

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВО-РАЗДЕЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ
ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
ПОЛИУРЕТАНОВ С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ МАКРОДИОЛА**

Горбунова М.А.*, Иمامутдинова А.М., Лесничая В.А., Альянова Е.Е., Абукаев А.Ф., Анохин Д.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук*

*mflute2008@yandex.ru

Синтезирована серия мультимблочных термопластичных полиуретанов (ТПУ) с различной структурой и длиной мягкого блока на основе поли(1,4-бутиленгликольадипат) диола (ПБА). Фазово-разделенная структура и физико-химические свойства ТПУ проанализированы с помощью инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термического и динамометрического анализа. Показано, что ТПУ на основе олигомера ПБА демонстрируют отличные механические свойства, а образцы ТПУ на основе макродиола ПБА алифатической природы за счет встраивания в цепь молекул ГМДИ, демонстрирует высокую кристалличность с высокой плотностью сетки водородных связей.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, поли(1,4-бутиленгликольадипат) диол, структура, механические свойства, ДСК.

**FORMATION OF THE PHASE-SEPARATED STRUCTURE OF SEMI-CRYSTALLINE
MULTIBLOCK THERMOPLASTIC POLYURETHANES WITH DIFFERENT MACRODIOLS**

Gorbunova M.A., Imamutdinova A.M., Lesnichaya V.A., Alyanova E.E., Abukaev A.F., Anokhin D.V.

Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS

A series of multiblock thermoplastic polyurethanes (TPU) with different soft segments based on poly(butylene adipate) diol (PBA) has been synthesized. The phase-separated structure and mechanical properties of TPU were analyzed by FTIR spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermal and mechanical analysis. It is shown that the TPUs based on PBA oligomer exhibit excellent mechanical properties, while the samples based on PBA macrodiol of aliphatic nature with incorporated hexamethylene diisocyanate shows increased degree of crystallinity due to a high density of hydrogen bonding network.

Keywords: thermoplastic polyurethane, poly(butylene adipate) diol, structure, mechanical properties, DSC.

Введение

Термопластичные полиуретаны (ТПУ) относятся к классу адаптивных материалов, которые могут реагировать на изменение внешних факторов. Поскольку такой полимер можно зафиксировать во временной форме, существуют различные внешние воздействия, такие как температура [1], pH [2], свет [3], вода [4] способные вызвать восстановление формы. ТПУ являются блок-сополимерами, состоящими из несовместимых мягких и жестких блоков, приводящих к разделению фаз. Одним из наиболее известных олигомеров, используемых в качестве мягкого блока при синтезе ТПУ являются гидроксилсодержащие кристаллизующиеся олигомеры – поли-ε-капролактон диол (ПКЛ) [5], поли(1,4-бутиленгликоль)адипат диол (ПБА) [6], поли(1,6-гексиленадипат) диол (ПГА) и др. Особенностью этих олигомеров является возможность модифицировать их физические, химические и механические свойства сополимеризацией или смешивать со многими другими олигомерами [7, 8]. Жесткие блоки представляют диолуретановые

или мочевиноуретановые фрагменты, полученные из диизоцианатов различной природы и низкомолекулярных диолов [9, 10] или аминов [7, 11].

Для ТПУ характерно формирование постоянной физической сетки, отвечающей за механические свойства, а также временной сетки, определяющей температуру переключения физических характеристик [1, 12]. В отличие от термореактивных полиуретанов, ТПУ способны обратимо реагировать на изменение температуры за счет кристаллизации или плавления мягкого блока в диапазоне 30–45 °С, что близко к температуре человеческого тела [13]. Именно данный вид полимеров представляет большой интерес для разработки материалов нового поколения в промышленности и биомедицине.

