

УДК 543.068.8+543.062:543.24:665.652.2:665.9.022:66.091.2:66.095.26

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-3-191-205>



Поиск оптимальных условий и отработка анализа изоцианатных групп в преполимерах

С. Д. Пожидаева^{1✉}, В. В. Пожидаева¹

¹ Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: pozhideeva_kursk@mail.ru

Резюме

Целью работы стало изучение вариантов объемного анализа изоцианатных групп в преполимерах и поиск факторов, влияющих на точность анализа, для выявления различий между значениями, указанными производителем и полученными в лаборатории

Методы. В качестве объекта исследования выбраны промежуточные продукты полимеризации на основе изоцианатов из двух или более мономерных звеньев, используемые для производства полиуретанов, качество которых определяется оптимальным соотношением изоцианатных и гидроксильных групп. Индекс НСО определяли объемным методом на основе взаимодействия изоцианатных групп с диэтиламином, с подтверждением результатов методами математической статистики.

Результаты. В работе проанализированы известные на данный момент методики определения содержания изоцианатных групп в преполимерах и выявлены различия в технике исполнения. Использован объемный метод определения индекса НСО на основе взаимодействия изоцианатных групп с диэтиламином. Проведена оценка растворимости промышленных образцов преполимеров и расчёт скорости растворения, на основании которых определен оптимальный объем раствора и пробы преполимера, обеспечивающие точное определение изоцианатного числа. Откорректированные условия позволили выйти на требуемое значение индекса НСО преполимера СКУ, рассчитанное на основании статической обработки результатов и построения кривой распределения Гаусса. Изменения в методике позволяют выйти на сертифицированное значение показателя, что допускает его использование для дальнейших расчетов в синтезе полиуретана.

Заключение. Рекомендации для определения изоцианатного индекса для анализа преполимера объемным методом помогут проводить контроль поступающего сырья на предмет соответствия сертификатам для выполнения точного расчёта сырья при синтезе полиуретана.

Ключевые слова: преполимер; полиуретан; изоцианатный индекс; объемный анализ; диэтиламин; растворимость.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Пожидаева С. Д., Пожидаева В. В. Поиск оптимальных условий и отработка анализа изоцианатных групп в преполимерах // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 3. С. 191–205. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-3-191-205>

Поступила в редакцию 26.06.2024

Подписана в печать 26.08.2024

Опубликована 24.09.2024

Searching of optimal conditions and development of analysis of isocyanate groups in prepolymers

Svetlana D. Pozhidaeva¹✉, Victoria V. Pozhidaeva¹

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: pozhidaeva_kursk@mail.ru

Abstract

The purpose of the work was to study the options for volumetric analysis of isocyanate groups in prepolymers and to search for factors affecting the accuracy of the analysis in order to identify differences between the values specified by the manufacturer and those obtained in the laboratory.

Methods. Intermediate polymerization products based on isocyanates from two or more monomeric units used for the production of polyurethanes, the quality of which is determined by the optimal ratio of isocyanate and hydroxyl groups, were selected as the object of research. The NCO index was determined by the volumetric method based on the interaction of isocyanate groups with diethylamine, with confirmation of the results by methods of mathematical statistics.

Results. the work analyzes currently known methods for determining the content of isocyanate groups in prepolymers and identifies differences in the technique of execution. A volumetric method for determining the NCO index based on the interaction of isocyanate groups with diethylamine was used. The solubility of industrial prepolymer samples was evaluated and the dissolution rate was calculated, on the basis of which the optimal volume of the solution and prepolymer samples were determined, providing an accurate determination of the isocyanate number. The adjusted conditions allowed us to reach the required value of the NCO index of the SKU prepolymer, calculated on the basis of static processing of the results and the construction of the Gauss distribution curve. Changes in the methodology make it possible to reach a certified value of the indicator, which allows its use for further calculations in the synthesis of polyurethane.

Conclusion. Recommendations for determining the isocyanate index for the analysis of prepolymer by the volumetric method will help to monitor incoming raw materials for compliance with certificates to perform an accurate calculation of raw materials in the synthesis of polyurethane. **Key words:** prepolymer, polyurethane, isocyanate index, volumetric analysis, diethylamine, solubility.

Keywords: prepolymer; polyurethane; isocyanate index; volumetric analysis; diethylamine; solubility.

Conflict of interest: The authors declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Pozhidaeva S.D., Pozhidaeva V.V. Searching of optimal conditions and development of analysis of isocyanate groups in prepolymers. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024;14(3):191–205. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-3-191-205>

Received 26.06.2024

Accepted 26.08.2024

Published 24.09.2024

Введение

Согласно определению преполимеры – промежуточные продукты полимеризации на основе изоцианатов из двух или более мономерных звеньев, используемые в качестве сшивателя или отвердителя при получении эластомеров [1] для изготовления композитных материалов с определенным

комплексом свойств и с широким диапазоном эксплуатационных показателей: небольшой дегазацией при воздействии температурных условий и давления; приобретением жесткости после разворачивания [2]; износоустойчивостью и устойчивостью к жидкостям [3]; с более длительным окном нанесения [3]; повышенной твердостью, высоким модулем упругости,

большой эластичностью, непревзойденной стойкостью к истиранию, растворителям [4], маслам [5] и высокой прочностью [6], что обуславливает различные области применения, включая аэрокосмическую область, электронику [7], материалы для изоляции для подводных труб и конструкций [8] и материалы, применяемые для прессового оборудования, медицину [9].

Требуемое качество вспененного полиуретана достигается, прежде всего, оптимальным соотношением изоцианатных и гидроксильных групп. Преполимер имеет простую цепь, завершенную группой NCO, которая является его реактивной частью: чем выше изоцианатный индекс в преполимере, тем тверже будет материал [10]. Гидроксильный компонент вводится для удлинения цепи. Повышенный интерес к изоцианатному индексу обусловлен его влиянием на эксплуатационные характеристики эластичных композитов: повышение NCO-индекса ведет к возрастанию прочностных свойств при одновременном понижении вялоупругих

свойств эластичности, чем выше индекс, тем жестче будет получаться пена при прочих равных условиях [11]. Поэтому определение изоцианатного индекса преполимера и оценка его соответствия нормативным документам является необходимым требованием получения качественного полиуретана¹.

