

PIOTR KRÓL, ANNA ŻMIHORSKA-GOTFRYD

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych
Aleja Powstańców Warszawy 6, 39-959 Rzeszów

Badania nad syntezą oligomerycznych prepolimerów uretanowych jako półproduktów do otrzymywania poliuretanów

STUDIES ON SYNTHESIS OF OLIGOMERIC URETHANE PREPOLYMERS AS INTERMEDIATES TO MAKE LINEAR POLYURETHANES

Summary — Polyaddition carried out at various mole ratios of tolyl diisocyanate and di- or trifunctional polyetherols gave urethane oligomers containing isocyanate or hydroxy groups as terminal groups (Tables 1, 2). The chemical structure of the products was studied by IR, H^1 -NMR and GPC (Figs. 1—5, Table 3). The oligomers were used to prepare cast PUR and their mechanical and thermal property data were determined (Table 5). Trials were made to correlate the chemical composition of the resulting oligomers and their M and MWD with those expected from the stoichiometry of the reaction and calculated by the REAKTOR program that simulates nonequilibrium linear polyaddition of diisocyanate (Table 4, Figs. 6—8) and polyol. The usefulness of the analytical methods used and of the numerical simulation applied is discussed for the technology of making urethanes.

Key words: urethane-isocyanate oligomers, urethane-hydroxyl oligomers, structure, linear polyaddition, numerical simulation, mechanical and thermal properties of polyurethanes.

Poliuretany (PUR) — produkty poliaddycji diizocyanianów i polioli — stanowią materiały konstrukcyjne i powłokowe powszechnie stosowane w budownictwie, wyrobach przemysłu motoryzacyjnego, tekstylnego, aparatury chemicznej i medycznej oraz w artykułach gospodarstwa domowego jako pianki elastyczne albo sztywne o porach otwartych lub zamkniętych, elastomery lane i termoplastyczne, powłoki ochronne, kleje oraz masy uszczelniające [1—6].

Z przeglądu literatury wynika, że dominują metody wytwarzania PUR oparte na wstępnej syntezie produktów pośrednich — prepolimerów izocyjanianowych, rzadziej oligomerów uretanowo-hydroksylowych — głównie z powodu uzyskiwania w ten sposób struktur o lepszym uporządkowaniu segmentów giętkich i sztywnych, decydujących o właściwościach fizycznych i mechanicznych tworzyw PUR [7—12]. Nadal poszukiwane są więc prepolimery izocyjanianowe jako półprodukty do pianek i lakierów [13—16], a także elastomerów otrzymywanych m.in. metodą reaktywnego wtrysku (RIM).

W technologiach RIM szczególne znaczenie mają metody symulacji komputerowych oparte na znajomości kinetyki reakcji diizocyanianów i polioli [17—20]. Pojawiają się także próby znacznie głębszego podejścia do

kwestii optymalizacji procesu stopniowej poliaddycji tych substratów [21, 22]. Wydaje się bowiem, że dotychczas nie uwzględniano w technologiach wytwarzania PUR — w takim stopniu jak by na to zasługiwały — czynników strukturalnych i zróżnicowanego na poszczególnych etapach poliaddycji składu chemicznego poliuretanu, wpływających w końcowym efekcie na budowę nadcząsteczkową powstającego polimeru. Duże znaczenie w poznaniu tych zjawisk miały badania dotyczące syntezy ciekłokrystalicznych PUR [23, 24]. Nie doprowadziły one wprawdzie do otrzymania takich spektakularnych materiałów typu PUR jak np. ciekłokrystaliczne, bardzo wytrzymałe mechanicznie włókna poliamidowe ("Kevlar"), ale uświadomiły badaczom możliwości wykorzystania ściśle programowanych metod syntezy sztywnych mezogenów uretanowych.

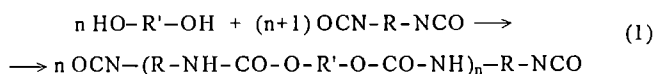
Jak wykazaliśmy we wcześniejszych naszych pracach, bardzo cennym narzędziem w technologii wytwarzania półproduktów do PUR mogą być metody numerycznego modelowania procesu poliaddycji, wykorzystujące modele kinetyczne [25]. Jest to obecnie możliwe dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod analizy instrumentalnej, takich jak wysoce sprawna chromatografia cieczowa (HPLC) i żelowa (GPC), spektroskopie FTIR i

NMR oraz różne odmiany spektrometrii masowej, umożliwiające rejestrację jonów molekularnych odpowiadających całym makrocząsteczkom [26].

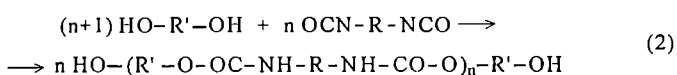
Kontynuując nasze badania i wykorzystując ostatnio opracowane algorytmy obliczeniowe, podjęliśmy tym razem próby bardziej wnikliwego analitycznego podejścia do syntezy prepolimerów uretanowych — podstawowych składników tworzących strukturę PUR. Przy użyciu typowych substratów, takich jak diizocyjanian toluilenu (TDI) oraz polieteru, syntetyzowaliśmy prepolimery izocyjanianowe i hydroksylowe, z których uzyskaliśmy liniowe lub częściowo rozgałęzione PUR. Skład chemiczny oligomerów, ich ciężary cząsteczkowe oraz rozkład tych ciężarów (RCC) na kolejnych etapach stopniowej poliaddycji analizowaliśmy metodą symulacji numerycznej na podstawie własnego programu obliczeniowego "Reaktor", a wyniki obliczeń konfrontowaliśmy z wynikami doświadczalnych badań rzeczywistych próbek PUR (oznaczaliśmy rozkłady ich ciężarów cząsteczkowych i skład chemiczny metodą GPC). Prezentowana praca dotyczy więc pogranicza teorii oraz praktyki technologii wytwarzania i przetwórstwa wyrobów poliuretanowych.

OLIGOMERYCZNE PREPOLIMERY URETANOWE

Prepolimery uretanowe są produktami o charakterze oligomerów i w zależności od rodzaju końcowych grup funkcyjnych dzieli się je na oligoizocyjaniany, syntetyzowane w warunkach nadmiaru izocyjanianu:



i oligourethanole (diole lub triole) wytwarzane wobec przeważającego udziału substratów hydroksylowych:



gdzie R to ugrupowanie alifatyczne, aromatyczne lub, rzadziej, alicykliczne, a R' jest najczęściej fragmentem polieteru lub poliestru o długim łańcuchu.

W szczególnych przypadkach ugrupowania R mogą stanowić fragmenty strukturalne wywodzące się z izocyjanuranów lub uretodionów [27—30], natomiast R' mogą być ugrupowaniami otrzymywanymi np. z pochodnych mocznika, melaminy, żywic nowolakowych lub kopolimerów hydroksywinyloowych [31—33].

Dla naszych rozważań nie jest tak bardzo istotna sama budowa chemiczna użytego małowcząsteczkowego lub oligomerycznego substratu, jak jego reaktywność, o której decydują głównie końcowe grupy funkcyjne. Zgodnie bowiem z mechanizmem poliaddycji, w procesie nierównowagowej polimeryzacji stopniowej reagują kolejno zarówno monomery, jak i powstające a czasem zanikające oligourethane, których ogólną strukturę chemiczną można przedstawić następująco:



gdzie: A — struktura wywodząca się od dwufunkcyjnego monomeru hydroksylowego; B — struktura diizocyjanianu; i, j — liczba segmentów odpowiednio, polioliowych lub izocyjanianowych w makrocząsteczce tego oligomeru; x, y — schematycznie zaznaczone grupy końcowe, odpowiednio -OH (typu d lub D) albo -NCO (typu e, E lub f, F).

Duże litery oznaczają tutaj bardziej reaktywne grupy -NCO (E, F) lub -OH (D) małowcząsteczkowych substratów (monomerów), a litery małe (e, f, d) — analogiczne, ale zazwyczaj o mniejszej już reaktywności grupy funkcyjne występujące w oligourethanach. Zmniejszenie tej reaktywności jest, zgodnie z fundamentalnym założeniem Flory'ego, wynikiem wyłącznie efektu podstawienia, a nie np. wymiarów samej cząsteczki polimeru [34].

