

Р. Р. Власов, Л. А. Зенитова

## О ВЛИЯНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПОЛИОЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ГРАДИЕНТЫ В ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПЕНОПЛАСТАХ

**Ключевые слова:** полиуретан-полиизоциануратные пенопласти, концентрационные градиенты, функциональность, полиол, изоцианурат, остаточный изоцианат, прочность на сжатие.

Исследовано влияние среднечисловой функциональности полиольной композиции ( $f_n$ ) на формирование градиентов концентраций остаточных изоцианатных и изоциануратных групп и анизотропию механических свойств полиуретан-полиизоциануратных (ПИР) пенопластов. Целью работы являлось установление корреляции между степенью сшивки полиуретановой матрицы и пространственным распределением триизоцианурата и свободного изоцианата по высоте пенопласта при постоянном изоцианатном индексе. Количественное определение изоциануратных и остаточных изоцианатных групп в синтезированных полиуретан-полиизоциануратных пенопластах производилось при помощи метода ИК-Фурье-спектроскопии с конфигурацией нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Выявлено, что в полученных ПИР-пенопластах устанавливаются значительные концентрационные градиенты: в верхних слоях пеноматериалов конверсия изоцианата в изоцианурат достигала более высоких значений и концентрация остаточных изоцианатных групп была существенно ниже, чем в нижних. Показано, что увеличение среднечисловой функциональности полиола, приводящее к формированию более плотной уретановой сшивки, усиливает стерические ограничения, что затрудняет диффузионно-контролируемую реакцию тримеризации изоцианата и, как следствие, усугубляет неоднородность химического состава по высоте материала. Данная неоднородность непосредственно определяет анизотропию механических свойств: относительная прочность пенопласта на сжатие закономерно возрастает от нижних слоев к верхним. Таким образом, доказано, что снижение функциональности полиольного компонента позволяет получать полиуретан-полиизоциануратные материалы с более однородным распределением изоциануратных циклов и остаточного изоцианата по объему, что обеспечивает повышенную изотропию свойств материала. Полученные результаты представляют собой практический инструмент, который может быть применен при разработке и оптимизации рецептур, используемых для получения ПИР-пенопластов.

R. R. Vlasov, L. A. Zenitova

## ON THE INFLUENCE OF POLYOL COMPOSITION FUNCTIONALITY ON CONCENTRATION GRADIENTS IN POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE FOAMS

**Keywords:** polyurethane-polyisocyanurate foams, concentration gradients, functionality, polyol, isocyanurate, residual isocyanate, compressive strength.

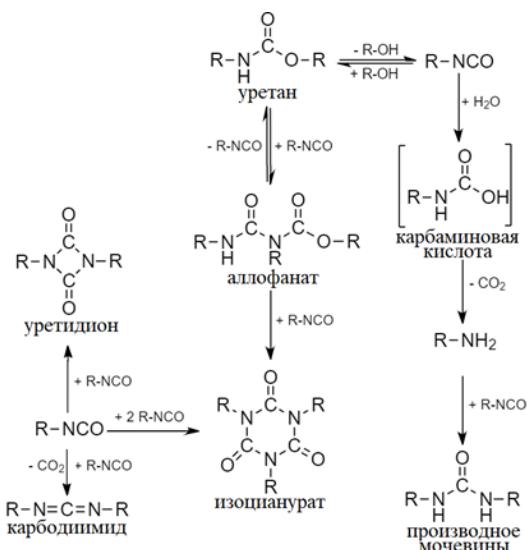
The influence of the number-average functionality of the polyol composition ( $f_n$ ) on the formation of concentration gradients of residual isocyanate and isocyanurate groups and the anisotropy of the mechanical properties of polyurethane-polyisocyanurate (PIR) foams was studied. The aim of the study was to establish a correlation between the degree of crosslinking of the polyurethane matrix and the spatial distribution of triisocyanurate and free isocyanate along the foam height at a constant isocyanate index. Quantitative determination of isocyanurate and residual isocyanate groups in the synthesized polyurethane-polyisocyanurate foams was performed using Fourier transform infrared spectroscopy with an attenuated total internal reflection (ATR) configuration. Significant concentration gradients were found in the resulting PIR foams: isocyanate-to-isocyanurate conversion reached higher values in the upper layers of the foam, and the concentration of residual isocyanate groups was significantly lower than in the lower layers. It was shown that increasing the polyol's number-average functionality, which leads to the formation of denser urethane crosslinks, increases steric constraints, complicating the diffusion-controlled isocyanate trimerization reaction and, consequently, exacerbating the heterogeneity of the chemical composition across the material's height. This heterogeneity directly determines the anisotropy of the mechanical properties: the relative compressive strength of the foam increases consistently from the lower layers to the upper ones. Thus, it has been proven that reducing the functionality of the polyol component allows to produce polyurethane-polyisocyanurate materials with a more uniform distribution of isocyanurate cycles and residual isocyanate throughout the volume, which ensures increased isotropy of the material's properties. The obtained results represent a practical tool that can be applied in the development and optimization of formulations used to produce PIR foams.

