

RYSZARD PILAWKA¹⁾, TADEUSZ SPYCHAJ¹⁾, ANIELA LEISTNER²⁾

Kompozycje epoksydowe sieciowane kompleksami imidazoli z kationem Cu(II)

Streszczenie — Sporządzono kompozycje żywicy epoksydowej Epidian 6 sieciowane utwardzaczami utajonymi — kompleksami imidazoli [2-metyloimidazolu (2M) lub 2-etylo-4-metyloimidazolu (2E4M)] z kationami Cu(II) albo, w celach porównawczych, z kationem Mg(II) — bądź też nieskompleksowanymi imidazolami 2M albo 2E4M. Badano czas życia kompozycji i parametry cieplne charakteryzujące ich proces sieciowania, mianowicie entalpię i temperaturę maksimum efektu cieplnego. Użycie sieciujących kompleksów imidazoli z kationem Cu(II) podwyższa wspomnianą temperaturę o 35—49 °C i powoduje nawet 30-krotne przedłużenie czasu życia kompozycji w temperaturze pokojowej. Określono też statyczne właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu odlewów z opisywanych kompozycji stwierdzając pewne pogorszenie tych cech w przypadku utwardzania kompleksami. Oceniano też wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych na podstawie wytworzonych kompozycji. W temperaturze pokojowej nie zależy ona od rodzaju utwardzacza, natomiast w temp. 120 °C utajone utwardzacze kompleksowe pozwalają na uzyskanie znacznie większej wytrzymałości na ścinanie (w szczególności w przypadku 2M) niż nieskomplikowane imidazole.

Słowa kluczowe: żywica epoksydowa, utwardzacz utajony, kompleks imidazolu z kationem Cu(II), czas życia kompozycji, statyczne właściwości mechaniczne, spoiny klejowe, wytrzymałość na ścinanie.

EPOXY COMPOSITIONS AND MATERIALS CURED WITH COMPLEXES OF IMIDAZOLES AND Cu(II) CATIONS

Summary — The compositions of Epidian 6 epoxy resin cured with latent hardeners: complexes of imidazoles [2-methylimidazole (2M) or 2-ethyl-4-methylimidazole (2E4M)] with Cu(II) cations, or for comparison with Mg(II) cation and non-complexed 2M or 2E4M imidazoles (Table 1), were prepared. Pot lifetime and thermal parameters characterizing curing process, namely enthalpy and temperature of maximum heat effect (Table 1 and 2, Fig. 1) were investigated. The use of complexes of imidazoles with Cu(II) cation shifts this temperature upward 35—49 °C and extends pot lifetime of the composition at ambient temperature even 30 times. Static mechanical properties at tension and bending of casts made of the compositions discussed were determined (Table 3 and 4). Shear strength of adhesive joints based on the compositions has been evaluated. Shear strength at room temperature does not depend on curing agent type. However, at temp. 120 °C complexes of latent hardeners let reach much better shear strength than that caused by non-complexed imidazoles, especially 2M (Table 5).

Key words: epoxy resin, latent hardener, complex of imidazole with Cu(II), pot lifetime of a composition, static mechanical properties, adhesive joints, shear strength.

Materiały epoksydowe powszechnie dostępne na rynku handlowym stanowią najczęściej układy tzw. dwuskładnikowe obejmujące odrębnie żywicę i utwardzacz. Przed zastosowaniem takich kompozycji jest konieczne wymieszanie jej składników. Operacja mieszania, zwłaszcza wykonywana w „polowych” warunkach, może stwarzać określone trudności. Wylimitowanie tego typu problemów umożliwiają kompozycje „jednoskładnikowe”, wykorzystujące utajone środki sieciujące [1]. Badania nad utajonymi utwardzaczami oraz jednoskładnikowymi kompozycjami epoksydowymi z ich udziałem prowadzi się od ponad 30 lat [1, 2], w tym

¹⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, e-mail: Tadeusz.Spychaj@ps.pl

²⁾ Polymerics GmbH, Landsberger Alle 378, D-12681 Berlin, Niemcy.

także stanowiące przedmiot naszej obecnej publikacji prace w dziedzinie pochodnych imidazoli z kationami metali [2—10]. Barton i współpr. [7] określili, że wartość temperatury maksymalnego efektu cieplnego reakcji sieciowania kompozycji epoksydowych z kompleksem imidazol/Cu(II) są o 20—50 °C wyższe niż układów żywica epoksydowa/nieskompleksowany imidazol; stwierdzili również, że znany efekt obniżania tej temperatury w trakcie przechowywania kompozycji epoksydowych z nieskompleksowanym imidazolem jest mniej wyraźny w przypadku krótkiego (<100 h) czasu magazynowania. Wykorzystując techniki ¹H NMR, EPR oraz DSC badano termiczny rozkład kompleksu imidazol/Cu(II) stwierdzając, że następuje on w temp. 120—130 °C [7].