W przypadku niektórych diizocyjanianów, np. 2,4-TDI, konieczne jest poza tym rozróżnienie grup -NCO typów E i F (E — bardziej reaktywna grupa w pozycji 4 pierścienia, F — średnio 1,5 razy mniej reaktywna grupa w pozycji 2) i analogicznie — w odniesieniu do wytwarzanych diizocyjanianourethanów — grup typu e lub f [35].

W przypadku innego powszechnie stosowanego w technologii PUR monomeru jakim jest 4,4'-diizocyjanian difenylenometanu (MDI) oczywiście E = F, czyli w konsekwencji w oligomerach utworzonych z jego udziałem także e = f, natomiast istnieją pewne mierzalne różnice reaktywności wynikające z efektu podstawienia, tak więc, ogólnie biorąc, E ≠ e.

W takim ujęciu w rozpatrywanym układzie reakcyjnym, w którym proces poliaddycji zapoczątkowuje reakcja między substratami A (np. 1,4-butanodiol, 1,6-heksanodiol, polioksyetylenodiol, polioksytetrametylenodiol) i B (2,4-TDI), mogą być obecne w zależności od postępu polimeryzacji następujące reagenty [36]:

- a/ monomery DD i EF, czyli A i B;
- b/ oligourethanodiole dd (trimery A₂B₁, pentamery A₃B₂, heptamery A₄B₃, itd.);
- c/ oligourethanohydroksymonoizocyjaniany ed, fd (diole A₁B₁, tetramery A₂B₂, heksamery A₃B₃...);
- d/ oligourethanodiiizocyjaniany ee, ef, ff (trimery A₁B₂, pentamery A₂B₃, heptamery A₃B₄...).

Po wyczerpaniu się monomerów reakcja może więc przebiegać dalej, dopóki nie ulegną przereagowaniu będące w niedomiarze grupy funkcyjne. Uwaga ta dotyczy jednak stosunkowo niewielkiego w procesach polimeryzacji w masie obszaru kinetycznego istniejącego, praktycznie biorąc, tylko do chwili zżelowania układu. W większości przypadków, mimo zapewniania efektywnego mieszania (wytlaczarka dwuślimakowa lub hydrodynamiczny agregat mieszający) część grup nie ma możliwości doreagowania i pozostaje w polimerze (np. -OH), albo już w warunkach dojrzewania wyrobu reaguje np. z obecną w otoczeniu wodą (-NCO).

Wychodząc z przedstawionych przesłanek, wykonaliśmy syntezy oligourethanów zakończonych grupami -NCO i -OH oraz podjęliśmy próby analizy procesu ich

wzajemnej polimeryzacji i scharakteryzowania otrzymanych produktów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— "Izocyn T-80": mieszanina izomerów 2,4- i 2,6-TDI (odpowiednio 80 i 20%); $T_w = 251^\circ\text{C}$, $d = 1,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $n_D = 1,5690$, produkt ZCh ZACHEM w Bydgoszczy.

— "Rokopol D-750": polioksypropylenodiol o $L_{OH} = 146 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, $M_n = 750 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; produkt ZCh Rokita SA w Brzegu Dolnym.

— "Rokopol 330": polieterol, kopolimer otrzymany przez oksypropylenowanie i następnie oksyetylenowanie gliceryny; $L_{OH} = 46 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, $M_n = 3500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, producent jw.

— Dilaurylian dibutylocyny o $d = 105 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $n_D = 1,468$ (Aldrich).

otrzymywano natomiast w wyniku przedłużania łańcuchów prepolimerów izocyjanianowych X i Y tymi samymi polioli, których używano na etapie 1 z zachowaniem podobnych warunków: czas wkraplania polioliu 30—40 min, temperatura 80°C , czas reakcji 2,5 h, katalizator laurylian dibutylocyny.

Dozowano więc "Rokopol D-750" lub "Rokopol 330" do ciekłego prepolimeru izocyjanianowego. Po zakończeniu reakcji oznaczano liczbę hydroksylową utworzonych produktów, które oznaczono jako XX i YY (tabela 2).

Otrzymywanie próbek poliuretanów do badania właściwości mechanicznych i cieplnych

Próbki do badań właściwości mechanicznych i cieplnych PUR otrzymywano w reakcji między wybranymi prepolimerami izocyjanianowymi i uretanowo-hydroksylowymi, stosując jako katalizator laurylian dibutylocyny w ilości 2% mas. w stosunku do składnika polioli-

Tabela 1. Charakterystyka syntetyzowanych prepolimerów izocyjanianowych

Table 1. Characteristics of synthesized isocyanate prepolymers

Symbol prepolimeru	Diizocyjanian r , mol/mol	Poliol $[A]_0$, mol · dm ⁻³	Gęstość prepolimeru, g · cm ⁻³	Lepkość prepolimeru, mPa · s	Oznaczona zawartość grup NCO, % mas.	Obliczona zawartość grup NCO, % mas.
X	"Izocyn T-80"	"Rokopol D-750"				
X1	2,04	1,03	1,135	19 131	7,85	7,91
X2	2,70	0,92	1,118	6565	10,83	11,72
X3	4,35	0,73	1,107	1267	17,81	18,66
Y	"Izocyn T-80"	"Rokopol 330"				
Y1	5,26	0,25	1,083	3175	7,65	7,16
Y2	7,69	0,33	1,093	1660	10,73	10,75
Y3	14,29	0,19	1,121	560	17,62	17,94

— Aceton cz.d.a. (Zakłady Chemiczne Dwory SA w Oświęcimiu).

— Alkohol izopropylowy cz.d.a. (POCH SA Gliwice).

— *n*-Dibutyloamina cz.d.a. (Lobo Feinchemie).

— Odważki analityczne (POCH SA Gliwice).

Odwadnianie obydwu "Rokopoli" prowadzono w następujących warunkach: $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 2,5 \text{ h}$, ciśnienie 1,33 kPa (10 mmHg), atmosfera ochronna N₂. Pozwoliło to na zmniejszenie zawartości wody z 0,1% w "Rokopolach" handlowych do ok. 0,02%.

Otrzymywanie prepolimerów

Prepolimery izocyjanianowe syntetyzowano z "Rokopolu D-750" (próbki X) lub "Rokopolu 330" (próbki Y) oraz "Izocynu T-80" w następujących warunkach: czas wkraplania polioliu 30 min, temperatura reakcji 80°C , czas reakcji 2,5 h. Ilości "Izocynu T-80" używanego do reakcji ze składnikami polioliowymi obliczono wg przyjętego planu (tabela 1), przy czym do "Izocynu" wkraplano odpowiedni polioli.

Prepolimery uretanowe zakończone grupami -OH

Tabela 2. Charakterystyka syntetyzowanych prepolimerów uretanowo-hydroksylowych

Table 2. Characteristics of synthesized urethane-hydroxyl prepolymers

Symbol prepolimeru ¹⁾	r , mol/mol	$[A_0]$, mol · dm ⁻³	Gęstość, g · cm ⁻³	Lepkość, mPa · s	L_{OH} (dośw.), mg KOH · g ⁻¹	Oznaczona zawartość grup OH, % mas.	Teoretyczna zaw. grup OH, % mas.
XX1	0,50	0,82	1,056	1917,6	67	2,02	1,32
XX2	0,50	0,91	1,032	1861,1	83	2,50	1,49
XX3	0,50	1,12	1,021	405,9	92	2,79	1,72
YY1	0,67	0,22	1,030	2256,8	25	0,76	0,37
YY2	0,67	0,24	1,032	1886,5	33	1,00	0,40
YY3	0,82	0,25	1,036	1077,2	55	1,67	0,23

¹⁾ Symbol XXn lub YYn oznacza, że dany prepolimer uretanowo-hydroksylowy został otrzymany w wyniku przedłużenia prepolimeru izocyjanianowego Xn lub Yn za pomocą, odpowiednio, "Rokopolu D-750" albo "Rokopolu 330", a więc tego samego polioli, który użyto w syntezie tego prepolimeru. Nie syntetyzowaliśmy natomiast oligomerów uretanowo-hydroksylowych typu XY_n i YX_n, choć oczywiście było to możliwe.

wego. Odpowiednie ilości obu półproduktów mieszano tak, aby zachować równomolowy początkowy stosunek grup -NCO do -OH [indeks r z zależności (4)] i mieszaninami napełniano formy z kauczuku silikonowego o znormalizowanych wymiarach. Otrzymane kształtki wygrzewano w temp. 50°C w ciągu 2 h, po czym wyjmowano je z form i sezonowano w temperaturze otoczenia przez 48 h.