ТПУ, как мультиблочные сополимеры, проявляют способность к тонкой настройке фазово-разделенной структуры [10], механических свойств [14], биосовместимости за счет изменения состава и соотношения мягких и жестких блоков. Chen с соавторами [15] синтезировали адаптивный ТПУ с различной длиной мягких блоков и содержанием жестких блоков на основе ПГА диола и ароматического 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), исследовав действие кристаллизации мягких блоков на свойства памяти формы, температуру переключения, варьируемую в зависимости от длины мягких блоков и содержания жестких блоков, соответственно. В работе [16] авторы синтезировали серию ТПУ с различным составом жестких блоков на основе ПКЛ и МДИ, исследуя условия формирования взаимосвязанных, изолированных и свободных доменов жестких блоков. Zhu и др. [17] показали, что кристаллизация мягких блоков способствовала фиксации формы, но скорость кристаллизации имела меньшее влияние на фиксацию формы. Авторы работы [18] сравнили разницу в свойствах между линейным и циклоалифатическим ТПУ на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и изофорондиизоцианата (ИФДИ), соответственно. Линейная структура ТПУ способствовала кристаллизации жестких блоков и усиливала их эффективное взаимодействие, что привело к превосходной способности к восстановлению формы. Однако влияние состава сегментов и фазовой структуры на конкретные функциональные свойства изучено недостаточно. В работе [19] авторы также исследовали влияние ГМДИ, ИФДИ и молекулярной массы ПКЛ на фазовое разделение блоков и способность ПКЛ кристаллизоваться. Показано, что ТПУ на основе ИФДИ обладает хорошей смешиваемостью блоков и формирует одну кристаллическую фазу ПКЛ с температурой плавления 45 °С. Напротив, ТПУ на основе ГМДИ демонстрирует независимые кристаллические фазы ПКЛ и ГМДИ и превосходные характеристики памяти формы за счет разделения мягких и жестких блоков в расплаве.

Для улучшения дизайна полиуретановых биоматериалов очень важно установить роль природы мягкого блока при формировании структуры, термические и механические свойства.

В данной работе было исследовано влияние строения мягкого блока на фазово-разделенную структуру и свойства ТПУ различными мягкими блоками. Структура и физико-химические свойства ТПУ были проанализированы с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия), дифференциальной сканирующей калориметрии и (ДСК) и динамометрического анализа. Образцы ТПУ на основе олигомера ПБА демонстрируют отличные механические свойства, а образцы ТПУ на основе макродиола ПБА алифатической природы за счет встраивания в цепь молекул ГМДИ, демонстрируют высокую кристалличность с высокой плотностью сетки водородных связей.

Экспериментальная часть

Поли(1,4-бутиленгликольадипат) диол (ПБА) (Huakai Resin Co., Ltd., Jining, China, $M_n = 2000$ Да) перед использованием высушивали в вакууме в течение 4 ч при 80 °С. Содержание ОН-групп, определенное химическим методом [20], составляло 1,7 масс. %. 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) (Merck, Darmstadt, Germany) был перегнан в вакууме при 50–55 °С/12 мм рт. ст. и хранился в запаянных ампулах. 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) перед использованием высушивали в вакууме в течение 4 ч при 50 °С. Кроме того, 1,4-бутандиол (БД) (Merck, Darmstadt, Germany) перегоняли над гидридом кальция при пониженном давлении. Катализатор дибутилдилаурат олова (ДБДЛО) (Merck, Darmstadt, Germany) использовался в исходном виде. Метиленхлорид предварительно очищали до ~99,9 % по стандартной методике.

Мультиблочные ТПУ получали через стадию образования макродиизоцианата в растворе метиленхлорида при комнатной температуре в присутствии катализатора ДБДЛО из олигомера ПБА или его макродиола с большей длиной цепи, диизоцианатов алифатической ГМДИ и ароматической МДИ

природы, а также БД в качестве удлинителя цепи. Макродиолы ПБА были получены в две стадии. На первой стадии к олигомеру ПБА добавлялся диизоцианат алифатической (ГМДИ) или ароматической (МДИ) природы для получения концевых NCO-групп, которые далее реагировали с OH-группами олигомера ПБА с получением макродиолов. Для синтеза мультибоочных полиуретанов на первой стадии диизоцианат ГМДИ взаимодействовал с олигомером ПБА (406 ПБА) или макродиолами ПБА (405 ПБА-ГМДИ и 407 ПБА-МДИ) при $[NCO]/[OH]_{ПБА} = 2$ для формирования макродиизоцианата, затем добавлялся удлинитель цепи БД и ароматический диизоцианат МДИ до стехиометрического соотношения функциональных групп ($[NCO]/[OH] = 1$). Полиуретановые пленки были изготовлены из раствора путем сушки при 40 °С в течение 24 ч. Массовая доля жесткого блока поддерживалась постоянной и составляет 35 %. Аббревиатуры синтезированных полимеров следующие: 406 ПБА, 405 ПБА-МДИ, 407 ПБА-МДИ – мультиблочный полиуретан, содержащий олигомер ПБА, макродиол на основе ПБА и ГМДИ, макродиол на основе ПБА и МДИ, соответственно.

