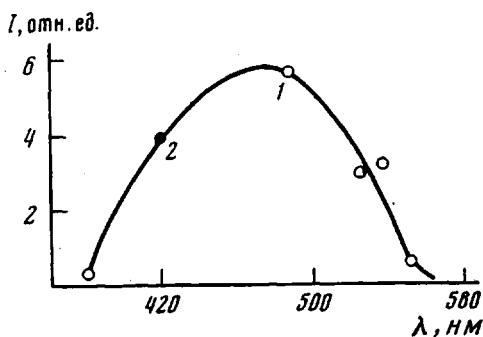


Рис. 7. Кривая ТЛ полиуретана, иллюстрирующая изменение интенсивности при использовании разных светофильтров (1–3)

Рис. 8. Спектральная область свечения в пике ТЛ полиуретана на основе КМ, ПОПГ, ТДИ, Давсо и ЭД-5 (10% ТИЦ):

1 — точки получены с помощью интерференционных светофильтров с максимальным пропусканием 40%, $\Delta\lambda=11$ нм; 2 — точка получена с помощью оптического стекла СС-5 с $\lambda_{\text{макс}} \approx 423$ нм



торового масла *. Заметим, что прямого соответствия между яркостями ТЛ и ФЛ компонент ПУ, используемых при их синтезе, не наблюдается. Нам кажется, что большого внимания заслуживает то обстоятельство, что интенсивность фотолюминесценции ПУ начинает спадать при повышении температуры как раз там, где появляется подъем свечения пика ТЛ (130° К) (рис. 5, б). Очевидно, температурное тушение фотолюминесценции ПУ также обусловлено растормаживанием движения групп CH_3 , CH_2 .

Спектральная область свечения ТЛ определялась на разных участках пика ТЛ с помощью светофильтров. Рис. 7 показывает типичную кривую

* Не исключена возможность, что центрами люминесценции являются примесные молекулы ароматических соединений, трудноотделимые от КМ при очистке.

ТЛ, получающуюся при смене светофильтров в течение опыта. Спектр ТЛ приведен на рис. 8. Спектральная область ТЛ совпадает с областью спектра фотолюминесценции (380–580 нм).

Авторы призывают Г. А. Толстикову, Х. В. Протопопову за обсуждение работы и интерес, Н. П. Солдаевой, И. Г. Ковельзону и Ж. А. Федоровой за помощь при ее выполнении.

Башкирский филиал АН СССР
Институт химии

Поступила в редакцию
26 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
2. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 922, 1962.
3. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., 5, 1388, 1963.
4. В. Г. Никольский, Докл. АН СССР, 176, 132, 1967.
5. В. Г. Никольский, Sov. Sci. Rev., 3, 77, 1972.
6. В. Б. Василенко, Б. А. Алабужев, В. С. Лысаков, Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, Новосибирск, вып. 4, 1966, стр. 213.
7. Р. С. Алеев, В. В. Жарков, А. П. Кафенгауз, Пласт. массы, 1968, № 1, 63.
8. W. L. Medlin, J. Chem. Phys., 38, 1132, 1963.
9. J. J. Hill, P. Schwed, J. Chem. Phys., 23, 652, 1955.
10. С. С. Бацанов, В. Н. Коробейникова, В. П. Казаков, Л. И. Кобец, Оптика и спектроскопия, 30, 484, 1971.
11. A. Deroulede, J. Luminescence, 3, 302, 1971.
12. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен, Физика твердого тела, 5, 2248, 1963.
13. В. Г. Никольский, Химия высоких энергий, 2, 271, 1968.
14. C. Deniau, A. Deroulede, F. Kieffer, J. Rigaut, J. Luminescence, 3, 325, 1971.
15. В. Н. Коробейникова, В. П. Казаков, К. С. Минскер, Н. П. Солдаева, Химия высоких энергий, 6, 372, 1972.
16. В. К. Беляков, Л. В. Невский, А. П. Пивоваров, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., Б12, 295, 1970.
17. Р. С. Алеев, Ю. В. Александров, А. П. Кафенгауз, Сб. Производство и переработка пластических масс, НИИТЭХИМ, 1966, стр. 61.
18. B. D. Beitchmann, Rubber Age, 98, 65, 1966.
19. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова Думка», 1970.