Metody badawcze

Widma w podczerwieni rejestrowano w zakresie 600—4000 cm^{-1} , stosując spektrometr FT-IR "PARAGON 1000" i technikę HATR; próbki miały postać błony na kryształach ZnSe.

Widma $^1\text{H-NMR}$ zarejestrowano za pomocą aparatu "TESLA 587A" (80 MHz). Jako rozpuszczalnik zastosowano deuterowany sulfotlenek dimetylowy (DMSO- d_6), a wzorcem wewnętrznym był tetrametylosilan (TMS).

Skład chemiczny i rozkład ciężarów cząsteczkowych otrzymanych oligouretanów określano przy użyciu chromatografu żelowego firmy Knauer (Niemcy) wyposażonego w układ 4 kolumn o wymiarach: 250 mm x 7,5 mm x 3 μm z wypełnieniem "PL-GEL MIXED E" o porach średnicy 100, 1000, 10 000 i 100 000 Å. Zastosowano detekcję refraktometryczną (RI). Warunki pomiarów były następujące: temperatura $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, objętościowe natężenie przepływu eluentu $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, pętla zaworu dozującego $0,10 \text{ cm}^3$, stężenie roztworu prepolimeru 1% mas., czas analizy ok. 30 min, rozpuszczalnik — THF odwodniony nad sodem i destylowany w atmosferze azotu. Pracę chromatografu sterowano wg programu "Chroma", który jednocześnie wykorzystano do interpretacji uzyskanych krzywych elucji i przekształcania ich w krzywe różniczkowe RCC. Posłużono się wykonaną specjalnie w tym celu krzywą kalibracji:

$$\log M_n = -0,0207366 \cdot V_{ret} + 6,27896 \quad (3)$$

Powyższą zależność uzyskano na podstawie wzorców karbaminianowych syntetyzowanych z różnych izocyjanianów i alkoholi; wzorce te analizowano następnie w identycznych warunkach opisaną metodą GPC [26].

Otrzymane prepolimery bezpośrednio po zakończeniu syntezy charakteryzowano dodatkowo, oznaczając ich gęstość i lepkość oraz zawartość końcowych grup -NCO, a w przypadku oligomerów zakończonych grupami -OH — liczbę hydroksylową [37—40].

Właściwości fizyczne i mechaniczne lanych PUR oznaczano korzystając ze standardowych metod [41, 42]. Ich stabilność termiczną określano poprzez podanie charakterystycznych punktów termogramów TG/DTA: T_p — wartość temperatury początku rozkładu, T_{maks} — wartość temperatury, w której szybkość rozkładu osiąga maksimum i $T_{50\%}$ — wartość temperatury ubytku połowy masy próbki. Pomiary te wykonano za pomocą derywatografu MOM system Paulik-Paulik produkcji

węgierskiej w następujących warunkach: czas analizy 100 min, zakres temperatury 20—1000°C, odważka próbki 200 mg, atmosfera powietrza.

Symulacje numeryczne

Realizowane doświadczalnie procesy poliaddycji nie-stechiometrycznych symulowano także numerycznie wg własnego programu "Reaktor", opartego na modelu kinetycznym procesu stopniowej polimeryzacji diizocyanianu i polioliu [43]. Warunki początkowe równań modelowych obejmujące wyjściowe stężenie monomeru $[\text{OH}]_0$ oraz stosunek molowy początkowego stężenia grup funkcyjnych zdefiniowany zależnością (4)

$$r = \frac{[\text{NOC}]_0}{[\text{OH}]_0} = \frac{[\text{B}]_0}{[\text{A}]_0} \quad (4)$$

podano w tabelach 1 i 2. Przyjęte do obliczeń parametry zastosowanego modelu, tj. stała szybkości k_t reakcji drugiego rzędu grupy -NCO w położeniu 4 w 2,4-TDI z grupą -OH monomeru hydroksylowego oraz stała efektu podstawienia $p = 1,5$ [definiowana jako stosunek stałej szybkości reakcji grupy -NCO (typu E) do stałej szybkości reakcji grupy -NCO (typu e) w reakcji z grupą -OH typu D] przyjmowane do obliczeń symulacyjnych zostały wyznaczone w badaniach wcześniejszych [36]. Dotyczą one reakcji zachodzącej w temp. 80°C w obecności katalizatora cynoorganicznego ($k_t = 0,002 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) lub reakcji niekatalizowanej ($k_t = 0,001 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Obliczenia modelowe polegały na zbadaniu zmienności głównych funkcji, opisujących badany proces, mianowicie:

— Stężenia $C_{F_i}(t)$ kolejnych frakcji PUR wyrażonych w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, zdefiniowanych następująco:

$C_{F1} = [\text{A}] + [\text{B}]$ — frakcji monomerów,

$C_{F2} = [\text{A}_1\text{B}_1]$ — frakcji dimerów,

$C_{F3} = [\text{A}_2\text{B}_1] + [\text{A}_1\text{B}_2]$ — frakcji trimerów

itd. aż do frakcji F5 możliwej do wyodrębnienia i oznaczania ilościowego metodą GPC.

— Stopnia przereagowania (ALFA) grup funkcyjnych występujących w danym procesie w niedomiarze, np. grup -OH podczas syntezy prepolimeru izocyjanianowego:

$$\text{ALFA}(t) = \frac{[\text{OH}]_0 - [\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} \quad (5)$$

— Liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego $\text{SRM}(t)$ syntetyzowanego PUR.