### Введение

Теплоизоляционные материалы, получаемые на основе полиуретан-полиизоциануратных (ПИР) пенопластов, сегодня активно применяются в различных отраслях промышленности [1, 2]. Главным преимуществом, фактически обуславливающим распространение ПИР-пенопластов является комбинация относительно низкой теплопроводности [3] и повышенной стойкости к горению, обусловленной

наличием в структуре макромолекулы триизоциануратных фрагментов [4].

В ходе синтеза ПИР-пенопластов помимо двух основных химических реакций (образования уретана и изоцианурата) протекает ряд побочных (вторичных) процессов, в ходе которых происходит нецелевое расходование изоцианатных групп [5]. На рис. 1 представлена схема основных первичных и вторичных реакций, протекающих при формировании полиуретан-полиизоциануратных пен.



**Рис. 1 – Первичные и вторичные химические реакции при получении ПИР-пенопластов**

**Fig. 1 – Primary and secondary chemical reactions in the production of polyurethane-polyisocyanurate (PIR) foam plastics**

Образование изоцианурата может осуществляться несколькими путями, основными из которых являются гомотримеризация изоцианатной группы и формирование циклического тримера через аллофантиновые связи [6-8].

Свойства ПИР-пенопластов в существенной степени зависят от конверсии изоцианата в изоцианурат [9, 10]. Выход изоцианурата при синтезе ПИР-пенопластов в первую очередь определяется выбором катализатора тримеризации [11, 12], а также характеристиками полиольной и изоцианатной компоненты. Ввиду весьма низкой селективности катализаторов по отношению к процессу образования изоцианурата, в пенопластах может содержаться весьма большое количество продуктов химических реакций [13-15].

Шивка полимерной матрицы в значительной степени зависит от состава полиольной составляющей рецептуры. Гидроксилсодержащая компонента, используемая для получения полиуретановых пенопластов, состоит из ряда ди- и/или полигидроксилсодержащих соединений (например, простых или сложных полиэфиров). Каждый из данных продуктов в отдельности может быть охарактеризован рядом показателей, например:

- Химическим составом (наличием или отсутствием в структуре тех или иных химических связей);
- Среднечисловой функциональностью;

$$f_n = \frac{M_n * \text{ГЧ}}{56100} \quad (1)$$

где  $M_n$  – среднечисловая молекулярная масса полиэфира [г/моль], ГЧ – гидроксильное число [мг KOH/g], 56100 – масса 1 моль KOH [мг].

- Среднечисловая молекулярная массой;

$$M_n = \frac{n_1 * M_{n1} + n_2 * M_{n2} + \dots + n_i * M_{ni}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad (2)$$

где  $n$  – количество вещества [моль].

- Гидроксильным числом.

$$\text{ГЧ} = \frac{56100 * f_n}{M_n} = \frac{56100}{\text{ММ}_{\text{экв}}} \quad (3)$$

где  $\text{ММ}_{\text{экв}}$  – эквивалентная молекулярная масса [г/моль экв.]

При рассмотрении не отдельных полиолов, а совокупной полиольной композиции упомянутые выше показатели также применимы.