ИК-спектры твердых полиуретановых пленок были сняты на спектрометре Bruker Alpha с использованием модуля НПВО при следующих условиях: экспериментальный диапазон 4000–360 cm^{-1} , шаг 2 cm^{-1} , и 56 сканирований на спектр. Отсутствие полос поглощения изоцианатных групп диизоцианата при 2272 cm^{-1} и гидроксильных групп при 3623 cm^{-1} указывает на полноту реакции.

Анализ тепловых свойств методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с использованием калориметра DSC 30 (Mettler Toledo). Сканирование проводили при скорости нагрев/охлаждение 10 °С/мин в атмосфере азота. Масса образца составляла 10,0±0,2 мг. Общую степень кристалличности (χ_c) определяли по результатам первого сканирования при первом нагреве по уравнению:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H^{\circ}_{пл} ПБА}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{пл}$ – общая измеренная энтальпия плавления, $\Delta H^{\circ}_{пл} ПБА = 95$ Дж/г – равновесная энтальпия плавления олигомера ПБА.

Результаты и обсуждения

Термостабильность синтезированных ТПУ оценивалась по кривым ТГА (рис. 1). Полимеры термостабильны до 450–470 °С. Деградация сопровождается наличием 6–11 % коксовых остатков. Начальная температура дегградации измеряется в диапазоне 287–297 °С при 5 %-ной потере массы, что соответствует начальному разрушению уретановых и сложноэфирных связей. Процесс дегградации в основном делится на три этапа. Первый этап находится в диапазоне 358–361 °С, вторая ступень – в диапазоне 395–495 °С, и третья ступень – в диапазоне 450–470 °С, что может быть связано с дегградацией связей С–С в громоздких жестких блоках [21].

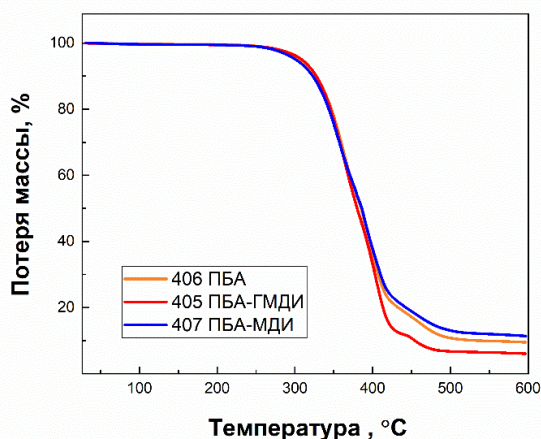


Рис. 1. Кривые ТГА для серии ТПУ с различным строением цепи мягкого блока

Различия в фазово-разделенной морфологии ТПУ, связанные со структурой мягкого блока, отражаются на температурах фазовых переходов (рис. 2, табл. 1). Для полиуретана 406 ПБА (рис. 2а, oran-

жевая кривая) наблюдается широкий эндотермический пик плавления кристаллической фазы ПБА в диапазоне 35–55 °С и с максимумом при 48,5 °С, указывая на формирование смеси полиморфов ПБА с большей долей стабильной α -фазы. Пики на 149,8 и 162,8 °С соответствуют плавлению жестких блоков ароматического МДИ и алифатической ГМДИ, соответственно (рис. 2а, оранжевая кривая). При охлаждении из расплава (рис. 2б, оранжевая кривая) наблюдается только кристаллизация мягкого блока ПБА, которая происходит в изотропном образце.