WYNIKI I ICH DISKUSJA

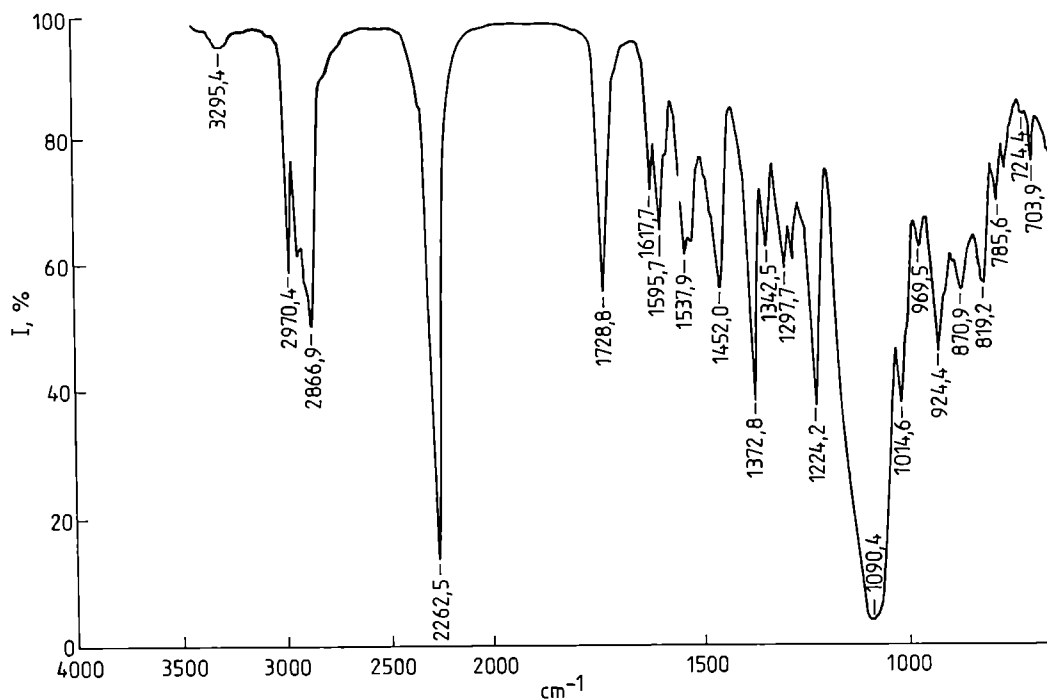
Prepolimery

Struktura

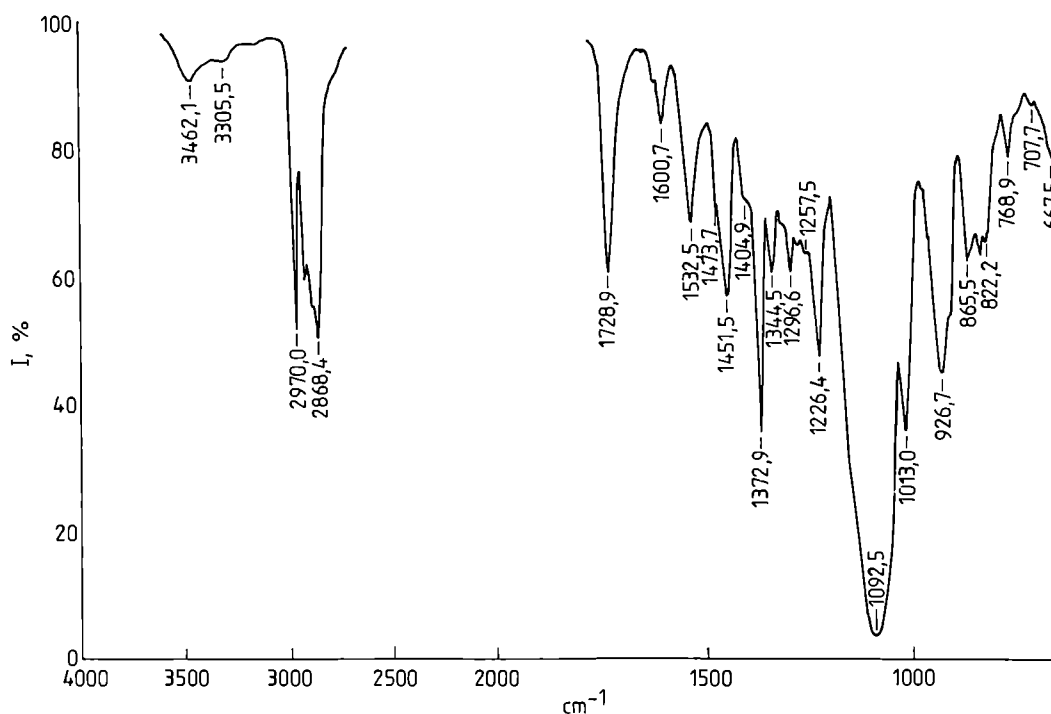
Potwierdzenie, że syntetyzowane prepolimery typu X_n i Y_n są, jak oczekiwaliśmy, głównie oligouretano-izocyjanianami uzyskaliśmy na podstawie widm FT-IR, na których jest widoczne szerokie pasmo 2265 cm^{-1} , cha-

rakterystyczne dla grupy $-NCO$ oraz pasma amidowe I (1728 cm^{-1}) i amidowe II (1538 cm^{-1}) (rys. 1). Natomiast strukturę uretanowo-hydroksylową prepolimerów XXn i YYn potwierdzają, obok pasm amidowych, szerokie pasma $3470\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ drgań rozciągających grup $-OH$ (rys. 2).

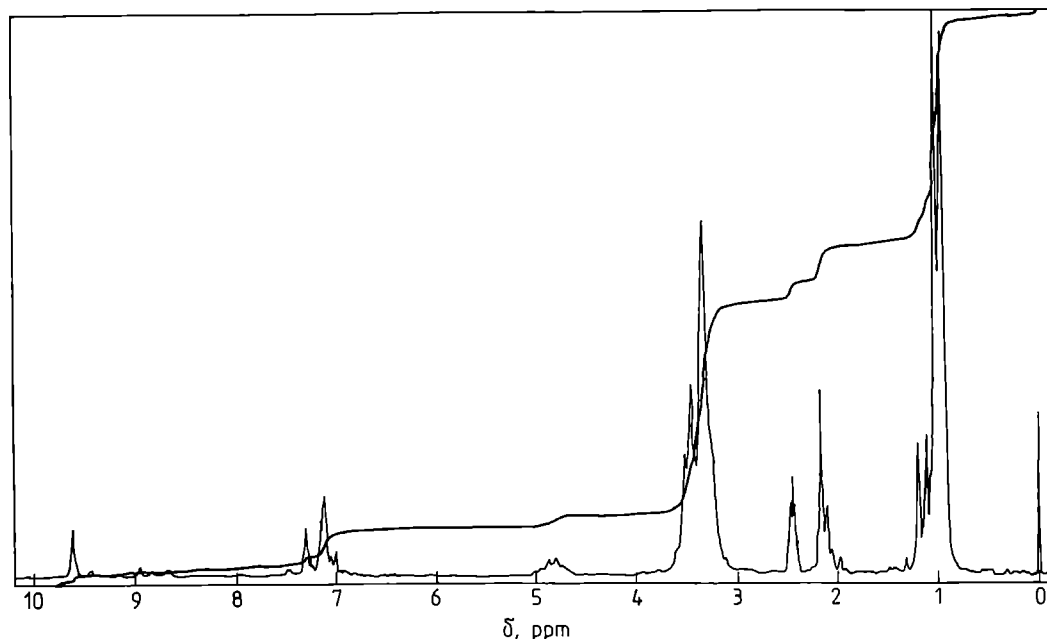
W widmach $H^1\text{-NMR}$ prepolimerów izocyjanianowych (rys. 3) obserwowaliśmy sygnały charakterystyczne dla pierścienia aromatycznego, mianowicie multiplet w zakresie $6,6\text{--}7,4\text{ ppm}$ i ostry singlet $1,8\text{--}2,13\text{ ppm}$ odpowiadający rezonansowi grupy metylowej połączonej bezpośrednio z pierścieniem. Przy ok. $2,18\text{--}$



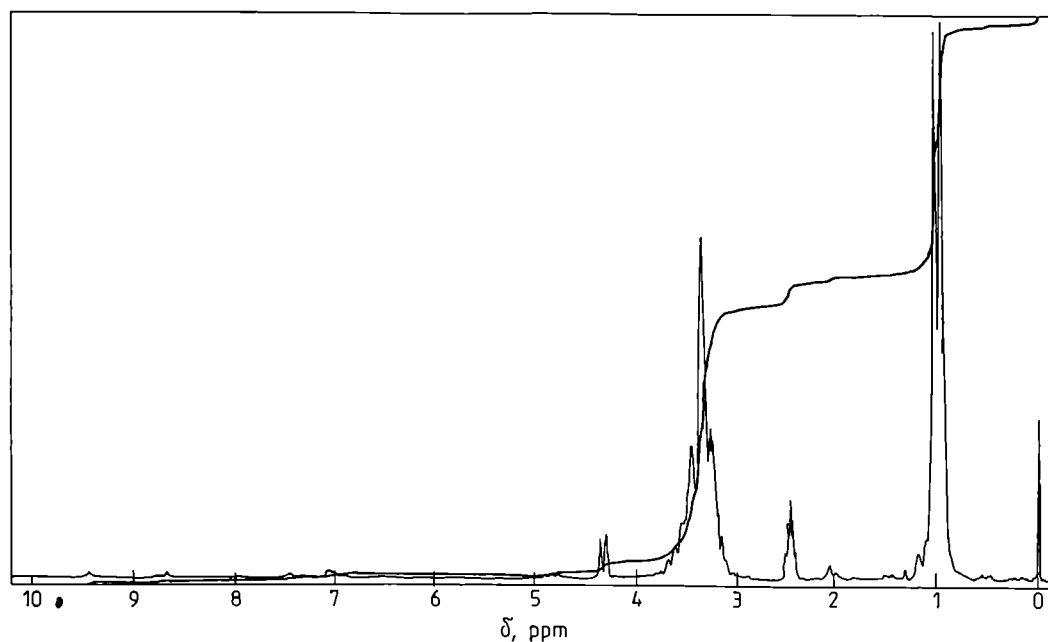
Rys. 1. Widmo IR prepolimeru izocyjanianowego otrzymanego w procesie Y1 wg tabeli 1
Fig. 1. IR spectrum of an isocyanate prepolymer prepared by procedure Y1 (Table 1)