Функциональность смеси полиэфиров может быть оценена по формуле (4).

$$f_n = \frac{n_1 * f_{n1} + n_2 * f_{n2} + \dots + n_i * f_{ni}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad (4)$$

Различия в реакционной активности полиолов обуславливают разницу в скоростях формирования пространственно-сшитой макромолекулы полиуретана. Как правило, полиолы, используемые для получения полиуретановых материалов, содержат первичные или вторичные гидроксильные группы. Первичные гидроксили более реакционны по отношению к изоцианатам, чем вторичные примерно в 3,3 раза [16].

Изменение степени сшивки матрицы может быть достигнуто за счет варьирования функциональности полиольной композиции. Регулирование состава полиола будет способствовать различной скорости формирования макромолекулы и, как следствие, изменению кинетики образования пенопласта. Различная степень стерической затрудненности матрицы на начальных этапах формирования пенопласта может оказывать влияние на глубину конверсии изоцианата в изоцианурат. Таким образом, выбор составляющих полиольной композиции способен в значительной степени влиять на выход изоцианурата и, следовательно, на свойства получаемого материала.

Как правило, ПИР-пенопласти получают на основе полиольных композиций, состоящих из ароматических сложных полиэфиров (например, продуктов переэтерификации фталевого ангидрида и диэтиленгликоля) и простых полиэфиров (диолов, триолов, гексолов, октолов). Ароматические кольца, содержащиеся в сложных полиэфирах, способствуют дополнительному повышению термостойкости полимера и снижению горючести пены [17, 18], а высокофункциональные простые полиэфиры позволяют получить матрицу с повышенными прочностными характеристиками [19].

Взаимодействие изоцианата и полиола протекает при более низкой температуре, чем образование изоцианурата [20]. В результате протекания данной реакции формируется полиуретановый каркас, в котором впоследствии избыточный изоцианат вступает в процесс тримеризации. Поскольку несвязанные реакционноспособные группы, содержащиеся в плотно-сшитой макромолекуле, обладают весьма низкой мобильностью, логично предположение о том, что в ходе процесса вспенивания в объеме пенопласта может возникать градиент концентраций изоциануратных и остаточных изоцианатных групп. Данная неоднородность пенопласта может приводить к анизотропии функциональных свойств материала, что может являться крайне негативным фактором в случае действительных применений ПИР-пенопластов.

## Экспериментальная часть

### Используемые материалы

Для получения пенопластов использовались полиольные композиции на основе простых полиэфи-

ров Voranol<sup>TM</sup> (оксипропиленовых диолов, триолов и гексолов) (Dow, США), силоксанового пеностабилизатора Niax<sup>TM</sup> L-6900 (Air Products, США), пентаметилдиэтилентриамин (Air Products, США) и ацетат калия (70% раствор в диэтиленгликоле) (Air Products, США), использованных в качестве катализаторов, а также н-пентан (х.ч., Экос-1, Россия), применяемого в качестве вспенивающего агента. В качестве изоцианатной компоненты использовался полимерный изоцианат Voranate<sup>TM</sup> M229 (Dow, США). При получении пенопластов изоцианатный индекс (ИИ) оставался постоянным (ИИ = 350%).

### Синтез ПИР-пенопластов

Для получения образцов пенопластов навески смесового полимерного компонента помещали в пластиковые стаканы объемом 1000 см<sup>3</sup>, добавляли рассчитанное количество н-пентана, после чего смесь активно перемешивали в течение двух минут. Далее в систему вводили изоцианат, а затем ее перемешивали в течение пяти секунд при помощи автоматического смесителя при скорости 3000 оборотов в минуту. Вспенивание производили в описанных выше пластиковых емкостях или деревянных кубах объемом ~0,016 м<sup>3</sup>.

### Количественное определение остаточных изоцианатных и изоциануратных групп в ПИР-пенопластах

Определение концентраций остаточных изоцианатных групп и изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, производилось в соответствии с разработанными ранее методиками, подробно описанными в работах [5] и [14]. Количественное определение производилось при помощи метода ИК-спектроскопии.

### Методика анализа образцов методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two, оборудованном алмазной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО (ATR)). Спектры записывали в области 4000-650 см<sup>-1</sup> при температуре 21°C с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Для каждого спектра проводили НПВО коррекцию и автоматическую базисную линию.