Качество преполимеров (табл. 1) контролируют содержанием изоцианатных групп —N=O=O [12] с использованием индекса NCO, который меняется в зависимости от чистоты изоцианата и условий переработки и хранения. В соответствии с техническими условиями изоцианаты имеют ограниченный срок хранения², при этом температурные условия транспортировки и хранения изоцианатов должны строго соблюдаться. Попадание воды может вызывать экзотермическую реакцию с выделением углекислого газа и привести к изменению изоцианатного числа. Любое несоблюдение условий может привести к несоответствию показателей сырья качеству.

Таблица 1. Примеры теоретических значений изоцианатного числа NCO для диапазона различных молекулярных весов [13] для Polyol MW

Table 1. Examples of Theoretical Isocyanate Numbers (NCO) for a Range of Different Molecular Weights [13] for Polyol MW

Polyol MW	MDI	TDI
400	11.2	9.3
650	8.4	8.4
750	7.7	6.7
1000	6.2	5.6
2000	5.6	3.4

Приведенные значения не идеальные и не оптимальные и в коммерческой практике могут меняться при улучшении определенных свойств.

Несмотря на развитие современных технологий анализ имеющейся литературы показал, что в основе определения индекса NCO применяют весовой и объемный методы. Весовой метод основан

¹ Преполимеры на основе тди и сложного полиэфира // Depsol polymers. URL: <https://depsol.ru/wp-content/uploads/2022/09/Depsol-prepolimery-TDI.pdf?ysclid=1wl3x8i0vj191654614> (дата обращения: 31.05.2024)

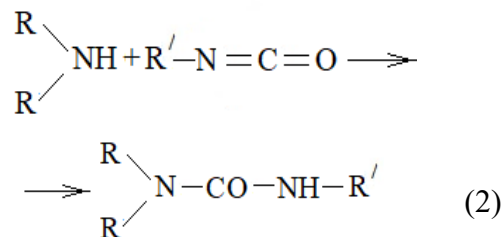
² ISOBIND™ 1100 Изоцианат: Техническая информация // Depsol Polymers. URL: <https://depsol.ru/wp-content/uploads/2019/03/ISOBIND-1100-TDS-RUS.pdf?ysclid=1wtiq66vsk195912395> (дата обращения: 31.05.2024)

на взаимодействии изоцианатов с анилином с образованием труднорастворимого осадка производного дифенилмочевины [14]



Объёмный метод основан на взаимодействии изоцианатных и аминогрупп с разными компонентами:

– диалкиламино с образованием замещенной мочевины [14]



– *n*-дибутиламино с образованием замещенной мочевины¹;

– аммиаком [15];

– диэтиламино [16].

Таблица 2. Различия в технике исполнения объемного метода определения индекса NCO взаимодействием изоцианатных групп с диэтиламино; индикатор бромфеноловый синий*

Table 2. Differences in the technique of performing of the volumetric method of the determination of the NCO - index by interaction of isocyanate groups with Diethyl amine; indicator bromophenol blue

Масса навески, г Weight of the attachment, g	Раствор диэтиламина Diethylamine solution			Условия растворения пробы Dissolution conditions samples	Условия титрования Titration conditions	
	природа растворителя nature of the solvent	C, г-экв/л C, g-eq/l	объем, мл volume, ml		C _{HCl} , моль/л C _{HCl} , mol/l	титрование titration
0,3–0,4	Ацетон	-	10	t = 40°C; в термощкафу; 60 мин	Водный, 0,5;	Прямое
1–1,5	Циклогексанон	2,0	5	В циклогексаноне (20 мл) 5 мин	Спиртовой, 0,5	Титруется избыток HCl
~1,0	Циклогексанон	2,0				
–	Ацетон	0,2	10	Перемешивают	Водный, 0,1;	Прямое
~0,2	Ацетон	0,2	20	В хлорбензоле (20 мл) на водяной бане 2–3 мин; дополнительный ввод изопропилового спирта 100 мл	Водный, 0,1;	Титруется избыток кислоты
0,5–1,0	Вода	0,2	20	30 минут перемешивают, затем ввод изопропилового спирта	Водный, 0,1;	Прямое

¹ Titration of NCO value in resins according to DIN EN ISO 14896// SI Analytics-Application report Titration URL: <https://www.xylemanalytics.com/en/File%20Library/Resource%20Library/SIA/09%20Application%20Papers/UK/NCO-value-ISO-14896-EN.pdf> (дата обращения: 31.05.2024).

ics.com/en/File%20Library/Resource%20Library/SIA/09%20Application%20Papers/UK/NCO-value-ISO-14896-EN.pdf (дата обращения: 31.05.2024).

Последний метод оказался наиболее распространенным, но тем не менее разные авторы предлагают разную технику исполнения (см. табл. 2). Реакция между изоцианатом и аминами характеризуется высокой скоростью протекания и не требует присутствия катализатора: алифатические амины вступают в химическое взаимодействие до тех пор, пока пространственный стерический эффект не замедляет его.

В работе необходимо было провести подбор методики под поставляемое сырье для оценки соответствия качества сертификату с целью выявления возможного несоответствия норм хранения и транспортировки для дальнейшего выполнения точных расчетов загрузочных норм при изготовлении полиуретанов.