Rys. 2. Widmo IR oligomeru hydroksylowego otrzymanego w procesie XX1 wg tabeli 2
Fig. 2. IR spectrum of a hydroxyl oligomer prepared by procedure XX1 (Table 2)



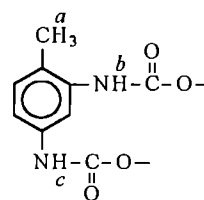
Rys. 3. Widmo H^1 -NMR prepolimeru izocyjanianowego otrzymanego w procesie X1
 Fig. 3. H^1 -NMR spectrum of the isocyanate prepolymer prepared by procedure X1



Rys. 4. Widmo H^1 -NMR prepolimeru uretanowo-hydroksylowego otrzymanego w procesie XX1
 Fig. 4. H^1 -NMR spectrum of the urethane-hydroxyl prepolymer prepared by procedure XX1

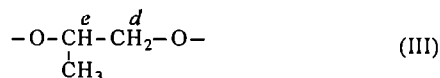
2,2 ppm pojawiał się dodatkowy singlet pochodzący prawdopodobnie od grupy $-CH_3$, nieprzereagowanego 2,4- lub 2,6-TDI. Rozróżnienie sygnałów pochodzących od tych izomerów, a także analogicznych sygnałów od pochodnych oksyalkilenowych typu 2-izocyjaniano-4-toluilenuretanu lub 2,4-toluilendiuretanu jest możliwe dopiero w razie zastosowania spektrometru o znacznie większym natężeniu pola magnetycznego [26]. Protony grupy $-NH-$ ugrupowania uretanowego dawały ostry charakterystyczny singlet przy 9,48 ppm

(b) oraz dublet przy 9,66 ppm (c) (prawdopodobnie są to blisko siebie leżące singlety pochodzące od odpowiednich mono- i diuretanów):



(II)

Obecność struktury oligooksypropylenodiolu w otrzymanych prepolimerach potwierdza dublet przy 0,82 ppm odpowiadający protonom grupy $-\text{CH}_3$ połączonej z grupą metinową oraz sygnał (d) przy 3,18 ppm (dublet) i sygnał (e) przy 3,75 ppm (multiplet) pochodzące od poniższego fragmentu strukturalnego:

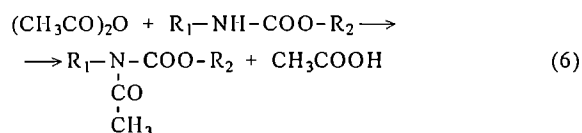


W widmach prepolimerów hydroksylowych (rys. 4) widoczny jest dodatkowo multiplet przy ok. 3,41 ppm pochodzący od grupy $-\text{CH}_2-$ połączonej z grupą $-\text{OH}$ oraz multiplet przy 4,8 ppm od protonów grupy $-\text{OH}$.

Skład chemiczny

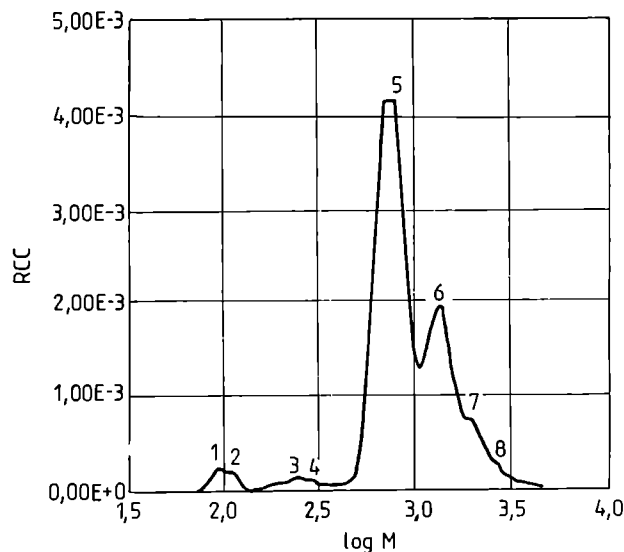
Do obliczenia ilości reagentów niezbędnych w kolejno wykonywanych reakcjach posłużyliśmy się idealnymi strukturami prepolimerów izocyjanianowych [równanie (1)] i uretanowo-hydroksylowych [równanie (2)]. Występująca w tych równaniach liczba segmentów uretanowych oznaczona jako n jest liczbą całkowitą tylko w odniesieniu do określonych indywiduów chemicznych (makrocząstek), natomiast w przypadku rzeczywistej mieszaniny reakcyjnej liczba n może przybierać także wartości niecałkowite, a w przypadku znacznego udziału monomerów (np. na początku reakcji) — także wartości $n < 1$. Dlatego wyniki oznaczania zawartości grup końcowych (tabela 1), choć zgodne z wartościami obliczonymi na podstawie przewidywanej struktury oligoureтанu, świadczą nie tyle o otrzymaniu ściśle oczekiwanego produktu reakcji, ale raczej o statystycznej zgodności założonego i otrzymanego doświadczalnie składu całej mieszaniny polimerowej.

Porównanie wyników analiz chemicznych z wartościami obliczeniowymi pozwala wnioskować, że o ile podane w tabeli 1 wyniki oznaczeń wolnych grup $-\text{NCO}$ w prepolimerach izocyjanianowych można uważać za w pełni wiarygodne, to wyniki dotyczące liczby hydroksylowej oligomerów uretanowo-hydroksylowych (tabela 2) są zawyżone w stosunku do wartości oczekiwanych; można to wyjaśnić uboczną nieilościowo zachodzącą reakcją acetylowania grup $-\text{NH}-$:



gdzie: R_1, R_2 — fragmenty poliuretanu.

Bardziej dokładne dane dotyczące rzeczywistego składu otrzymanych mieszanin uzyskaliśmy dopiero dzięki analizom GPC poszczególnych próbek oraz wynikom symulacji numerycznej. Zastosowana procedura analityczno-obliczeniowa, wykorzystująca stechiometrię poszczególnych reakcji, pozwoliła na dokonanie interpretacji chromatogramów i na wyznaczenie — na podstawie równania kalibracyjnego (3) — krzywych RCC.



Rys. 5. Uzyskana metodą GPC krzywa RCC prepolimeru izocyjanianowego otrzymanego w procesie X1

Fig. 5. GPC produced RCC curve for the isocyanate prepolymer prepared by procedure X1

Rysunek 5 przedstawia krzywą RCC jednego z prepolimerów scharakteryzowanych w tabelach 1 i 2, natomiast składniki przypisane kolejnym pikom wszystkich prepolimerów zawiera tabela 3.

Niektórych zaobserwowanych pików nie udało się jednak jednoznacznie zinterpretować. Dotyczy to w szczególności składników o ciężarach cząsteczkowych mniejszych od ciężaru cząsteczkowego użytego polioliu (tj. 750 lub 3500), ponieważ w tym zakresie często uwiadcniają się, obok zasadniczego mechanizmu GPC opartego na wykluczaniu przestrzennym, także uboczne efekty adsorpcyjne, powodujące powstawanie dodatkowych pików, np. pików 1—4 na rys. 5. Z tego też powodu nie podjęliśmy się oznaczania w przedstawionych warunkach w próbkach X i Y wolnego TDI ($M = 174$), ewentualnie jego dimeru ($M = 348$), a także niewielkich ilości możliwych do zaistnienia produktów reakcji tych izocyjanianów z resztkowymi ilościami wody zawartymi w polioliach, czyli odpowiednich amin, lub nawet dalszych produktów reakcji powyższych izocyjanianów z tymi potencjalnymi aminami. Dowodem obecności takich związków są piki o długich czasach retencji, odpowiadające składnikom o ciężarach cząsteczkowych znacznie mniejszych od 1000. Związki te na dalszych etapach poliaddycji przechodzą prawdopodobnie do prepolimerów hydroksylowych XX oraz YY.