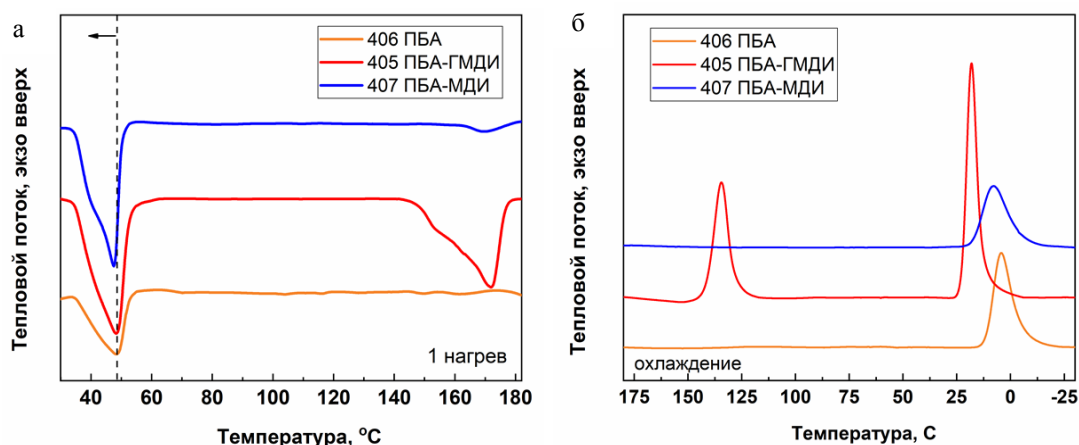


Рис. 2. Кривые 1 нагрева (а) и охлаждения (б) для серии ТПУ образцов с различным строением мягкого блока

Таблица 1

Термические параметры ТПУ, определенные из анализа ДСК

Образец	1 нагрев					охлаждение		2 нагрев				
	$T_{\text{пл1}}$, °С	$T_{\text{пл1}}$, °С	$T_{\text{пл2}}$, °С	$-\Delta H_1$, Дж/г	χ_c , %	$T_{\text{кр1}}$, °С	$T_{\text{кр2}}$, °С	$T_{\text{кр}}$, °С	$T_{\text{пл1}}$, °С	$T_{\text{пл1}}$, °С	$-\Delta H_1$, Дж/г	χ_c , %
406 ПБА	34,6	48,5	149,8 162,8	9,6	10	4,3	–	–	34,6	49,8	15,8	17
405 ПБА-ГМДИ	34,7	48,3	158 172	20,6	21	18,2	134	–	30,4	47,2	20,2	21
407 ПБА-МДИ	34,7	47,5	170	18,9	20	7,8	–	–4,7	32,4	46,5	20,8	21

Примечание: $T_{\text{пл1}}$ – плавление мягкого блока; $T_{\text{пл2}}$ – плавление жесткого блока; $T_{\text{кр1}}$ – кристаллизация мягкого блока; $T_{\text{кр2}}$ – кристаллизация жесткого блока

Введение ароматического диизоцианатного линкера в полимерную цепь мягкого блока 407 ПБА-МДИ (рис. 2а, синяя кривая) приводит к повышению интенсивности пика плавления ПБА при 47,5 °С и появлению плеча при 42 °С, соответствующих плавлению β -фазы, жесткий блок демонстрирует один пик плавления на 170 °С. Иное поведение наблюдается для образца 405 ПБА-ГМДИ, содержащего мягкий блок ПБА с алифатическим линкером ГМДИ (рис. 2а, красная кривая). Максимум пика плавления ПБА смещается до 48,5 °С, наблюдаются два интенсивных пика плавления жесткого блока на 155 и 172 °С. При охлаждении из расплава наблюдается кристаллизация как мягкого, так и жесткого блока. Таким образом, формирование кристаллов ПБА протекает из фазово-разделенной системы. Важно отметить, что при повторном нагреве после охлаждения из расплава общая кристалличность ПБА для всех трех образцов составляет 21 % и не зависит от длины и природы цепей мягкого блока. Это свидетельствует о высокой скорости кристаллизации мягкого блока.

Различия в фазово-разделенной структуре полученных образцов наблюдаются на ИК-спектрах в области полос поглощения амидных групп в диапазоне 3500–3200, 1580–1480 см^{-1} и карбонильных групп в диапазоне 1750–1650 см^{-1} (рис. 3). Так, для образца 406 ПБА, содержащего в качестве мягкого блока ПБА без диизоцианатных линкеров наблюдается низко интенсивный пик амидных группы при