Материалы и методы

Оценку изоцианатного индекса проводили с использованием объёмного метода. За основу была взята методика, предполагающая добавление к пробе 0,1–0,2 г 10 мл 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне, растворение пробы при перемешивании, добавление нескольких капель индикатора бромфенолового синего и титрование 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода окраски индикатора с синего до жёлтого с последующим расчётом по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0.0042 \cdot 100}{g},$$

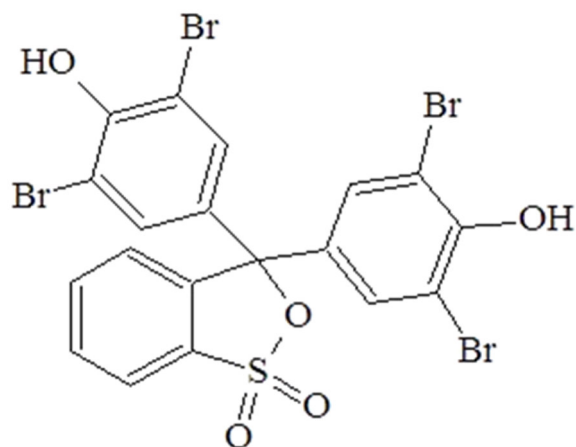
где X – содержание изоцианатных групп, вес, %; a – количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, затраченное на титрование холостого опыта, мл; b – количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, затраченное на титрование анализируемой пробы, мл; 0,0042 – количество изоцианатных

групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты; g – масса навески.

Преполимер представляет собой твёрдое белое вещество при 20°C.

Диэтиламин $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (N-этилэтанамин, этиламиноэтан) относится ко вторичным аминам, представляет собой бесцветную жидкость с аммиачным запахом с примесью рыбного; растворим в ацетоне, этаноле; используется в виде 0,2 н. раствора в ацетоне.

Бромфеноловый синий (3',3'',5',5''-тетрабромфенолсульфонфталейн), $\text{pK}_a = 4,0$, интервал перехода окраски 3,0–4,6¹.



Результаты и их обсуждение

Процесс получения полиуретанов основан на взаимодействии исходных компонентов в строгом соотношении в присутствии добавок [17]. Отступление от требуемого соотношения приводит к изменениям в свойствах получаемого продукта [18], поэтому определение изоцианатного индекса имеет важное значение для получения полиуретана с требуемым набором свойств [19]. Известны хроматографические [20] и спектрометрические методы определения органических изоци-

¹ Бромфенол синий // PubChem. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromophenol-Blue>

анатов [21]. Но большинство из них не являются избирательными и малопригодны для экспресс-анализа [22], к тому же сложные и практически недоступны для предприятий, работающих в сфере производства полиуретанов.

В условиях импортозамещения и возникающих проблем с логистикой условия транспортировки сырья могут приводить

к ухудшению поставляемого сырья, поэтому вопрос проверки соответствия сырья его показателям остается определяющим для получения качественной продукции [23].

Проведенный анализ (табл. 3) сырья показал несоответствие между заявляемыми и полученными в лаборатории значениями и поставил вопрос о надежности выполненных измерений.

Таблица 3. Результаты определения изоцианатного индекса

Table 3. Isocyanate Index Results

Преполи- мер Prepoly- mer	Индекс NCO, % NCO-index, %							
	в соответствии с документом in accordance with the document	В соответствии с анализом по методике						
		[1]			[24]		[18]	
		твёрдый преполимер solid prepolymer					расплав melt ($t = 85\pm 5^{\circ}\text{C}$)	
		номер образца sample no.					номер образца sample no.	
		1	2	3	1	2	1	2
ZP	2,3 \pm 0,2	3,27	3,40	3,32	3,05	3,22	2,72	2,03
JY	3,0 \pm 0,2	5,73	5,93	5,90	-	-	5,88	6,00
HJ	2,6 \pm 0,2	2,90	2,80	2,90	-	-	4,20	4,50
СКУ	2,97 \pm 0,2	4,42	4,58	4,34	-	-	-	-

Для ответа на вопросы, случаен или закономерен результат титрования, правильно ли подобраны условия выполнения анализа или сырьё претерпело изменения при хранении, необходимо было проверить надежность используемой методики на данном преполимере и параллельно выявить факторы, влияющие на точность выполняемого анализа.

Преполимер представляет собой твёрдое белое вещество при комнатной температуре, поэтому, как видно из таблицы 2, предполагает использование разных способов перевода пробы в растворенное состояние. Среди факторов, подлежащих оценке, были проверены и оценены растворимость преполимера, объем 0,2 н. раствора диэтиламина, масса

навески для выполнения анализа и их влияние на величину определяемого изоцианатного индекса. Решение предполагало либо выход на значения в соответствии с сертификатом, либо на устойчивое среднее значение, подтверждающее отклонение в условиях хранения и транспортировки.

За основу была взята методика определения изоцианатного индекса [1] с использованием 10 мл 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне.

Во-первых, сразу оказалось, что при выполнении анализа образцов твёрдых преполимеров массой ~0,1–0,2 г в соответствии с методикой [1] с использованием 10 мл 0,2 н. раствора диэтиламина в аце-

тоне (см. табл. 3, образцы 1, 2, 3) на титрование избытка диэтиламина идет от 16,8 до 18,9 мл, в то время как на титрование холостой пробы расходуется более 19 мл.

Поскольку в основе расчета лежит разница между объемами холостой пробы и пробы после взаимодействия диэтиламина с растворенным преполимером [см. формулу (2)], то видно, что значительная часть диэтиламина остается неизрасходованной, использование такого соотношения $\sim 0,1-0,2$ г на 10 мл 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне нецелесообразно и предполагает поиск более оптимальных соотношений объема и массы.

Анализ роли раствора диэтиламина в ацетоне показал, что, помимо основной функции диэтиламина, а именно взаимодействия с изоцианатными группами в преполимере (2), этот раствор обеспечивает растворение пробы твердого преполимера. Поэтому определение оптимального количества 0,2 н. диэтиламина в ацетоне необходимо начать прежде всего с оценки растворимости.

В пользу необходимости проверки этого говорит и факт наличия зависимости массы навески преполимера от его природы, а именно содержания изоцианатных групп (табл. 4).

Таблица 4. Рекомендуемая масса образца для изоцианатного анализа [25]

Table 4. Recommended Isocyanate Sample Weight [25]

Предполагаемый эквивалент The intended equivalent	Масса навески, г Weight of the attachment, g	Допуск, мг tolerance mg
0–100	1–2	±5
100–250	2–3	
250–500	3–5	
>500	5–7	±50

Оценку растворимости преполимера в изменяющемся объеме 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне проводили в кинетическом варианте по накоплению изоцианатных групп в объеме жидкой фазы (рис. 1). Пересчитанные на твердый поли-

мер кривые растворимости (1' и 2') позволили определить скорости растворения (табл. 5) двух типов полимеров в 0,2 н. растворе диэтиламина в ацетоне, совпадающие с экспериментально полученными данными.