### Методика определения кажущейся плотности

Определение кажущейся плотности синтезированных пенопластов производили в соответствии с ASTM D1622, для чего из полученных материалов вырезались кубические образцы размером 50мм×50мм×50мм. В работе приводятся средние значения данной величины, полученные по результатам пяти независимых измерений.

### Методика определения прочности на сжатие

Определение прочности на сжатие проводили по направлению вспенивания на универсальной испытательной машине Roell/Zwick 1445 при скорости де-

формации 10мм/мин при 10%-ной линейной деформации в соответствии с методом EN 826:2013. В рамках данной работы рассматриваются исключительно относительные значения прочности на сжатие, численно равные отношению прочности на сжатие к квадрату кажущейся плотности образца пенопласта [21]. Приводимые далее данные являются средними, рассчитанными по результатам анализов пяти образцов каждой из исследуемых рецептур полиуретан-полизоциануратных и полиуретановых пенопластов.

### Результаты и обсуждение

Поскольку в рамках получения полиуретан-полизоциануратных пенопластов протекает не один, а множество химических процессов, логично предположение о том, что продукты данных химических реакций будут распределены по объему пенопласта неравномерно. Ранее данный вопрос уже поднимался Reignier в рамках работы [22]. Неоднородность состава должна приводить к возникновению анизотропии свойств материала. На практике, как правило, данный фактор является весьма негативным и при разработке вспениваемых полиуретанов стремятся подобрать рецептуру таким образом, чтобы свойства материала по всему объему были как можно более однородными.

В таблице 1 представлены концентрации остаточных изоцианатных и изоциануратных групп, определенные на различных уровнях по высоте ПИР-пенопластов, а также среднечисловые функциональности и эквивалентные молекулярные массы полиольных композиций, которые были использованы для получения данных материалов. Изоцианатный индекс пенопластов равен 350%.

Зависимости градиента концентраций остаточных изоцианатных и изоциануратных групп от высоты точки отбора представлены на рис. 2 и 3.

Исходя из полученных данных, с увеличением высоты точки отбора пробы возрастает концентрация изоциануратных групп и снижается концентрация остаточных изоцианатных групп. С увеличением среднечисловой функциональности полиольной композиции неоднородность состава пенопласта (градиент концентраций остаточных изоцианатных и изоциануратных групп) возрастает.

Прочностные характеристики, определенные на различных уровнях по высоте полученных пенопластов, представлены в таблице 2. Зависимость относительной прочности на сжатие от высоты слоя ПИР-пенопласта представлено на рис. 4.

Таким образом, подтверждается представленный выше тезис о том, что неоднородность состава композиции приводит к увеличению степени разнородности свойств получаемого материала. Следовательно, при снижении среднечисловой функциональности полиольной композиции могут быть получены ПИР-пенопласти, характеризующиеся более равномерным распределением изоциануратных и остаточных изоцианатных групп по объему и, следовательно, более равномерным распределением свойств (относительной прочности на сжатие и горючести [23-25].

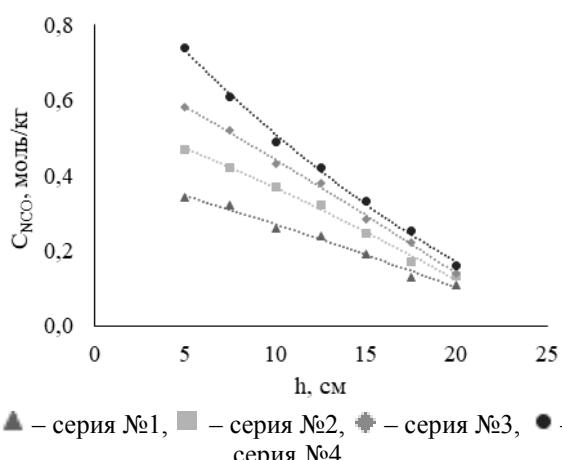
**Таблица 1 - Характеристики состава полиольных композиций и полученных на их основе ПИР-пенопластов (ИИ = 350%)**