3322 и 1531 cm^{-1} (рис. 4в и 4г, оранжевая кривая), а также пики карбонильных групп с максимумом при 1727 cm^{-1} и выраженное плечо в области 1699–1683 cm^{-1} (рис. 3б, оранжевая кривая). Это указывает на фазово-разделенную структуру, в которой уретановые группы жесткого блока формируют водородные связи с упорядоченной и неупорядоченной структурой за счет, вероятно, одновременного присутствия ароматического и алифатического жестких блоков ТПУ. Предполагаем, что это приводит к повышению подвижности полимерных цепей и низкой степени кристалличности по сравнению с другими образцами. Для образца 407 ПБА-МДИ, содержащего в качестве мягкого блока макродиол ПБА с ароматическим диизоцианатным линкером наблюдается повышение интенсивности амидных групп и его уширение (рис. 3в, г, синяя кривая), а также повышение интенсивности пика при 1699 cm^{-1} (рис. 3б, синяя кривая), соответствующего неупорядоченным межуретановым водородным связям жесткого блока. Это означает, что введение МДИ в полимерную цепь ПБА улучшает фазово-разделенную структуру, придавая жесткость полимерной цепи, что приводит к снижению подвижности цепи мягкого блока и повышению степени кристалличности.

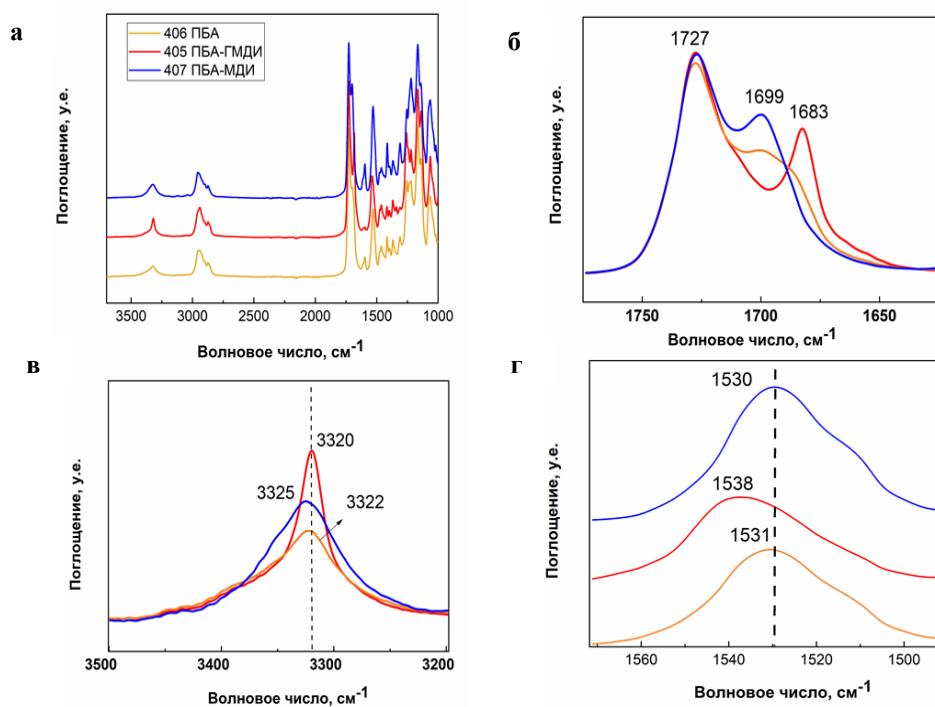


Рис. 3. ИК-спектры пленок ТПУ: 406 ПБА (оранжевая кривая); 405 ПБА-ГМДИ (красная кривая); 407 ПБА-МДИ (синяя кривая) (а) в области 1800–1600 cm^{-1} (б); 3500–3200 cm^{-1} (в); 1600–1420 cm^{-1} (г)

Иная картина наблюдается для образца 405 ПБА-ГМДИ, на основе мягкого блока ПБА с алифатическим диизоцианатным линкером (рис. 3, красная кривая). Так, на ИК-спектрах наблюдается повышение интенсивности колебаний амидных групп, сдвиг деформационных колебаний групп NH в низкочастотную область и повышение интенсивности пика групп C=O при 1683 cm^{-1} . Это свидетельствует о формировании упорядоченной прочной сетки водородных связей между уретановыми группами жесткого блока, и следовательно, ярко выраженном разделении фаз. Из анализа ИК-спектров следует, что введение диизоцианатных линкеров в полимерную цепь мягкого блока повышает плотность сетки водородных связей между уретановыми группами, в большей степени для образца с алифатической природой мягкого блока.