Таблица 5. Скорости растворения, рассчитанные по кривым растворения и определенные экспериментально для двух преполимеров

Table 5. Dissolution rates (calculated from dissolution curves and determined experimentally for two prepolymers)

Преполимер Prepolymer	Уравнение скорости растворения преполимера Dissolution rate equation of prepolymer	Скорость растворения, Г _{пр-ра} / л·мин Rate dissolution, g prepolymer / l·min	
		рассчитанная calculated speed	экспериментально полученная experimentally obtained
ZP	$W = 2,72 \cdot C^{0,34}$	14,94	15,10
HJ	$W = 0,9 \cdot C^{0,37}$	5,71	5,69

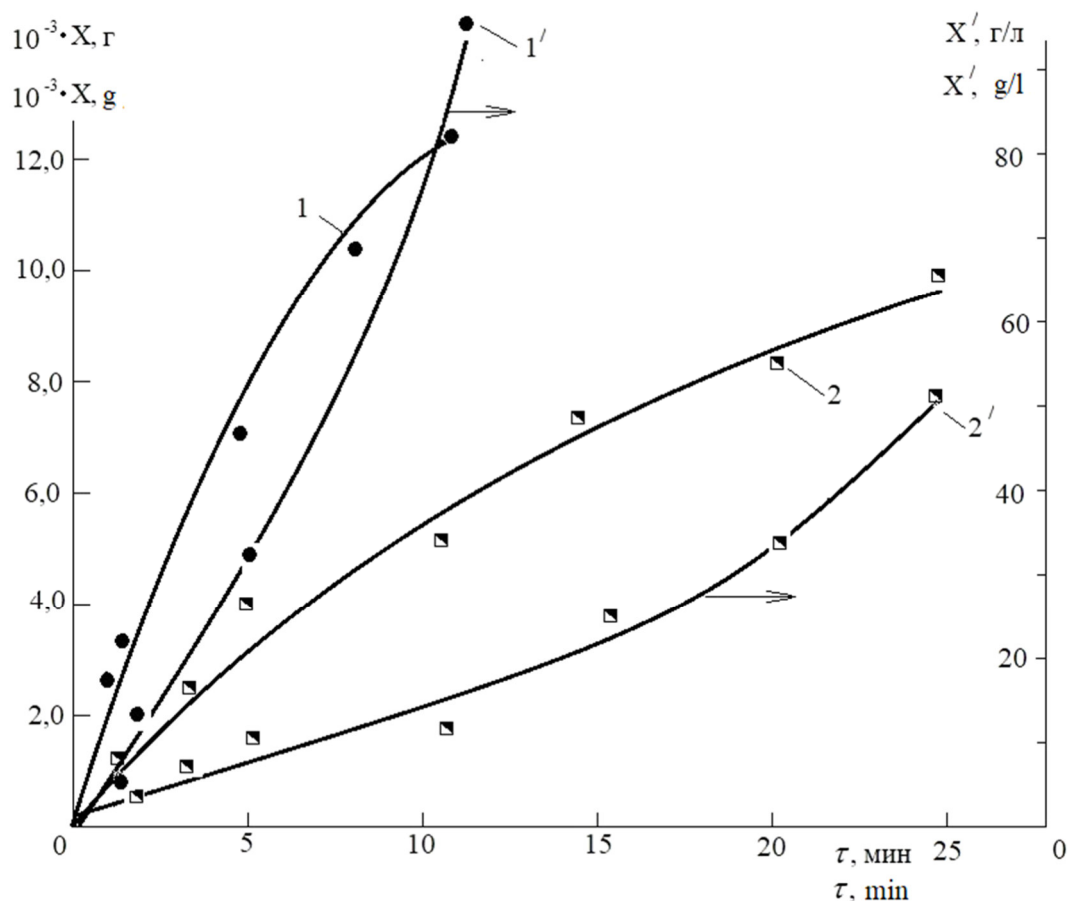


Рис. 1. Кинетические кривые изменения содержания изоцианатных групп (X , г) и преполимера (X' , г/л) ZP231 (1) и HJ3175 (2) в растворе диэтиламина в ацетоне (0,2 н.) в процессе растворения твёрдой пробы преполимера; перемешивание на лабораторной мешалке возвратно-поступательного типа; температура $22 \pm 2^\circ\text{C}$

Fig. 1. Kinetic curves of changes in the content of isocyanate groups (X , g) and prepolymer (X' , g/l) ZP (1) and HJ (2) in a solution of diethylamine in acetone (0.2 n) during the dissolution of a solid sample of the prepolymer; mixing on a reciprocating laboratory stirrer; temperature $22 \pm 2^\circ\text{C}$

Определенные значения растворимости преполимеров ZP (1) и HJ (2) (см. рис. 1) показали, что для рекомендуемой в анализе массы навески (0,1–0,2 г), избыток объема 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне в 10 мл для обеспечения растворимости образца явно превышен, что позволяет на следующем этапе исследования провести поиск оптимального объема 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне (рис. 2) и массы навески (рис. 3) для повышения точности выполняемого анализа.

Как видно из рисунков 2 и 3, погрешность для определения NCO-индекса 0,2% соблюдается от 3 до 10 мл 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне для ZP и от 1 до 10 мл для HJ, что допускает уменьшение объема 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне на анализ. Анализ преполимера марки СКУ показал, что оптимальная масса пробы преполимера, дающая стабильные результаты, лежит в диапазоне от 0,2 до 0,6 г для 5 мл 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне.