**Table 1 - Characteristics of polyol compositions and PIR foams obtained on their basis (isocyanate index (II) = 350%)**

Серия образцов*	$f_n$ , OH/ моль	ММ ЭКВ, г/моль ЭКВ.	$h^{**}$ , см	$C_{NCO} \rightarrow$ тример, моль/кг	$C_{ост. NCO}$ , моль/кг
1	2,05	398	5,0	1,49	0,34
			7,5	1,53	0,32
			10,0	1,55	0,26
			12,5	1,56	0,24
			15,0	1,56	0,19
			17,5	1,57	0,13
			20,0	1,58	0,11
2	2,85	398	5,0	1,41	0,47
			7,5	1,43	0,42
			10,0	1,46	0,37
			12,5	1,48	0,32
			15,0	1,49	0,24
			17,5	1,50	0,17
			20,0	1,51	0,13
3	3,88	401	5,0	1,36	0,58
			7,5	1,41	0,52
			10,0	1,43	0,43
			12,5	1,45	0,38
			15,0	1,45	0,28
			17,5	1,47	0,22
			20,0	1,48	0,14
4	4,91	399	5,0	1,28	0,74
			7,5	1,33	0,61
			10,0	1,35	0,49
			12,5	1,36	0,42
			15,0	1,37	0,33
			17,5	1,38	0,25
			20,0	1,40	0,16

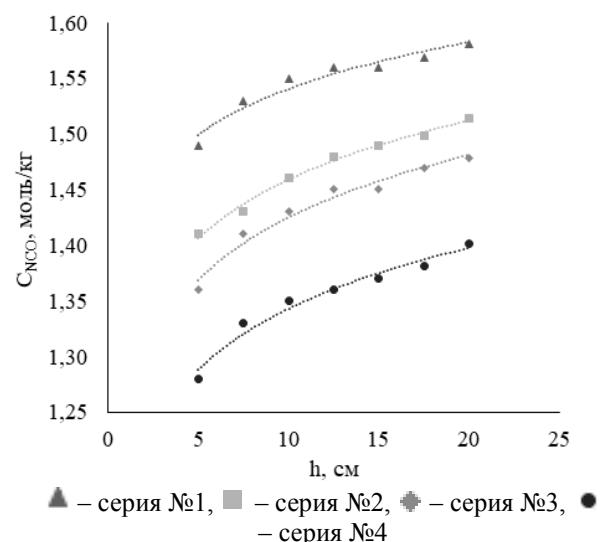
\* – плотность сшивки полиуретановой матрицы возрастает от 1 серии к 4 (исходя из роста функциональности).

\*\* – подразумевается уровень высоты столба пенопласта, до которого производился отбор образца для испытаний.



**Рис. 2 – Зависимость градиента концентрации остаточных изоцианатных групп в ПИР-пенопластиках (ИИ = 350%) от высоты точки отбора пробы**

**Fig. 2 – Dependence of the concentration gradient of residual isocyanate groups in PIR foam (II = 350%) on the height of the sampling point**



**Рис. 3 – Зависимость градиента концентрации остаточных изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, в ПИР-пенопластиках (ИИ = 350%) от высоты точки отбора пробы**

**Fig. 3 – Dependence of the concentration gradient of residual isocyanate groups consumed in the formation of isocyanurate in PIR foam plastics (II = 350%) on the height of the sampling point**

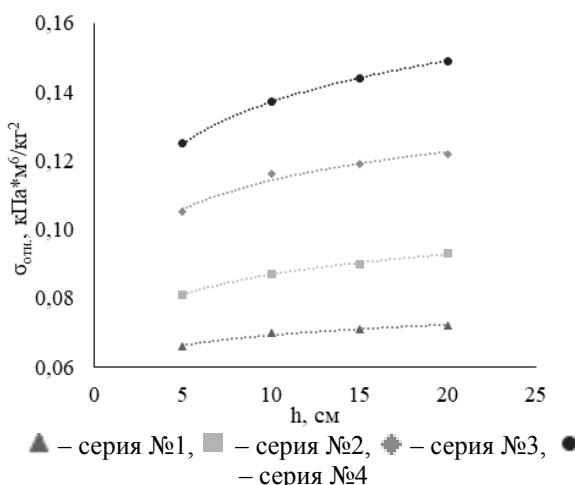
**Таблица 2 - Прочностные характеристики ПИР-пенопластов (ИИ = 350%)**