С целью изучения влияния строения мягкого блока ПБА для серии ТПУ были проведены механические испытания на растяжение. Кривые напряжения-деформации всех образцов показывают пластическое течение с образованием шейки, что характерно для частично-кристаллических термопластов (рис. 4). При этом образец 406 ПБА с наименьшей степенью кристалличности (17 %) демонстрирует высокие значения удлинения при разрыве. В целом, данный образец обладает оптимальными механиче-

скими характеристиками – удлинение при разрыве 606 %, модуль Юнга 125 МПа при сопоставимой с другими образцами прочностью при разрыве 16,8 МПа.

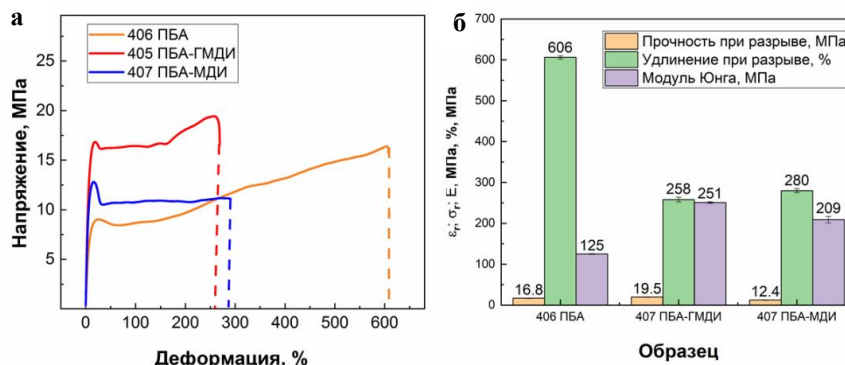


Рис. 4. Кривые напряжение-деформация (а) и механические свойства (б) серии ТПУ с различной структурой цепи мягкого блока

Важно отметить, что увеличение молекулярной массы макродиола ПБА через диизоцианатный линкер алифатической ГМДИ (405 ПБА-ГМДИ) или ароматической МДИ (407 ПБА-МДИ) природы, резко снижает в 2 раза удлинение при разрыве, что свидетельствует о плохой эластичности и высокой жесткости образцов. Модуль упругости увеличивается с изменением природы мягкого блока, причем эта тенденция наблюдается в большей степени для образца 405 ПБА-ГМДИ с алифатическим линкером за счет его линейного строения и способности формировать фазово-разделенную структуру аморфных блоков за счет плотной сетки водородных связей (рис. 3). Полученные результаты хорошо корректируются с методами ДСК и ИК-спектроскопии.

Выводы

Синтезирована серия ТПУ, содержащих три модификации мягкого блока на основе гидроксилсодержащего олигомера ПБА без увеличения длины цепи исходного олигомера (406 ПБА) и с увеличением длины цепи через диизоцианатные линкеры ароматической МДИ (407 ПБА-МДИ) и алифатической природы ГМДИ (405 ПБА-ГМДИ). Строение жесткого блока, содержащего диизоцианаты ароматической и алифатической природы, позволяет сформировать плотную сетку водородных связей, что заметно улучшает фазово-разделенную морфологию и механические свойства.

В ТПУ на основе исходного ПБА (406 ПБА) водородные связи образуются в основном между жесткими и мягкими сегментами, что приводит к улучшению сегментной совместимости и замедляет процесс кристаллизации блока ПБА. В результате ПБА сохраняет высокую сегментарную подвижность, что обеспечивает материалу высокие значения деформации. При изменении длины и природы мягкого блока скорость кристаллизации и конечная степень кристалличности увеличивается, особенно в образце с алифатическим линкером. В этом случае мягкие и жесткие блоки формируют независимые кристаллические фазы, что указывает на формирование фазово-разделенной морфологии аморфных блоков при охлаждении из расплава за счет их термодинамической несовместимости. Кристаллиты жестких и мягких сегментов в этом случае играют роль физических узлов, тем самым увеличивая прочность полимера на разрыв. Таким образом, варьирование природы мягкого блока ТПУ позволяет влиять на эффективность фазового разделения сегментов и тонко настраивать механические характеристики получаемого материала.