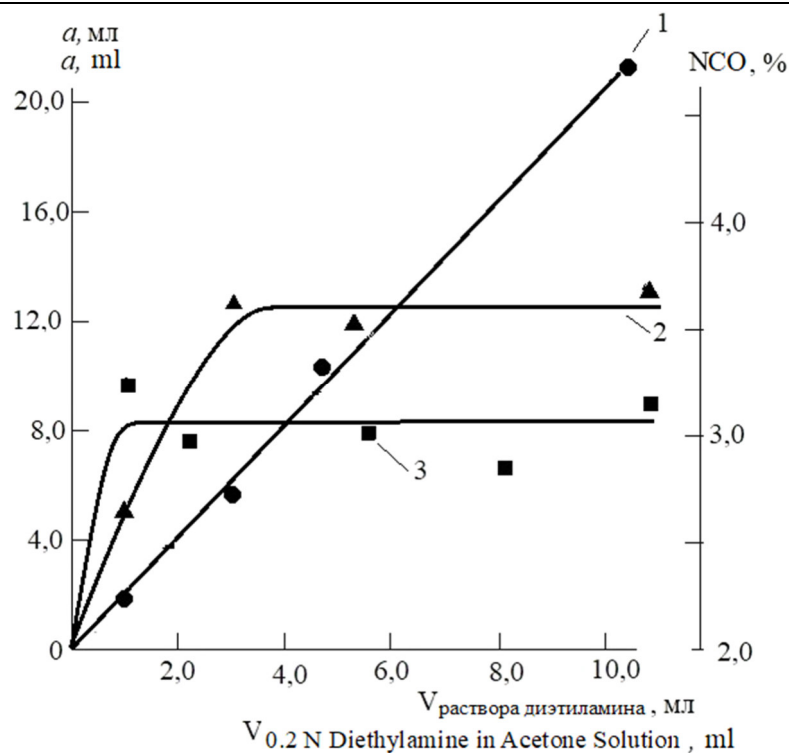


Рис. 2. Определение оптимального объема 0,2 н раствора диэтиламина в ацетоне для титрования навески преполимера: 1 – количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, затраченное на титрование 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне (холостого опыта (a)), мл; 2 – изоцианатный индекс преполимера ZP; 3 – изоцианатный индекс преполимера HJ

Fig. 2. Determination of the optimal volume of 0.2 N solution of diethylamine in acetone for titration of the prepolymer sample: 1 – amount of 0.1 N hydrochloric acid solution for titration of a 0.2 N solution of diethylamine in acetone (blank experience (a)), mL; 2 – isocyanate prepolymer index of ZP; 3 – isocyanate prepolymer index of HJ

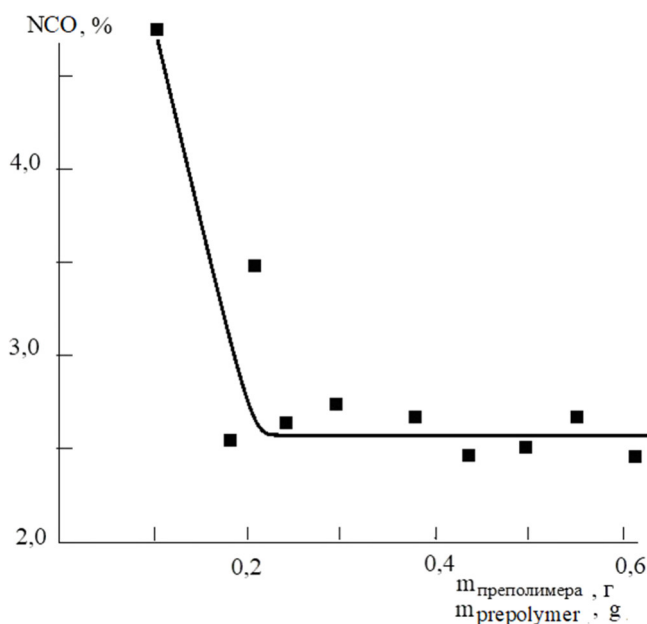


Рис. 3. Определение оптимальной массы навески преполимера

Fig. 3. Determination of the optimal weight of the prepolymer

Полученные сведения о растворимости позволили рассчитать оптимальное время растворения образцов преполиме-

ров (до 0,4 г) в 0,2 н. растворе диэтиламина в ацетоне (рис. 4).