Inne utwardzacze utajone żywic epoksydowych, będące również przedmiotem zainteresowania zespołu Instytutu Polimerów Politechniki Szczecińskiej, stanowią kompleksowe związki imidazoli z BF_3 (cieczki jonowe) [10] oraz produkty degradacji poli(tereftalanu etylenu) (PET) alkanoloaminami [11—13].

W literaturze brak danych na temat wpływu zawartości imidazolu w kompleksie z kationem metalu na właściwości cieplne oraz mechaniczne, w szczególności zaś na wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych utwardzanych tą klasą utwardzaczy. Tym właśnie zagadnieniem jest poświęcony niniejszy artykuł; przedstawiamy w nim wyniki prac dotyczących otrzymywania kompleksów imidazoli (2-metyloimidazolu oraz 2-etylo-4-metyloimidazolu) z kationami Cu(II) oraz ich przydatności technologicznej w charakterze utajonych środków sieciujących żywice epoksydowe.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Żywica Epidian 6 — produkt ZCh Organika-Sarzyna SA w Nowej Sarzynie, liczba epoksydowa 0,52 mola/100 g, lepkość ok. 13 Pa · s w temp. 25 °C.

— Imidazole: 2-metyloimidazol (2M) i 2-etylo-4-metyloimidazol (2E4M) o czystości 98 % (Sigma-Aldrich).

— Siarczan(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oraz siarczan(VI) magnezu(II) ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Synteza kompleksów imidazoli z kationami metalu

Według zmodyfikowanej receptury opisanej w [4, 5] wytworzono siedem kompleksów z udziałem dwóch wymienionych imidazoli i kationów Cu(II) bądź — w celach porównawczych — kationów Mg(II) . Reakcje prowadzono w trzech rozpuszczalnikach: wodzie, metanolu lub etanolu. Odpowiednie ilości siarczanu danego metalu rozpuszczano w określonym rozpuszczalniku (por. tabela 1) a następnie dodawano imidazol — 2E4M lub 2M. Po upływie 24 h roztwór dekantowano, uzyskany osad kompleksu przepłukiwano 3-krotnie acetonem i suszono.

Otrzymywanie kompozycji epoksydowych

W kompozycjach sieciowanych za pomocą uzyskanych kompleksów na 100 cz. mas. żywicy epoksydowej wprowadzano, mieszając mechanicznie, 10 cz. mas. kompleksu. W stosowanych natomiast do celów porównawczych kompozycjach sieciowanych nieskompleksowanymi imidazolami na 100 cz. mas. żywicy używano — zgodnie z przyjętą praktyką — 1 cz. mas. utwardzacza; stwierdzono przy tym, że zwiększanie tej ilości nie wpływa już na dalsze uzyskiwane efekty.

W kompozycjach do odlewów poddawanych badaniom właściwości mechanicznych w celu zminimalizo-

wania tendencji do sedymentacji, w ciekłej kompozycji żywicznej, drobnoziarnistego proszku środka sieciującego stosowano dodatkowo napełniacz — krzemionkę Aerosil R202 (prod. Degussa, średnica ziarna 40 nm) w ilości 2 % mas. względem żywicy.

Metodyka badań

— Termograwimetryczne oznaczania zawartości imidazoli w kompleksach (na podstawie ubytku masy), wykonywano z zastosowaniem urządzenia Hi-Res TGA-2950 firmy TA Instruments (szybkość ogrzewania 10 °C/min).

— Czas życia sporządzonych kompozycji epoksydowych określano na podstawie oceny za pomocą reometru zmiany ich lepkości w funkcji czasu przechowywania; za granicę przydatności do przetwórstwa przyjęto wartość 1000 Pa · s.