Работа выполнена по теме Государственного задания 0089-2019-0012, № государственной регистрации ААА-А19-119032690060-9.

Библиография

1. Gorbunova M. et al. Nanocellulose-Based Thermoplastic Polyurethane Biocomposites with Shape Memory Effect // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7, N 4. P. 168.
2. Song Q. et al. Thermo- and pH-sensitive shape memory polyurethane containing carboxyl groups // *Polym. Chem.* 2016. V. 7, N 9. P. 1739–1746.
3. Ji S. et al. Visible Light-Induced Plasticity of Shape Memory Polymers // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9, N 38. P. 33169–33175.
4. Gorbunova M.A. et al. The Influence of Long-Time Storage on the Structure and Properties of Multi-Block Thermoplastic Polyurethanes Based on Poly(butylene adipate) Diol and Polycaprolactone Diol // *Materials (Basel).* 2023. V. 16, N 2. P. 818.
5. Peponi L. et al. Synthesis and characterization of PCL–PLLA polyurethane with shape memory behavior // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49, N 4. P. 893–903.
6. Anokhin D.V. et al. Multiblock thermoplastic polyurethanes: In situ studies of structural and morphological evolution under strain // *Materials (Basel).* 2021. V. 14, N 11. P. 627.
7. Gorbunova M.A. et al. The effect of separation of blocks on the crystallization kinetics and phase composition of poly(butylene adipate) in multi-block thermoplastic polyurethanes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24, N 2. P. 902–913.
8. Anokhin D.V. et al. The role of fast and slow processes in the formation of structure and properties of thermoplastic polyurethanes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18, N 46. P. 31769–31776.
9. Gorbunova M.A., Anokhin D.V., Badamshina E.R. Recent Advances in the Synthesis and Application of Thermoplastic Semicrystalline Shape Memory Polyurethanes // *Polym. Sci. – Ser. B.* 2020. V. 62, N 5. P. 427–450.
10. Wang R. et al. Shape Memory Properties and Enzymatic Degradability of Poly(ϵ -caprolactone)-Based Polyurethane Urea Containing Phenylalanine-Derived Chain Extender // *Macromol. Biosci. Wiley-VCH Verlag.* 2018. V. 18, N 6. P. 127.
11. Pretsch T. et al. Switchable information carriers based on shape memory polymer // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22, N 16. P. 7757–7766.
12. Liu W. et al. Synthesis and shape memory property of segmented poly(ester urethane) with poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate) as the soft segment // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry.* 2016. V. 6, N 98. P. 95527–95534.
13. Kim Y.J., Matsunaga Y.T. Thermo-responsive polymers and their application as smart biomaterials // *J. Mater. Chem. B. Royal Society of Chemistry.* 2017. V. 5, N 23. P. 4307–4321.
14. Cho J.W. et al. Improved mechanical properties of shape-memory polyurethane block copolymers through the control of the soft-segment arrangement // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 93, N 5. P. 2410–2415.
15. Erukhimovich I., de la Cruz M.O. Phase equilibria and charge fractionation in polydisperse polyelectrolyte solutions. *Madrid*, 2004. P. 344–350.
16. Ji F.L. et al. Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes. Part I: With crystalline reversible phase // *Polymer (Guildf).* 2007. V. 48, N 17. P. 5133–5145.
17. Zhu Y., Hu J., Yeung K. Effect of soft segment crystallization and hard segment physical crosslink on shape memory function in antibacterial segmented polyurethane ionomers // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.* 2009. V. 5, N 9. P. 3346–3357.
18. Biswas A. et al. Nanostructure-Controlled Shape Memory Effect in Polyurethanes // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122, N 20. P. 11167–11176.
19. Wang Y. et al. Polyurethane as smart biocoatings: Effects of hard segments on phase structures and properties // *Prog. Org. Coatings. Elsevier B.V.* 2021. V. 150, N 11. P. 106000.
20. Tarasov A.E. et al. New IR-Spectroscopic Methods for Determining the Hydroxyl Content in Oligomers // *J. Appl. Spectrosc.* 2017. V. 84, N 2. P. 211–216.
21. Ghosh T., Karak N. Cashew nut shell liquid terminated self-healable polyurethane as an effective anticorrosive coating with biodegradable attribute // *Prog. Org. Coatings. Elsevier.* 2020. Vol. 139, N 7. P. 105472.