Podstawowym kryterium przypisania składnika określonemu pikowi krzywej RCC (obok jego ciężaru cząsteczkowego) była także stechiometria danego procesu. Nie było więc powodów, aby w procesach typu X lub Y doszukiwać się obecności oligomerów dihydroksylowych, np. A_2B_1 lub A_3B_2 , bądź też w procesach XX lub YY oligomerów diizocyjanianowych. Postępując w ten sposób nie można było jedynie zinterpretować piku

Tabela 3. Interpretacja chromatogramów GPC
Table 3. Interpretation of GPC chromatograms

Rodzaj prepolimeru	M_n ^{a)}	Przewidywany oligomer (M_n)	Udział masy frakcji oligomeru, %
X1	750 (5)	nie identyfikowano	63
	1335 (6)	A ₁ B ₂ (1098)	24
	1800 (7)	A ₂ B ₃ (2022)	4
	> 2500 (8)	A ₃ B ₃ (2772)	1
XX1	580	nie identyfikowano	41
	1100	A ₁ B ₁ (924)	9
	1800	A ₂ B ₁ (1674)	14
	> 2300	A ₃ B ₂ (2598)	23
X2	790	nie identyfikowano	74
	1350—1990	A ₁ B ₂ (1096), A ₂ B ₃ (2022)	12
XX2	350—890	nie identyfikowano	53
	1050	A ₁ B ₁ (924)	4
	1380—2500	A ₂ B ₁ (1674), A ₃ B ₂ (2598)	23
	> 2500	> A ₃ B ₃ (2772)	19
Y1	2320	nie identyfikowano	74
	3920	A ₁ B ₂ (3848)	6
	> 5100	> A ₂ B ₂ (7348)	5
YY1	2300	nie identyfikowano	47
	3980	A ₁ B ₂ (3848)	11
	5700	—	25
	7950	A ₁ B ₁ (7174)	16
Y2	2500	nie identyfikowano	67
	3160—3980	A ₁ B ₂ (3848)	4
YY2	2100-3020	nie identyfikowano	47
	3100—4000	A ₁ B ₂ (3848)	20
	5000—6300	A ₂ B ₁ (7174)	18
	7960	A ₂ B ₂ (7348)	8

^{a)} Liczby w nawiasie oznaczają numer pików na chromatogramie na rys. 5.

odpowiadającego ciężarowi cząsteczkowemu 5700 mieszaniny uzyskanej w procesie YY1 (tabela 3).

Analiza krzywych RCC wskazuje, że rozdział mieszanin PUR na frakcje o wąskich rozkładach uzyskaliśmy w przypadku oligouretano-izocyjanianów typu X i Y, natomiast w podanych warunkach rozdziały chromatograficzne oligomerów uretanowo-hydroksylowych XX i YY okazały się już znacznie słabsze, co jest wynikiem bardziej złożonego ich składu chemicznego. Najgorszy rozdział występuje w odniesieniu do oligomerów YY1 i YY2 otrzymanych na podstawie trójfunkcyjnego "Rokopolu 330". Tym niemniej, w każdym badanym przypadku jest widoczny stopniowy wzrost łańcucha na kolejnych etapach procesu. Ogólnie biorąc, syntetyzowane przez nas produkty stanowią mieszaninę oligomerów o $M_n < 10\ 000$.

Pomiary lepkościowe

Ważnym technologicznie kryterium oceny oligomero- wych półproduktów do syntezy PUR jest ich lepkość. Substancje te stanowią pod tym względem cieczy nie-

niutonowskie, których lepkość zależy nie tylko od samej budowy chemicznej, ale również od rozgałęzień i wzajemnych splątania łańcuchów, decydujących o oddziaływaniach fizycznych między elementami strukturalnymi. Czynniki te powodują zależność lepkości od konformacji łańcuchów, a ona z kolei zależy od wartości działających sił ścinających. W ogólnym przypadku lepkość oligomerów nie musi być więc proporcjonalna do ich ciężaru cząsteczkowego. Taką też prawidłowość zaobserwowaliśmy podczas badań reologicznych próbek oligomerów. Prepolimery rozgałęzione otrzymane z trójfunkcyjnego "Rokopolu 330" mają na ogół mniejszą lepkość niż ich analogi liniowe wytworzone z dwufunkcyjnego "Rokopolu D-750". Ponadto, lepkość prepolimerów typu X i Y oraz XX i YY zdecydowanie zmniejsza się ze wzrostem zawartości wolnych grup -NCO lub -OH, co wynika m.in. z wzrastającej obecności w takich mieszaninach małych cząsteczkowych frakcji monomerów i dimerów.

Wyniki obliczeń symulacyjnych

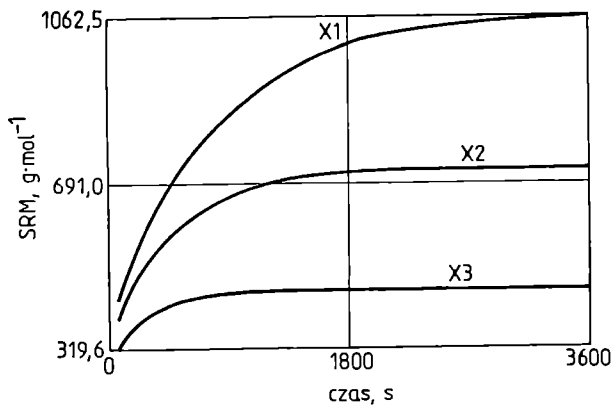
Dalszy etap badań polegał na skonfrontowaniu otrzymanych wyników oznaczeń chromatograficznych ze średnim ciężarem cząsteczkowym oligomerów powstających w warunkach procesu symulowanego wg programu "Reaktor".

Tabela 4. Wyniki symulacji numerycznej składu chemicznego oligouretanów

Table 4. Results of numerical simulation of chemical composition of oligourethanes

Symbol procesu (wg tabel 1 i 2)	SRM_{maks}	Czas osiągnięcia wartości SRM_{maks} min	Związki odpowiadające obliczonej wartości SRM_{maks}
X1	1062	60	A ₁ B ₂ (1098)
X2	718	40	A ₁ B ₂ + B (1098 + 174)
X3	450	20	A ₁ B ₂ + B (1098 + 174)
Y1	1040	30	A ₁ B ₃ + B (4022 + 174)
Y2	723	15	A ₁ B ₃ + B (4022 + 174)
Y3	450	10	A ₁ B ₃ + B (4022 + 174)
XX1	2571	100	A ₃ B ₂ (2598)
XX2	2271	110	A ₃ B ₂ + A ₂ B ₁ (2598 + 1674)
XX3	1971	110	A ₃ B ₂ + A ₂ B ₁ (2598 + 1674)
YY1	> 13 267	> 360	A ₁ B ₃ + A ₃ B ₁ (14 522 + 10 674)
YY2	> 12 502	> 360	A ₁ B ₃ + A ₃ B ₁ (14 522 + 10 674)
YY3	> 18 579	> 360	A ₇ B ₆ + A ₁ B ₃ (25 544 + 14 522)

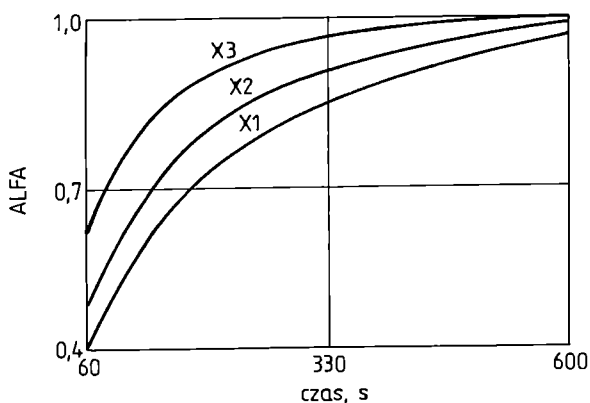
Tabela 4 przedstawia wyniki obliczeń maksymalnych wartości SRM oligouretanów uzyskanych w kolejnych reakcjach oraz odpowiadający im czas reakcji, a także struktury oligomerów możliwe do zaistnienia w obliczonym zakresie ciężarów cząsteczkowych. Obliczenia te dotyczą zarówno związków dwufunkcyjnych (X_n i XX_n), jak i trójfunkcyjnych (Y_n i YY_n). Rysunek 6 obrazuje przykład wykresu SRM w funkcji czasu badanych reakcji. Obliczone wartości są zgodne z ciężarami