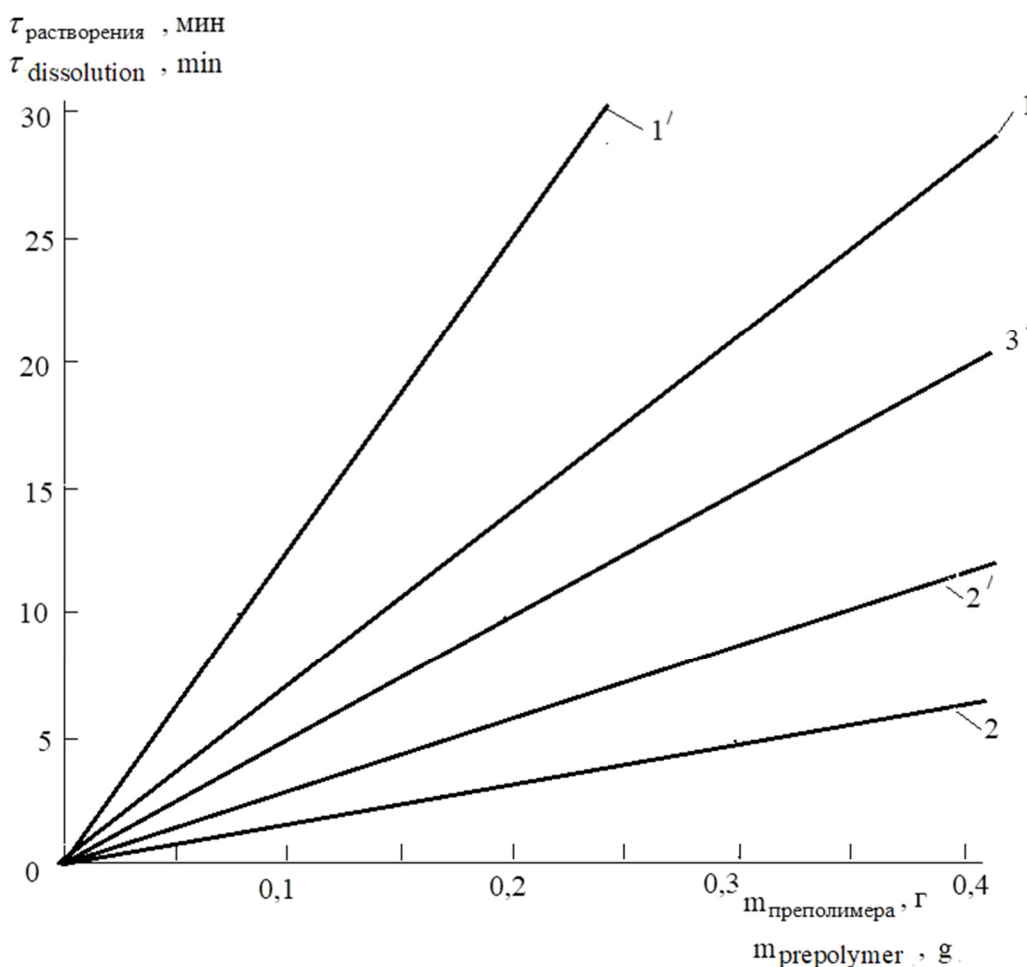


Рис. 4. Рассчитанные зависимости для определения минимального времени растворения навесок преполимеров HJ (1), ZP (2) и SKU (3') в 10 мл и 5 мл (со штрихом) 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне

Fig. 4. Calculated relationships for determination of the minimum dissolution time of prepolymer samples of HJ (1) ZP (2) and SKU (3') in 10 mL and 5 mL (with a stroke) of 0.2 N solution of diethylamine in acetone

Откорректированные условия анализа, а именно увеличение массы образца преполимера до 0,4–0,6 г при уменьшении объёма 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне до 5 мл позволили выйти на требуе-

мое значение анализа преполимера SKU (см. табл. 3) 2,97% на основании статистической обработки 28 результатов титрования (рис. 5).

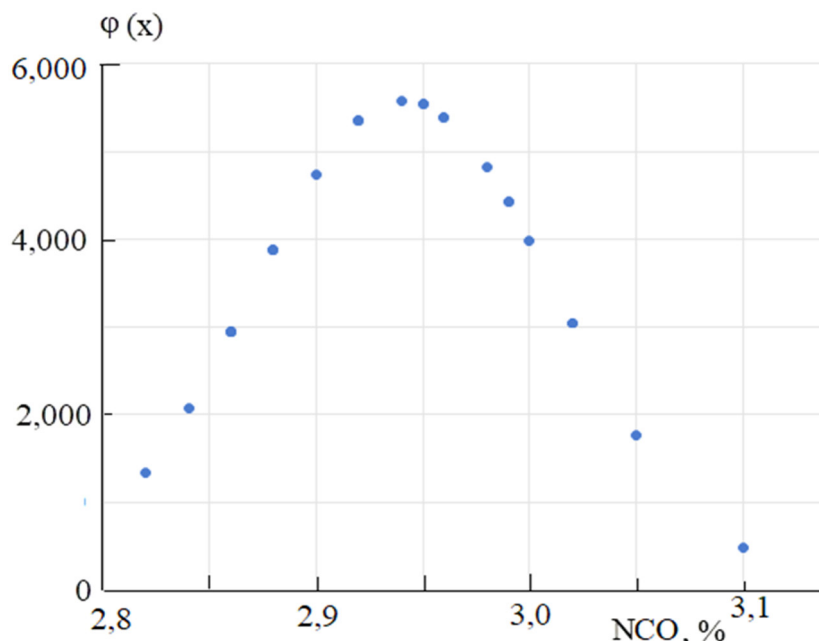


Рис. 5. Кривая распределения Гаусса на основании статистической обработки данных определения изоцианатного индекса преполимера марки СКУ

Fig. 5. Gaussian distribution curve based on statistical processing of isocyanate index data of prepolymer grade

Выводы

1. Классические варианты анализа изоцианатных групп в преполимерах не дают точного результата.

2. Определение значения растворимости преполимера позволило сделать предположение об уменьшении объема 0,2 н.

раствора диэтиламина в ацетоне и увеличении массы навески преполимера при проведении анализа.

3. Изменения в методике позволили выйти на сертифицированное значение показателя, что позволяет его использовать для дальнейших расчетов в синтезе полиуретана.

Список литературы

1. Попок В. Н., Бычин Н. В. Инвариантные корреляционные зависимости между физико-механическими характеристиками полимерных композиций // Бутлеровские сообщения. 2022. Т. 69, № 3. С. 1–20. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/22-69-3-1>
2. Циановые эфиры и преполимеры на их основе (обзор) / Н. С. Мирзабекова, И. С. Харченко, П. В. Казаков, Е. А. Зинина // Химия и технология органических веществ. 2021. № 3(19). С. 37–48. https://doi.org/10.54468/25876724_2021_3_37
3. Фоменков А. М., Щербаков В. А., Семенов С. Н. О выборе марки полиуретана для изготовления эластичных рабочих органов картофелеуборочного комбайна // Вестник Псковского государственного университета. Серия: Технические науки. 2019. № 10. С. 3–9.
4. Бадретдинов Т. В., Ямалиев В. У., Булюкова Ф. З. Методика проектирования, изготовления и испытания упругого полиуретанового узла бурового демпфера // Нефтегазовое дело. 2019. Т. 17, № 6. С. 102–110. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2019-6-102-110>
5. Толмачева Ю. В., Нугаев А. С., Нугаева В. О. Полиуретановые клеевые композиции для ремонта автомобилей // News of Science and Education. 2019. Т. 3, № 4. С. 31–33.