— Przebieg procesu sieciowania badano metodą DSC przy użyciu aparatu DSC-2950 firmy TA Instruments (szybkość ogrzewania 10 °C/min).

— Wytrzymałość na zginanie określano wg EN-ISO 527 (szybkość zginania 1 mm/min) wykorzystując maszynę wytrzymałościową Instron 4206.

— Wytrzymałość na rozciąganie wg EN-ISO 927 scharakteryzowano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick typ Z010N.

— Aby ocenić wytrzymałość na ścinanie w temperaturze pokojowej i w temp. 120 °C spoin klejowych na podstawie omawianych kompozycji przeprowadzono badania zgodnie z normą PN-ISO 4587 stosując maszynę wytrzymałościową Zwick typ Z010N (prędkość ścinania 5 mm/min). Kleje (kompozycje żywica epoksydowa + utwardzacz) nanoszono w tym celu między płytki aluminiowe i obciążano siłą 173 N. Podłoże sklejące na zakładkę stanowiły płytki z duraluminium PA6; ich powierzchnie przygotowywano według PN-69/C-89300.

Wszystkie odlewy i kleje epoksydowe utwardzano przed badaniem w temp. 140 °C przez 4 h.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Reaktywność utwardzaczy

W celu oceny reaktywności kompozycji kompleks imidazolu/żywica epoksydowa, określano ich czas życia na podstawie zmian lepkości w toku przechowywania.

Symbole otrzymanych kompleksów imidazoli z kationami Cu(II) lub Mg(II) , teoretyczne i oznaczone doświadczalnie stosunki molowe imidazol/kation metalu oraz udziały masowe imidazolu w kompozycjach z żywicą a także czas życia tych kompozycji zestawiono w tabeli 1.

Jak widać, rzeczywiste zawartości imidazolu w kompleksach z kationem Cu(II) są na ogół mniejsze od teoretycznych, a tylko w przypadku próbek 4 i 7 stwierdzono

Tabela 1. Charakterystyka badanych utwardzaczy oraz czasy życia kompozycji epoksydowych z ich udziałem
Table 1. Characteristics and symbols of hardeners tested and pot lifetimes of epoxy compositions prepared with them

Nr próbki	Symbol ^{*)}	Stosunek molowy imidazol:kation metalu		Rozpuszczalnik	Udział imidazolu w kompleksie z metalem, % mas.	Czas życia kompozycji epoksydowej, doby
		teoretyczny	oznaczony ^{**)}			
1.	Cu[2E4M] ₂ SO ₄	2:1	0,9:1	woda	58,1	89
2.	Cu[2E4M] ₄ SO ₄	4:1	3,2:1	woda	83,2	47
3.	Cu[2M] ₂ SO ₄	2:1	1,1:1	woda	59,7	89
4.	Cu[2M] ₄ SO ₄	4:1	4,2:1	woda	84,4	89
5.	eCu[2E4M] ₄ SO ₄	4:1	3,9:1	etanol	85,8	25
6.	mCu[2E4M] ₄ SO ₄	4:1	3,3:1	metanol	83,6	25
7.	Mg[2E4M] ₄ SO ₄	4:1	4,5:1	woda	94,8	7
8.	2M	—	—	—	—	3
9.	2E4M	—	—	—	—	3

^{*)} Litery e oraz m w symbolach próbek 5 i 6 oznaczają użyty rozpuszczalnik, odpowiednio, etanol lub metanol.

^{**)} Określony termogravimetrycznie.

udział molowy imidazolu większy od teoretycznego. Różnice między wartościami oznaczanymi a teoretycznymi należy przypisać ograniczonej dokładności oznaczeń termogravimetrycznych.