**Table 2. Strength characteristics of PIR foam plastics (II = 350%)**

Серия образцов	$h$ , см	$\sigma_{отн.}, \text{кПа}^{\ast} \text{м}^6/\text{кг}^2$	$\Delta\sigma_{отн.}^{\ast}, \%$
1	5	0,066	0,0
	10	0,070	6,1
	15	0,071	7,6
	20	0,072	9,1
2	5	0,081	0,0
	10	0,087	7,4
	15	0,090	11,1
	20	0,093	14,8
3	5	0,105	0,0
	10	0,116	10,5
	15	0,119	13,3
	20	0,122	16,0
4	5	0,125	0,0
	10	0,137	9,6
	15	0,144	15,2
	20	0,149	19,2

\* – изменение прочностных характеристик относительно нижнего слоя (5 см).

Конверсия изоцианата в изоцианурат выше в менее стерически-затрудненных верхних слоях пенопластов, чем в плотно-сшитых уретановыми группами нижних слоях. Прочностные характеристики пенопластов возрастают с увеличением концентрации изоциануратных групп.



**Рис. 4 – Зависимость относительной прочности на сжатие ПИР-пенопластов (ИИ = 350%) от высоты точки отбора**

**Fig. 4 – Dependence of the relative compressive strength of PIR foam plastics ( $\Pi = 350\%$ ) on the height of the sampling point**

Выбор полиольной композиции, используемой для получения ПИР-пенопластов представляет собой сложную задачу, решение которой должно учитывать множество переменных (например, рассмотренные выше моменты, связанные с градиентом концентраций продуктов по объему пенопластов, а также с анизотропией характеристик данных материалов). В каждом отдельном случае следует искать оптимальный баланс между степенью сшивки матрицы и изотропией свойств. Приведенные в данной работе зависимости являются функциональными инструментами, которые могут быть использованы при разработке новых и модификации существующих рецептур, на основании которых производится синтез полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

Вопрос влияния селективности катализаторов тримеризации на концентрационные градиенты в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах является предметом для дальнейшего изучения.

### Выводы

Установлена количественная взаимосвязь между среднечисловой функциональностью полиольной композиции и конверсией изоцианата в изоцианурат. Показано, что с ростом плотности уретановой сшивки матрицы, обусловленной высокой функциональностью используемых полизэфиров, полнота протекания процесса циклотримеризации определяется диффузионным сближением изоцианатных групп, что лимитирует формирование дополнительных жестких сегментов в составе макромолекулы. Конверсия изоцианата в изоцианурат возрастает при снижении функциональности полиольного компонента. Однородность распределения изоциануратных и остаточных изоцианатных групп в пенопластах возрастает по мере снижения функциональности полиольной составляющей рецептуры.