Rys. 6. Wykresy modelowe funkcji SRM oligomerów otrzymywanych w procesach X1, X2 i X3 ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $k_1 = 0,001 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $p = 1,5$, $h = 5 \text{ s}$)

Fig. 6. Model plots of the SRM function for the oligomers prepared by procedures X1, X2 and X3 ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $k_1 = 0,001 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $p = 1,5$, $h = 5 \text{ s}$)

cząsteczkowymi oznaczonymi metodą GPC w próbkach pobranych po zakończeniu procesu (tabela 3), natomiast czas osiągnięcia maksymalnej wartości ciężaru cząsteczkowego (tabela 4) znacznie przekracza czas niezbędny do całkowitego przereagowania monomeru będącego w niedomiarze, liczony do chwili uzyskania wartości $ALFA(t) = 1$; przykład wykresu tej funkcji przedstawia rys. 7. Jest to zrozumiałe, ponieważ reakcja propagacji

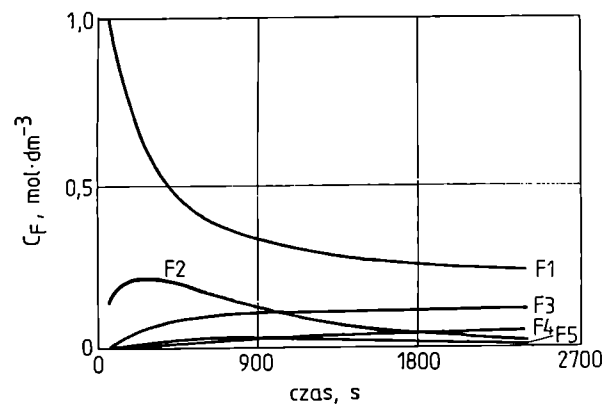


Rys. 7. Wykresy modelowe stopnia przereagowania ALFA monomeru hydroksylowego w procesach X1, X2 i X3

Fig. 7. Model plots of the degree of reaction of ALFA (hydroxyl monomer) in procedures X1, X2 and X3

łańcucha oligourethanu zachodzi także po wyczerpaniu się jednego z monomerów, choć na pewno znacznie wolniej. Ważne jest, że wyznaczone numerycznie czasy reakcji są krótsze od rzeczywistego czasu prowadzenia syntezy oligomerów (przekraczającego 2 h).

Rozkład stężeń poszczególnych frakcji w badanych procesach przedstawia dla przykładu rys. 8. Są to wykresy typowe dla układu reakcji następujących, za-



Rys. 8. Wykresy modelowe stężeń frakcji oligourethanów (C_F) w procesie XX1 otrzymywania oligomeru uretanowo-hydroksylowego

Fig. 8. Model plots of concentrations of oligourethane (C_F) fractions prepared by procedure XX1 used to make the urethane-hydroxyl oligomer

chodzących w idealnym reaktorze zbiornikowym. Zastosowana procedura matematycznej analizy zarejestrowanych krzywych RCC, poprzez opisanie ich pików za pomocą funkcji Gaussa, umożliwiła na razie tylko przybliżoną ocenę udziału masowego monomerów i oligomerów przypisanych do odpowiednich frakcji, obecnych w analizowanych mieszaninach oligourethanów. Wyników ilościowych w takiej postaci, jak w tabeli 3, nie można jeszcze wykorzystać do weryfikacji przewidywań modelowych, choć problem ten może być rozwiązany.

Poliuretany

Jak stwierdziliśmy na wstępie, głównym celem pracy było dokonanie analizy procesu stopniowej poliaddycji wybranych diizocyjanianów i polioli. Szczegółowe badania właściwości użytkowych otrzymanych PUR wykraczają tym samym poza zakres tematyczny prezentowanej pracy, tym niemniej uwzględniając ewentualne aspekty aplikacyjne postanowiliśmy ogólnie scharakteryzować pod tym względem PUR lane otrzymane na podstawie wytworzonych oligomerów. Zastosowana metoda przedłużania prepolimerów izocyjanianowych oligomerami uretanowo-hydroksylowymi prowadzi do powstawania PUR liniowego (w przypadku użycia dwufunkcyjnego "Rokopolu D-750") lub PUR po części usieciowanego (na podstawie długłańcuchowego trójfunkcyjnego "Rokopolu 330"). Tak zsyntetyzowane PUR zawierają w przewodzie segmenty giętkie $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ oraz $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, natomiast segmentami sztywnymi są w nich wyłącznie aromatyczne ugrupowania uretanowe pochodzące od 2,4- i 2,6-TDI. Brak jest natomiast krótkołańcuchowych sztywnych mezogenów z grupami uretanowymi pochodzącymi np. od adduktu diizocyjanianu i małowcząsteczkowego diolu; taką właśnie metodę syntezy przedstawiono np. w patencie

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne i ciepne usieciowanych kompozycji PUR
T a b l e 5. Mechanical and thermal property data of crosslinked PUR compositions

Substraty prepolimerowe (wg tabel 1 i 2)	Twardość °Sh A	Naprężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Uwagi	Stabilność termiczna ¹⁾		
					T_g , °C	T_{maks} , °C	$T_{50\%}$, °C
X1 + XX1	54,5	8,4	165	PUR liniowy	200	330	330
X2 + XX2	62,0	6,4	110		200	300	300
X3 + XX3	74,5	4,7	90		200	340	320
Y1 + YY1	44,0	5,3	220	PUR usieciowany	200	340	360
Y2 + YY2	58,0	3,5	185		200	350	350
Y3 + YY3	66,0	2,0	120		200	340	320

¹⁾ Wyniki pomiarów derywatograficznych.

[44], gdzie opisano metodę wytwarzania PUR wyłącznie na podstawie prepolimerów izocyjanianowych i hydroksylowych, których struktury zawierają identyczne ugrupowania polieterowe. Budowa ta nie jest jednak korzystna z punktu widzenia uzyskania dużej wytrzymałości i zarazem giętkości typowej dla elastomerów, gdzie powinny występować segmenty sztywne i giętkie zdolne do choćby częściowej separacji mikrofazowej.

Potwierdzają to dane zawarte w tabeli 5. Otrzymane przez nas PUR charakteryzują się stosunkowo znacznym wydłużeniem względnym (do 220%) w połączeniu z niezbyt dużą wytrzymałością mechaniczną (do ok. 10 MPa) i zróżnicowaną twardością (44—75°Sh A). Nie obserwowaliśmy wyraźnych różnic we właściwościach mechanicznych PUR otrzymanych na podstawie "Rokopolu D-750" i "Rokopolu 330", co świadczy o niewielkiej gęstości usieciowania tych ostatnich PUR. Natomiast różnice takie na korzyść po części usieciowanego PUR uwidaczniają się w zwiększonej stabilności termicznej układów Y1 + YY1 i Y2 + YY2.

Potencjalnymi zastosowaniami otrzymanych przez nas PUR mogą być materiały klejące i impregnujące oraz modyfikatory innych tworzyw polikondensacyjnych, ale wymaga to wykonania dodatkowych badań aplikacyjnych [45].

PODSUMOWANIE

Prowadząc kontrolowany proces poliaddycji diizocyjanianów i polioli w warunkach różnych stosunków monomerów otrzymaliśmy oligomery uretanowe zawierające końcowe grupy izocyjanianowe lub hydroksylowe. Budowa otrzymanych produktów została potwierdzona metodą spektroskopii IR. Z oligomerów tych na kolejnym etapie uzyskaliśmy lane PUR. Wykorzystując metody analizy chemicznej, pomiary lepkościowe oraz metodę chromatografii żelowej podjęliśmy próby skorelowania rzeczywistego składu chemicznego otrzymanych oligomerów oraz wartości i rozkładu ich ciężarów cząsteczkowych z danymi przewidywanymi wyłącznie na podstawie stechiometrii reakcji jak rów-

nież wartościami obliczonymi numerycznie wg programu komputerowego, symulującego nierównowagowy proces poliaddycji diizocyjanianu i polioliu.