Tabela 2. Entalpia i temperatura maksimum efektu cieplnego procesu sieciowania kompozycji epoksydowych z utwardzaczami imidazolowymi

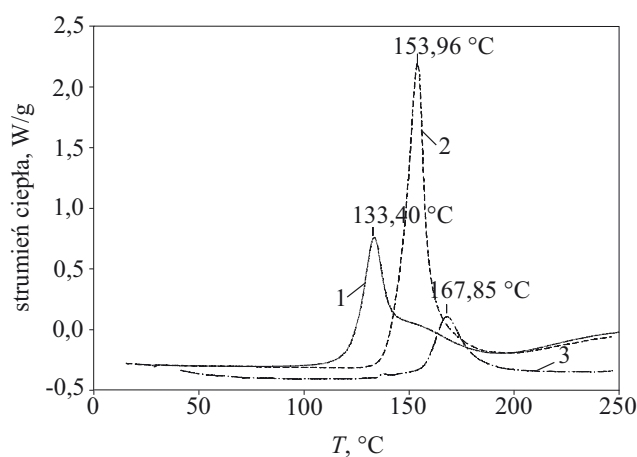
Table 2. Values of enthalpy and temperature of maximum heat effect of the processes of epoxy compositions curing with imidazole hardeners

Nr próbki	Symbol utwardzacza	Entalpia procesu sieciowania, J/g	Temperatura maksimum efektu cieplnego, °C
1.	Cu[2E4M] ₂ SO ₄	59,67	168
2.	Cu[2E4M] ₄ SO ₄	189,80	154
3.	Cu[2M] ₂ SO ₄	78,35	176
4.	Cu[2M] ₄ SO ₄	96,37	163
5.	eCu[2E4M] ₄ SO ₄	367,80	162
6.	mCu[2E4M] ₄ SO ₄	177,20	160
7.	Mg[2E4M] ₄ SO ₄	77,46	161
8.	2M	188,60	127
9.	2E4M	124,50	133

W tabeli 2 zestawiono określone metodą DSC wartości entalpii procesu sieciowania oraz temperaturę, w której obserwuje się maksymalny efekt energetyczny towarzyszący temu procesowi.

Entalpia procesu sieciowania mieści się w przedziale 60—368 J/g. Stosunkowo niedużymi wartościami tego parametru w połączeniu z najdłuższymi czasami życia odznaczają się kompozycje zawierające kompleks imidazolu 2M z kationem Cu(II) (próbki 3 i 4, tabele 1 i 2) oraz układ z udziałem Cu[2E4M]₂SO₄ (próbka 1).

Termogramy kompozycji żywicy epoksydowej z 2E4M bądź z wodnymi kompleksami tego imidazolu z kationami Cu(II) przedstawia rys. 1. Z ich przebiegu oraz z danych w tabeli 2 wynika, że temperatura maksimum efektu cieplnego kompozycji sieciowanych komp-



Rys. 1. Przebiegi termogramów kompozycji: 1 — E6/2E4M (próbka nr 9 wg tabeli 1), 2 — E6/Cu(2E4M)₄ (próbka nr 2 wg tabeli 1) 3 — E6/Cu(2E4M)₂ (próbka nr 1 wg tabeli 1)

Fig. 1. Courses of thermograms of the compositions: 1 — E6/2E4M (sample No. 9 at Table 1), 2 — E6/Cu(2E4M)₄ (sample No.2 at Table 1), 3 — E6/Cu(2E4M)₂ (sample No.1 at Table 1)

leksami przesuwa się w stronę większych wartości w stosunku do odpowiedniej temperatury dotyczącej układów epoksydowych sieciowanych nieskompleksowanymi imidazolami, mianowicie w przypadku kompozycji sieciowanych kompleksami 2E4M/Cu(II) od 133 °C do 168 °C a w przypadku układów 2M/Cu(II) od 127 °C do 176 °C. Wyniki te są zgodne z doniesieniami Bartona i współpr. [7].

Wartości zestawione w tabelach 1 i 2 wskazują na korelacje między przedłużonym czasem życia, entalpią (ΔH) sieciowania kompozycji epoksydowej i temperaturą maksimum efektu cieplnego a zdolnością do tworzenia kompleksów przez kation Cu(II) (duża, z tendencją do tworzenia z imidazolami więzi o charakterze kowalencyjnym) bądź układów jonowych w przypadku kationu Mg(II). W związkach o charakterze jonowym imidazol jest stosunkowo łatwo dostępny dla żywicy

epoksydowej — czas życia kompozycji Epidian 6/Mg[2E4M]₄ wynosi tylko 7 dób, w związku kompleksowym zaś dostępność imidazolu jest zdecydowanie mniejsza — czas życia kompozycji epoksydowych z kompleksami Cu(II) sięga 3 miesięcy.

Porównanie wyników doświadczalnych pozwala też na stwierdzenie, że oddziaływanie kompleksujące kationu Cu(II) z imidazolem 2M jest silniejsze niż z imidazolem 2E4M.