### Литература

- J. Gou, K. Sasaki, K. Ashida. *J. Cell. Plast.* **31**, 6, 548-564 (1995). DOI: 10.1177/0021955x9503100604
- C. Brondi, E. Di Maio, L. Bertuceli, V. Parenti, Th. Mosciatti. *Polymer*. **228**, Article 123877 (2021). DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123877
- T. Watanabe, H. Sasaki, Yu. Nakashima, N. Miyamoto, H. Takamura, K. Nakano, T. Okada. *Mar. Adv.* **6**, 21, 7837-7846 (2025). DOI: 10.1039/d5ma00651a
- J. Lenz, D. Pospiech, M. Paven, R. W. Albach, B. Voit. *Polym. Degrad. Stab.* **177**, Article 109168 (2020). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109168
- V.V. Zharkov, R.R. Vlasov. *J. Cell. Plast.* **58**, 6, 877-891 (2022). DOI: 10.1177/0021955x221141544
- Y. Guo, M. Muuronen, P. Deglmann, F. Lucas, R.P. Sijbesma, Z. Tomovic. *J. Org. Chem.* **86**, 8, 5651-5659 (2021). DOI: 10.1021/acs.joc.1c00119
- A. Al Nabulsi, D. Cozzula, T. Hagen, W. Leithner, T.E. Muller. *Polym. Chem.* **9**, 39, 4891-4899 (2018). DOI: 10.1039/c8py00637g
- J.N. Gibb, J. Goodman. *Org. Biomol. Chem.* **11**, 1, 90-97 (2013). DOI: 10.1039/c2ob26547h
- B. Raffel, C.J. Loevenich. *J. Cell. Plast.* **42**, 1, 17-47 (2006). DOI: 10.1177/0021955x06060943
- A. Hejna, J. Haponiuk, L. Piszczyk, M. Klein, K. Formela. *e-Polymers*. **17**, 5, 427-437 (2017). DOI: 10.1515/epoly-2017-0012
- J. Lenz, D. Pospiech, M. Paven, R.W. Albach, M. Gunther, B. Schartel, B. Voit. *Polym. Degrad. Stab.* **177**, Article 109168 (2020). DOI: 10.3390/polym11081242
- Q. Xu, T. Hong, Zh. Zhou, J. Gao, L. Xue. *Fire and Materials*. **42**, 1, 119-127 (2017). DOI: 10.1002/fam.2463
- M. Spirkova, M. Kubin, K. Dusek. *J. Macromol. Sci.* **27**, 4, 509-522 (1990). DOI: 10.1080/00222339009349572
- Р.Р. Власов, С.Д. Зайцев. *От химии к технологии шаг за шагом*. **5**, 3, 23-36 (2024). DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-23-36.
- R. von Merten, D. Lauerer, G. Braun, M. Dahm. *Macromol. Chem.* **101**, 1, 337-366 (1967).
- M.F. Sonnenschein. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley, New York, 2021, 512p.
- A. Duval, J. Sarazin, C. de Haas, A. Sarbu, S. Bourbigot, L. Averous. *Eur. Polym. J.* **210**, Article 112938 (2024). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112938
- D.R. Gilbert. *J. Cell. Plast.* **22**, 1, 69-79 (1986). DOI: 10.1177/0021955x8602200104
- G.S. Shaliwal, S. Anandon, K. Chandrashekara, J. Lees, P. Nam. *Eur. Polym. J.* **107**, 105-117 (2018). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.001
- J. Reignier, F. Mechlin, A. Sarbu. *Eur. Polym. J.* **163**, Article 110899 (2022). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110899
- Дж. М. Бюист. *Композиционные материалы на основе полиуретанов*: пер. с англ. Химия, Москва, 1982, 240с.
- J. Reignier, F. Mechlin, A. Sarbu. *Polym. Test.* **93**, Article 106972 (2021). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106972
- X. Qian, Q. Liu, L. Zhang, H. Li, J. Liu, Sh. Yan. *Polym. Degrad. Stab.* **197**, Article 109852 (2022). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109852
- Y. Deng, R. Dewil, L. Appels, R. Ansart, J. Baeyens, K. Qian. *J. Environ. Manag.* **278**, 1, Article 111527 (2021). DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111527
- A. Arbenz, A. Frache, F. Cuttica, L. Averous. *Polym. Degrad. Stab.* **132**, 62-68 (2016). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.035

### References

- J. Gou, K. Sasaki, K. Ashida. *J. Cell. Plast.* **31**, 6, 548-564 (1995). DOI: 10.1177/0021955x9503100604
- C. Brondi, E. Di Maio, L. Bertuceli, V. Parenti, Th. Mosciatti. *Polymer*. **228**, Article 123877 (2021). DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123877