6. Разработка экологически ориентированных рецептур водно-дисперсионных полиуретановых композиций / К. В. Голованова, Л. А. Зенитова, А. А. Табачков, Е. М. Готлиб // Электронный сетевой политематический журнал "Научные труды КубГТУ". 2019. № 3. С. 785–793.
7. Циановые эфиры и преполимеры на их основе (обзор) / Н. С. Мирзабекова, И. С. Харченко, П. В. Казаков, Е. А. Зинина // Химия и технология органических веществ 2021. № 3(19). С. 37–48. https://doi.org/10.54468/25876724_2021_3_37
8. Енейкина Т. А., Щегольков Р. А., Гатина Р. Ф. Наполненные полиуретановые композиции водно-дисперсионного изготовления // Бутлеровские сообщения. 2022. Т. 69, № 3. С. 111–117. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/22-69-3-111>
9. Горбунова М. А., Анохин Д. В., Бадамшина Э. Р. Современные достижения в области получения и использования термопластичных частично кристаллических полиуретанов с эффектом памяти формы // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2020. Т. 62, № 5. С. 323–347. <https://doi.org/10.31857/S2308113920050071>
10. Влияние соотношения компонентов при синтезе str-полимера на свойства герметиков на его основе / И. А. Петлин, А. Г. Минсафина, А. И. Куркин, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18, № 17. С. 11–13.
11. The impact of isocyanate index and filler functionalities on the performance of flexible foamed polyurethane/ground tire rubber composites / A. Olszewski, P. Kosmela, A. Piasecki, M. Barczewski, A. Hejna // Polymers (Basel). 2022. No. 14(24). P. 55–58. <https://doi.org/10.3390/polym14245558>
12. Коновалов П. Г. Лабораторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок. М.: Росвузиздат, 1963. 203 с.
13. Clemitson I. Castable polyurethane elastomers. Castable Polyurethane Elastomers. 2nd ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015. 317 p. <https://doi.org/10.1201/b18473>
14. Получение N-фенил-О-метилкарбамата взаимодействием диметилкарбоната с анилином / Е. П. Кожанова, Д. Н. Хризанфоров, А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов // Бутлеровские сообщения. 2022. Т. 70, № 5. С. 30–37. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/22-70-5-30>
15. Бакирова И. Н., Бурылина В. А. Синтез полиуретанового клея-расплава на основе оксипропилированного дифенилолпропана и свойства клеевых соединений на его основе // Клей. Герметики. Технологии. 2023. № 1. С. 23–29. <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2023-1-23-29>
16. Полиуретановые эластомеры на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 и новых высокотехнологичных отверждающих систем / В. А. Игнатьев, В. А. Данилов, М. В. Кузьмин, О. А. Колямшин, Н. Е. Темникова, Г. К. Гарипова // Вестник Технологического университета. 2019. Т. 22, № 1. С. 29–32.
18. Имплантируемые медицинские изделия из полиуретана: синтез, поверхностная модификация, биосовместимость / Д. Э. Якушева, Т. И. Карпунина, А. П. Годовалов, А. И. Слободинюк, С. А. Астафьева // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. 2021. № 1. С. 19–36. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2021.1.2>
18. Фиговский О. Л. Изобретения в области неизоцианатных полиуретанов в Китае // Инженерный вестник Дона. 2023. № 6(102). С. 47–56.
19. Кокшаров С. А., Корнилова Н. Л., Шаммут Ю. А. Закономерности регулирующего влияния соотношения предполимера и изоцианата на жесткость полиуретанового связующего композиционных материалов // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, № 6. С. 42–45.
20. Получение изоцианатов на примере бутилизоцианата термоллизом карбаматов / Р. Р. Дашкин, Д. А. Гордеев, Х. Х. Гафуров, С. Н. Мантров // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58, № 4. С. 40–47.
21. Пиролиз гибридной полиуретано-неорганической теплоизоляции: термогравиметрический анализ и Фурье ИК-спектры / А. А. Кобелев, Ю. К. Нагановский, Е. Ю. Круглов, З. М. Асеева, Е. М. Шапихов // Пожаровзрывобезопасность. 2022. Т. 31, № 4. С. 5–15. <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2022.31.04.5-15>

22. Шишкина Н. Н., Закирова Л. Ю. Использование блокированных изоцианатов для повышения адгезии без клеевой связи резина – полиэфирный корд // Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и аспекты технологий текстильной и легкой промышленности: сборник статей Всероссийской научно-технической конференции. Казань: Казан. нац. исслед. технологический ун-т, 2019. С. 159–163.

23. Сеничев В. Ю., Погорельцев Э. В. Прогнозирование содержания NCO-групп в уретановых форполимерах на основе олигомерных диолов с неустановленной молекулярной массой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 12. С. 20–24. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-20-24>

24. Romanov S. V., Panov Yu. T., Botvinova O.A. The influence of isocyanate index on the physicomechanical properties of sealants and coatings based on polyuria // Polymer Science. Series D. 2015. Vol. 8, no. 4. P. 261–265.

25. Бреева Н. В. Методические указания по методам контроля сырья для производства полиуретанов: сборник методик контроля сырья для производства полиуретанов. М.: Химвэй Лимитед, 2019. 33 с.

References

1. Popok V.N., Bychin N.V. Invariant correlations between the physico-mechanical characteristics of polymer compositions. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov communications*. 2022;69(3):1–20. (In Russ.) <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/22-69-3-1>

2. Mirzabekova N.S., Kharchenko I.S., Kazakov P.V., Zinina E.A. Cyane esters and prepolymers based on them (review). *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv = Chemistry and technology of organic substances*. 2021;3(19):37–48. (In Russ.) https://doi.org/10.54468/25876724_2021_3_37

3. Fomenkov A.M., Shcherbakov V.A., Semenov S.N. On the choice of a polyurethane brand for the manufacture of elastic working bodies of a potato harvester. *Vestnik Pskovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki = Bulletin of the Pskov State University. Series: Technical Sciences*. 2019(10):3–9. (In Russ.)

4. Badretdinov T.V., Yamaliev V.U., Bulyukova F.Z. Methods of designing, manufacturing and testing an elastic polyurethane drilling damper assembly. *Neftegazovoe delo = Oil and gas business*. 2019;17(6):102–110. (In Russ.) <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2019-6-102-110>

5. Mirzabekova N.S., Kharchenko I.S., Kazakov P.V., Zinina E.A. Cyane esters and prepolymers based on them (review). *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv = Chemistry and technology of organic substances*. 2021;3(19):37–48. https://doi.org/10.54468/25876724_2021_3_37 (In Russ.)