Wykonane przez nas badania pozwoliły na stwierdzenie, że omawiane produkty są w rzeczywistości bardzo złożonymi mieszaninami, charakteryzującymi się polidispersyjnością zarówno składu chemicznego, jak i rozkładu ciężarów cząsteczkowych. Polidispersyjność ta zgodnie z przewidywaniami wzrasta w miarę kolejnych etapów przedłużania prepolimerów. Chromatografia GPC jest dogodną metodą obserwowania tych zmian, ale ilościowa interpretacja otrzymanych wyników jest trudna. Zagadnienie to jest jednak ważne, ponieważ niejednorodność RCC, obok budowy segmentowej, wpływa na oddziaływania między łańcuchami polimeru, a to decyduje o właściwościach mechanicznych PUR, istotnych z aplikacyjnego punktu widzenia, np. jako elastomerów konstrukcyjnych lub kompozycji powłokowych.

Ważnym narzędziem umożliwiającym analizowanie składu chemicznego oligouretanów może być metoda symulacji numerycznej, opracowana na podstawie uogólnionego i wcześniej zweryfikowanego doświadczalnie modelu kinetycznego procesu poliaddycji. Okazuje się, że uzyskiwane w ten sposób wyniki obrazujące zmiany składu chemicznego mieszanin oligouretanów w toku procesu byłyby bardzo trudne do uzyskania na drodze bezpośrednich pomiarów analitycznych, a niektóre z nich, np. stopień konwersji monomerów lub długość powstających łańcuchów, wywierają istotny wpływ na użytkowe właściwości PUR.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr 3T09B 151 10 finansowanego w latach 1996—99 przez Komitet Badań Naukowych

Stosowane oznaczenia i symbole

PUR — poliuretan
RCC — różniczkowy rozkład ciężarów cząsteczkowych
A, B — monomery PUR, odpowiednio hydroksylowy i izocyjanianowy

E, e — grupy -NCO w położeniu 4, odpowiednio w 2,4-TDI oraz w oligomerach uretanowych

F, f — grupy -NCO w położeniu 2, odpowiednio w 2,4-TDI oraz w oligomerach uretanowych

D, d — grupy -OH, odpowiednio w monomerze hydroksylowym i w oligouretanie

A, B, ed, ef, ee, ff, dd — oligomery uretanowe zakończone grupami -NCO lub -OH

$[A_0], [B_0]$ — stężenia początkowe monomerów

$[OH], [NCO]$ — stężenia chwilowe grup funkcyjnych

$[OH]_0, [NCO]_0$ — stężenia początkowe grup funkcyjnych

$F_1, F_2 \dots F_5$ — frakcje PUR

$C_{F_1}, C_{F_2} \dots C_{F_5}$ — stężenia frakcji PUR (mol·dm⁻³)

k_1 — stała szybkości reakcji drugiego rzędu grupy -NCO w położeniu 4 w 2,4-TDI z grupą -OH monomera A (oznaczoną przez D), przyjmowana do obliczeń symulacyjnych

$p = 1,5$ — stała efektu podstawienia definiowana jako stosunek stałej szybkości reakcji grupy -NCO (typu E) do stałej szybkości reakcji grupy -NCO (typu e) (w reakcji z grupą -OH typu D lub d), przyjmowana do obliczeń symulacyjnych

t — czas reakcji symulowanej (s)

T — temperatura (°C)

h — krok całkowania numerycznego (s)

r — indeks grup funkcyjnych

M_n — liczbowo średni ciężar cząsteczkowy PUR

SRM — obliczany wg programu "Reaktor" liczbowo średni ciężar cząsteczkowy PUR

SRM_{maks} — obliczany wg programu "Reaktor" maksymalny liczbowo średni ciężar cząsteczkowy PUR

ALFA — obliczany wg programu "Reaktor" stopień konwersji monomeru

L_{OH} — liczba hydroksylowa (mgKOH/g)

X_n, Y_n — prepolimery izocyjanianowe

XX_n, YY_n — oligomery uretanowo-hydroksylowe

LITERATURA

- Oertel G.: "Polyurethane Handbook", 2. Wydanie, Hanser Publishers, Monachium — Wiedeń — Nowy Jork 1994, str. 86.
- Turner S. R.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1998, **80**, 285.
- Pat. jap.* 99 05862 (1999); *Chem. Abstr.* **130**, 126 100 d.
- Spyrou E., Lomolder R.: 24th FATIPEC Congr. 1998, tom B, 159, 174.
- Graham N. B., Mao J.: "Chemical Aspect of Drug Delivery System" (red. Karsa D. R., Stephenson R. A.), wydawnictwo The Royal Society of Chemistry 1996, str. 52—64.
- Marren M. J., Gordon M. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 937.
- Festel G., Eisenbach C. D.: *Gummi Fasern. Kunstst.* 1999, **52**, 361.
- Pat. jap.* 99 12332 (1999); *Chem. Abstr.* **130**, 140 564q.
- Pat. RFN* 1 973 0670 (1999); *Chem. Abstr.* **130**, 140 587z.
- Podkościelny W., Tarasiuk B., Rayss J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1996, **242**, 123.
- Sanchez-Adsuar M. S., Martin-Martinez J. M., Papon E., Villenave J. J.: *Eur. Polym. J.* 1998, **34**, 1599.
- Pat. USA* 5 863 980 (1999); *Chem. Abstr.* **130**, 140 053x.
- Pat. polski* 172 821 (1997).
- Pat. polski* 175 824 (1999).
- Pat. polski* 167 093 (1995).
- Pat. polski* 175 385 (1998).
- Michaeli W., Bruning D., Ehbing H.: *Polyurethantechnik* 1998, 221.
- Kamprath A.: *Polyurethantechnik* 1998, 263.
- Pat. jap.* 98 309 733 (1998); *Chem. Abstr.* **130**, 39 496u
- Shim Jung S., Asthane S., Omura N., Kennedy J. P.: *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 1999, **36**, 2997.
- Henze E., Michaeli W.: 56th Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., 1998, t. 1., 742, 763.
- Dubois C., Désiletes S., Ait-Kadi A., Tanguy P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 827.
- Mormann W., Brahm M.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 529.
- Lee D. J., Uryn T.: *Macromolecules* 1998, **31**, 7142.
- Król P.: *Przem. Chem.* 1998, **77**, 411.
- Król P., Pilch-Pitera B.: *Eur. Polym. J.* w druku.
- Pat. polski* 172 511 (1997).
- Pat. polski* 172 801 (1997).
- Pat. europ.* 889 070 (1999); *Chem. Abstr.* **130**, 111 317f.
- Pat. RFN* 19728792 (1999); *Chem. Abstr.* **130** 322d.
- Wang H. H., Chen J. C.: *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 1468.
- Pat. europ.* 343 676 (1989); *Chem. Abstr.* **113**, 7702t.
- Cho I., Kim J.: *Polymer* 1999, **40**, 1577.
- Flory P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, Nowy Jork 1953.
- Król P., Gawdzik A.: *Pol. J. Appl. Chem.* 1999, **43**, nr 1/2, 107.
- Król P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 169.
- Norma PN-85/C-89052/03; met. A.
- Norma PN-86/C-89408.
- Norma PN-92/C-89035.
- Norma PN-88/C-89082/12.
- Norma PN-80/C-04238.
- Norma PN-81/C-89034.
- Król P., Heneczkowski M.: *Polimery* 2000, **45**, 161.
- Pat. NDR* 225 535 (1987); *Chem. Abstr.* **110**, 136 331f.
- Żmihorska-Gotfryd A.: *Elastomery* 1998, **2**, 3.

Otrzymano 23 XI 1999 r.