Właściwości mechaniczne odlewów z utwardzanych kompozycji epoksydowych

Tabele 3 i 4 zawierają, odpowiednio, wyniki prób statycznego rozciągania i zginania próbek omawianych utwardzonych kompozycji epoksydowych.

T a b e l a 3. Wytrzymałość na rozciąganie (σ_M) oraz moduł Younga (E_t) odlewów z kompozycji epoksydowych utwardzanych kompleksami imidazoli z Cu(II) bądź nieskompleksowanymi imidazolami

T a b l e 3. Tensile strength (σ_M) and Young's modulus (E_t) of epoxy castings made of epoxy compositions cured with complexes of imidazoles with Cu(II) or non-complexed imidazoles

Lp.	Symbol utwardzacza ^{*)}	σ_M , MPa	E_t , MPa
1.	Cu[2E4M] ₄ SO ₄	26,2 ± 6,1	1420 ± 38
2.	Cu(2M) ₄ SO ₄	25,1 ± 3,9	1462 ± 72
3.	2E4M	42,6 ± 5,6	1912 ± 14
4.	2M	41,6 ± 1,6	1801 ± 51

^{*)} W przypadku użycia Mg(2E4M)₄ nie uzyskano kształtek odpowiedniej jakości do badań wytrzymałości na rozciąganie.

T a b e l a 4. Wytrzymałość na zginanie (σ_{fM}), moduł sprężystości (E_f) oraz strzałka ugięcia (s) odlewów kompozycji epoksydowych utwardzanych kompleksami imidazoli z kationami Cu(II) lub Mg(II) bądź nieskompleksowanymi imidazolami

T a b l e 4. Bending strength (σ_{fM}), modulus of elasticity (E_f) and deflection (s) of epoxy castings made of epoxy compositions cured with complexes of imidazoles with Cu(II) or Mg(II), or non-complexed imidazoles

Lp.	Symbol utwardzacza	σ_{fM} , MPa	E_f , MPa	s , mm
1.	Cu[2E4M] ₄ SO ₄	44,5 ± 2,2	2810 ± 79	2,16 ± 0,12
2.	Cu(2M) ₄ SO ₄	53,9 ± 5,9	2980 ± 210	2,55 ± 0,46
3.	Mg(2E4M) ₄ SO ₄	49,7 ± 10,7	2720 ± 83	2,54 ± 0,59
4.	2E4M	85,0 ± 5,6	3900 ± 92	3,00 ± 0,19
5.	2M	84,8 ± 14,9	3150 ± 115	4,03 ± 1,05

Wytrzymałość na rozciąganie (σ_M , tabela 3) materiałów epoksydowych sieciowanych imidazolowymi kompleksami Cu(II) (25—26 MPa) stanowi ok. 60 % wartości σ_M odnoszącej się do utwardzanych kompozycji sieciowanych nieskompleksowanymi imidazolami (ok. 42 MPa). Podobnie, moduł Younga (E_t) próbek zawierających kompleksy imidazolu (1420—1460 MPa) jest o ok. 30 % mniejszy niż E_t próbek utwardzanych niemodyfikowanymi imidazolami (1800—1900 MPa).

Wytrzymałość na zginanie (σ_{fM} , tabela 4) próbek sieciowanych kompleksami imidazoli z kationami metali (45—54 MPa) wynosi 53—63 % σ_{fM} odnoszącej się do kompozycji utwardzonych czystymi imidazolami (85 MPa). Wartości modułu sprężystości przy zginaniu (E_f) kompozytów epoksydowych ze skompleksowanymi imidazolami są nieco mniejsze od wartości E_f żywicy sieciowanej 2M (3150 MPa). Zdecydowanie korzystnie wyróżnia się jedynie wartość $E_f = 3900$ MPa próbki z nieskompleksowanym imidazolem 2E4M. Kompleksowanie imidazoli kationami metali na ogół nie powoduje więc istotnego pogorszenia elastyczności opisywanych utwardzonych kompozycji epoksydowych.

Wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych z utwardzanych kompozycji epoksydowych

Zestawione w tabeli 5 wartości wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych sieciowanych kompleksami imidazoli z kationami metali bądź niemodyfikowanymi imidazolami oznaczone w temperaturze pokojowej różnią się w niewielkim stopniu, natomiast w temp. 120 °C korzystne, większe wartości ocenianego parametru charakteryzują kleje utwardzane skompleksowanymi imidazolami. Kompozycje utwardzane kompleksami imidazoli niezależnie od temperatury pomiaru zachowują się podobnie, podczas gdy utwardzanie niemodyfikowanymi imidazolami powoduje znaczne pogorszenie wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych w temp. 120 °C; w szczególności dotyczy to sieciowania z zastosowaniem 2M. Takie trudne do wyjaśnienia zjawisko może być efektem specyficznego działania katalitycznego w wysokiej temperaturze nieskompleksowanych imidazoli na otaczającą je matrycę polimerową. W wyniku tego następuje znaczne osłabienie więzi adhezyjnej na granicy faz spoina epoksydowa/podłoże aluminiowe.

T a b e l a 5. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych utwardzanych kompleksami imidazoli bądź niemodyfikowanymi imidazolami w temperaturze pokojowej i w temp. 120 °C

T a b l e 5. Shear strength of epoxy adhesives hardened with complexes of imidazoles or non-complexed imidazoles at room temperature and at 120 °C

Lp.	Symbol utwardzacza	Wytrzymałość na ścinanie, MPa	
		temp. pokojowa	temp. 120 °C
1.	Cu[2E4M] ₄ SO ₄	12,6 ± 0,29	13,4 ± 1,33
2.	Cu(2M) ₄ SO ₄	10,0 ± 0,39	9,6 ± 0,78
3.	Mg(2E4M) ₄ SO ₄	9,4 ± 0,53	10,3 ± 0,65
4.	2E4M	10,3 ± 0,60	7,8 ± 0,69
5.	2M	12,9 ± 1,47	1,9 ± 0,34

WNIOSKI

Kompozycje epoksydowe sieciowane kompleksami imidazoli z kationem Cu(II) cechują się występowaniem

przesunięcia maksimów efektu cieplnego towarzyszącego reakcji sieciowania do zakresu wyższych wartości temperatury (o 35—49 °C) i ok. 30-krotnie dłuższym czasem życia niż kompozycje sieciowane niemodyfikowanymi imidazolami. Zastąpienie w kompleksach imidazolowych kationu Cu(II) kationem Mg(II) powoduje wielokrotne skrócenie czasu życia kompozycji, który jest jednak wciąż ponad dwukrotnie dłuższy niż w przypadku użycia nieskompleksowanego imidazolu. Układy sieciowane kompleksami imidazoli z Cu(II) odznaczają się na ogół pogorszeniem wytrzymałości mechanicznej lecz cechuje je przy tym większa wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych w podwyższonej temperaturze 120 °C. Uzyskane wyniki potwierdzają przydatność tego typu kompleksów jako utwardzaczy w otrzymywaniu klejów epoksydowych o długim czasie życia, stanowią zatem podstawę do dalszych prac nad modyfikacją i ewentualną aplikacją takich układów adhezyjnych.

Praca częściowo finansowana ze środków MNiSzW, projekt PBZ-KBN-117/T08/2005.

LITERATURA

1. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002.
2. Farkas A., Strohm P. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1968, **12**, 159.
3. *Pat. W. Bryt.* 1 204 834 (1970).
4. *Pat. US* 3 635 894 (1972).
5. *Pat. US* 3 677 978 (1972).
6. *Pat. US* 4 487 914 (1984).
7. Barton J. M., Buist G. J., Hamerton I., Howlin B. J., Jones J. R., Liu S.: *J. Mater. Chem.* 1994, **4**, 379.
8. Barton J. M., Hamerton I., Howlin J. B., Jones J. R., Liu Sh.: *Polymer* 1998, **39**, 1929.
9. *Pat. US* 5 789 498 (1998).
10. Hamerton I., Howlin J. B., Jepson P.: *Coord. Chem. Rev.* 2002, **224**, 67.
11. Kowalczyk K., Spychaj T.: *Polimery* 2003, **48**, 833.
12. Spychaj T., Pilawka R.: *Polimery* 2001, **46**, 803.
13. Spychaj T., Pilawka R., Spychaj St., Bartkowiak A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, **43**, 862.

Otrzymano 22 VI 2007 r.