6. Tolmacheva Yu.V., Bugaev A.S., Nugaeva V.O. Polyurethane adhesive compositions for car repair. *News of Science and Education*. 2019;3(4):31–33. (In Russ.)

7. Golovanova K.V., Zinitova L.A., Tabachkov A.A., Gottlieb E.M. Development of environmentally oriented formulations of water-dispersion polyurethane compositions. *Elektronnyi setevoi politemicheskii zhurnal "Nauchnye trudy KubGTU" = Electronic network political journal "Scientific works of KubSTU"*. 2019;(3):785–793. (In Russ.)

8. Eneikina T.A., Shchegolkov R.A., Gatina R.F. Filled polyurethane compositions of water-dispersion manufacture. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov communications*. 2022;69(3):111–117. (In Russ.) <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/22-69-3-111>

9. Gorbunova M.A., Anokhin D.V., Badamshina E.R. Modern achievements in the field of production and use of thermoplastic partially crystalline polyurethanes with shape memory effect. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B = High molecular weight compounds. Series B*. 2020;62(5):323–347. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S2308113920050071>

10. Petlin I.A., Minsafina A.G., Kurkin A.I., Khakimullin Yu.N. The effect of the ratio of components in the synthesis of stp polymer on the properties of sealants based on it. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2015;18(17):11–13. (In Russ.)
11. Olszewski A., Kosmela P., Piasecki A., Barczewski M., Hejna A. The impact of isocyanate index and filler functionalities on the performance of flexible foamed polyurethane/ground tire rubber composites. *Polymers (basel)*. 2022;14(24):55–58. <https://doi.org/10.3390/polym14245558>
12. Konovalov P.G. Laboratory workshop on chemistry of film-forming materials and technology of varnishes and paints. Moscow: Rosvuzizdat; 1963. 203 p. (In Russ.)
13. Clemison I. Castable polyurethane elastomers. Castable Polyurethane Elastomers. 2nd ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015. 317 p. <https://doi.org/10.1201/b18473>
14. Kozhanova E.P., Khrizanforov D.N., Samuilov A.Ya., Samuilov Ya.D. Preparation of N-phenyl-O-methylcarbamate by the interaction of dimethyl carbonate with aniline. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov communications*. 2022;70(5):30–37. (In Russ.) <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/22-70-5-30>
15. Bakirova I.N., Burylina V.A. Synthesis of polyurethane melt adhesive based on hydroxypropylated diphenylolpropane and properties of adhesive compounds based on it. *Klei. Germetiki. Tekhnologii = Glues. Sealants. Technologies*. 2023;(1):23–29. (In Russ.) <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2023-1-23-29>
16. Ignatev V.A., Danilov V.A., Kuzmin M.V., Kolyamshin O. A., Temnikova N. E., Garipova G. K. Polyurethane elastomers based on the SKU-PFL-100 prepolymer and new high-tech curing systems. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2019;22(1):29–32. (In Russ.)
17. Yakusheva D.E., Karpunina T.I., Godovalov A.P., Slobodinyuk A. I., Astaf'eva S. A. Implantable medical products made of polyurethane: synthesis, surface modification, biocompatibility. *Vestnik Permskogo federal'nogo issledovatel'skogo tsentra = Bulletin of the Perm Federal Research Center*. 2021(1):19–36. (In Russ.) <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2021.1.2>
18. Figovsky O.L. Chinese inventions on the field of nonisocyanate polyurethane. *Engineering Journal of Don*. 2023;(6):47–56. (In Russ.)
19. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Shammut Yu.A. Regularities of the regulatory effect of the ratio of prepolymer and isocyanate on the stiffness of polyurethane binder composite materials. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2017;20(6):42–45. (In Russ.)
20. Dashkin R.R., Gordeev D.A., Gafurov H.H., Mantrov S.N. Obtaining isocyanates by the example of butylisocyanate by thermolysis of carbamates. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov communications*. 2019;58(4):40–47. (In Russ.)
21. Kobelev A.A., Naganovsky Yu.K., Kruglov E.Yu., Aseeva Z. M., Shapikhov E. M. Pyrolysis of hybrid polyurethane-inorganic thermal insulation: thermogravimetric analysis and Fourier infrared spectra. *Pozharovzryvobezopasnost' = Fire and explosion safety*. 2022;31(4):5–15. (In Russ.) <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2022.31.04.5-15>
22. Shishkina N.N., Zakirova L.Yu. The use of blocked isocyanates to increase adhesion without an adhesive bond rubber - polyester cord. In: *Fundamental'nye i prikladnye problemy sozdaniya materialov i aspekty tekhnologii tekstil'noi i legkoi promyshlennosti: sbornik statei Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii = Fundamental and applied problems of creating materials and aspects of textile and light industry technologies : collection of articles All-Russian Scientific and Technical Conference*. Kazan: Kazan nat. issled. technol. un-t; 2019. P. 159–163. (In Russ.)
23. Senichev V.Yu., Pogoreltsev E.V. Forecasting the content of NCO groups in urethane prepolymers based on oligomeric diols with an unspecified molecular weight. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Factory laboratory. Diagnostics of materials*. 2019;85(12):20–24. (In Russ.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-20-24>

24. Romanov S.V., Panov Yu.T., Botvinova O.A. The influence of isocyanate index on the physico-mechanical properties of sealants and coatings based on polyuria. *Polymer Science. Series D*. 2015;8(4): 261–265.

25. Breeva N.V. Methodological guidelines on methods of control of raw materials for the production of polyurethanes : A collection of methods of control of raw materials for the production of polyurethanes. Moscow: Himway Limited; 2019. 33 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

Пожидаева Светлана Дмитриевна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pozhidaeva_kursk@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5690-1102

Svetlana D. Pozhidaeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pozhidaeva_kursk@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5690-1102

Пожидаева Виктория Владимировна, студент кафедры фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pozhidaeva_kursk@list.ru, ORCID: 0009-0003-7752-7863

Victoria V. Pozhidaeva, Student Departments of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pozhidaeva_kursk@list.ru, ORCID: 0009-0003-7752-7863