3. T. Watanabe, H. Sasaki, Yu. Nakashima, N. Miyamoto, H. Takamura, K. Nakano, T. Okada. *Mar. Adv.* **6**, 21, 7837-7846 (2025). DOI: 10.1039/d5ma00651a
4. J. Lenz, D. Pospiech, M. Paven, R.W. Albach, B. Voit. *Polym. Degrad. Stab.* **177**, Article 109168 (2020). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109168
5. V.V. Zharkov, R.R. Vlasov. *J. Cell. Plast.* **58**, 6, 877-891 (2022). DOI: 10.1177/0021955x221141544
6. Y. Guo, M. Muuronen, P. Deglmann, F. Lucas, R.P. Sijbesma, Z. Tomovic. *J. Org. Chem.* **86**, 8, 5651-5659 (2021). DOI: 10.1021/acs.joc.1c00119
7. A. Al Nabulsi, D. Cozzula, T. Hagen, W. Leithner, T.E. Müller. *Polym. Chem.* **9**, 39, 4891-4899 (2018). DOI: 10.1039/c8py00637g
8. J.N. Gibb, J. Goodman. *Org. Biomol. Chem.* **11**, 1, 90-97 (2013). DOI: 10.1039/c2ob26547h
9. B. Raffel, C.J. Loevenich. *J. Cell. Plast.* **42**, 1, 17-47 (2006). DOI: 10.1177/0021955x06060943
10. A. Hejna, J. Haponiuk, L. Piszczyk, M. Klein, K. Formela. *e-Polymers.* **17**, 5, 427-437 (2017). DOI: 10.1515/epoly-2017-0012
11. J. Lenz, D. Pospiech, M. Paven, R.W. Albach, M. Gunther, B. Schartel, B. Voit. *Polym. Degrad. Stab.* **177**, Article 109168 (2020). DOI: 10.3390/polym11081242
12. Q. Xu, T. Hong, Zh. Zhou, J. Gao, L. Xue. *Fire and Materials.* **42**, 1, 119-127 (2017). DOI: 10.1002/fam.2463
13. M. Spirkova, M. Kubin, K. Dusek. *J. Macromol. Sci.* **27**, 4, 509-522 (1990). DOI: 10.1080/00222339009349572
14. R.R. Vlasov, S.D. Zaycev. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step* **5**, 3, 23-36 (2024). DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-23-36.
15. R. von Merten, D. Lauerer, G. Braun, M. Dahm. *Macromol. Chem.* **101**, 1, 337-366 (1967).
16. M.F. Sonnenschein. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley, New York, 2021, 512p.
17. A. Duval, J. Sarazin, C. de Haas, A. Sarbu, S. Bourbigot, L. Averous. *Eur. Polym. J.* **210**, Article 112938 (2024). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112938
18. D.R. Gilbert. *J. Cell. Plast.* **22**, 1, 69-79 (1986). DOI: 10.1177/0021955x8602200104
19. G.S. Shaliwal, S. Anandon, K. Chandrashekara, J. Lees, P. Nam. *Eur. Polym. J.* **107**, 105-117 (2018). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.001
20. J. Reignier, F. Mechlin, A. Sarbu. *Eur. Polym. J.* **163**, Article 110899 (2022). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110899
21. J.M. Buist. *Composite materials based on polyurethanes*. Khimia, Moscow, 1982, 240p.
22. J. Reignier, F. Mechlin, A. Sarbu. *Polym. Test.* **93**, Article 106972 (2021). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106972
23. X. Qian, Q. Liu, L. Zhang, H. Li, J. Liu, Sh. Yan. *Polym. Degrad. Stab.* **197**, Article 109852 (2022). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109852
24. Y. Deng, R. Dewil, L. Appels, R. Ansart, J. Baeyens, K. Qian. *J. Environ. Manag.* **278**, 1, Article 111527 (2021). DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111527
25. A. Arbenz, A. Frache, F. Cuttica, L. Averous. *Polym. Degrad. Stab.* **132**, 62-68 (2016). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.035

© Р. Р. Власов – начальник научно-исследовательского отдела ООО «Дай Изолан», Владимир, Россия, vlasovr@dow-izolan.com; Л. А. Зенитова – д.т.н., проф. каф. Технологии синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, Liubov\_zenitova@mail.ru; zenith@kstu.ru

© R. R. Vlasov – Research & Development Department Manager, Dow Izolan LLC, Vladimir, Russia, vlasovr@dow-izolan.com; L. A. Zenitova – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Department of Synthetic Rubber Technology, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, Liubov\_zenitova@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 12.01.26.

Дата принятия рукописи в печать – 20.01.26.