

BEATA DOCZEKALSKA

Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu
Instytut Chemicznej Technologii Drewna
ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-627 Poznań
e-mail: beatadoc@au.poznan.pl

Badanie odporności chemicznej elastomerów poliuretanowych przedłużonych 2,2'-tiobisetanolem lub 1,4-butanodiolem

INVESTIGATION OF CHEMICAL RESISTANCE OF POLYURETHANE ELASTOMERS EXTENDED WITH 2,2'-TIOBISETHANOL OR 1,4-BUTANEDIOL

Summary — Polyurethane (PUR) elastomers of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and oligokaprolactanol (CAPA 225) have been synthesized with use of 2,2'-tiobisethanol (T) or 1,4-butanediol (B) as chain extenders. Chemical resistance of PUR elastomers to distilled water, aqueous solutions of acids, alkalis and salts (Table 1) as well as to organic solvents, hydraulic fluid or machine oil (Table 2) during 7, 14, 21, 28, 42, 56 or 70 days has been tested. It was found that hydrolytic stability of the samples in water or aqueous solutions of acids, alkalis and salts is satisfactory and adsorption did not exceed 5 % during 70 days of test period. Degradation of both PUR elastomers in 10 % solution of HNO₃ has been observed after 7 days of tests. Solubility of polymers in the organic solvents, hydraulic fluid or machine oil used is good so chemical resistance of PUR elastomers is disappointing. Solubility can be ordered as follows: cyclohexanone, DMF, toluene, ethyl acetate, butyl acetate, xylene, acetone, hydraulic fluid, ethanol, and machine oil. Activity of these solvents in case of elastomer T is nearly twice higher than in case of elastomer B. Swelling of polymers occurs already after 7 days.

Key words: polyurethane elastomers, chain extenders, 2,2'-tiobisethanol, 1,4-butanediol, chemical resistance.

Poliuretany (PUR) stanowią złożoną grupę polimerów, których odporność na działanie różnych środowisk ściśle zależy od budowy chemicznej. Poliuretany składają się ze sztywnych i giętkich (elastycznych) elementów strukturalnych. Elementy sztywne stanowią aromatyczne izocyjaniiny, które łatwo ulegają utlenianiu zarówno w środowisku naturalnym, jak i w kontakcie z wieloma związkami o charakterze utleniającym. Znaczną odporność na utlenianie w takich warunkach wykazują natomiast alifatyczne izocyjaniiny. Elementy giętkie to oligomeryczne, liniowe lub rozgałęzione polietera bądź poliestry, od których zależy wartość energii powierzchniowej usieciowanych PUR, czyli hydrofobowy lub hydrofilowy charakter PUR. Do sieciowania oraz przedłużania łańcuchów poliuretanów wykorzystuje się małowcząsteczkowe diole lub semikarbazydy, które wbudowują się do segmentu sztywnego [1].

Odporność chemiczną elastomerów poliuretanowych określa się zazwyczaj za pomocą zmian wymiarów oraz rozpuszczalności w określonym czasie i środo-

wisku. Z doniesień literaturowych [1] wynika, że elastomery PUR są odporne na działanie wody i wielu innych czynników chemicznych. Natomiast w przypadku długotrwałego działania pary wodnej ich wytrzymałość zmniejsza się. Stopień destrukcji PUR w wodzie morskiej zależy przede wszystkim od stopnia ich usieciowania [2]. Aromatyczne węglowodory, estry, ketony i amidy powodują spęcznienie wielu elastomerów poliuretanowych. Pod działaniem stężonych kwasów, zasad i silnych środków utleniających zachodzi częściowa degradacja łańcuchów [3]. W pracy [4] stwierdzono, że liniowe poliuretany w temp. 20 °C nie rozpuszczają się w metanolu i acetonie, natomiast rozpuszczają się w temp. 50–60 °C z powstaniem roztworów typu żeli. Pod wpływem dimetyloformamidu, *m*-krezolu bądź dioksanu PUR dobrze rozpuszczają się już w temp. 23 °C. Lee [5] stwierdził, że rozpuszczalność poliuretanów w rozpuszczalnikach organicznych jest tym gorsza im bardziej uporządkowane są segmenty sztywne i im większy jest ciężar cząsteczkowy polimeru. Rozpuszczalność

PUR o budowie segmentowej i poliuretanosemikarbazydów w aprotycznych rozpuszczalnikach dipolowych zwiększa się w obecności niektórych soli nieorganicznych, np. LiCl. Pomiedzy anionami soli a protonami grup -NH- powstają wiązania wodorowe, kationy natomiast kompleksują atomy tlenu grup karbonylowych poliuretanu.

Poliuretany są najlepiej opisanymi i stosowanymi polimerami biomedycznymi [6]. Obecnie prowadzone są prace nad syntezą PUR, które jednocześnie wykazują dobre właściwości mechaniczne i stabilność w trakcie długotrwałych implantacji oraz dobrą zgodność z krwią. Interesujące badania przeprowadzili Lipatowa i wspólnicy [7, 8] określając stopień spęcznienia poliuretanów w pięciu środowiskach: naturalnym soku żołądkowym, roztworze fizjologicznym, kwasie solnym (pH = 2) i 1-proc. wodnych roztworach pepsyny i chemotrypsyny. Na podstawie krzywych spęcznienia wyznaczyli współczynniki dyfuzji, charakteryzujące destrukcję poliuretanów w fizjologicznie aktywnych środowiskach i w organizmach żywych.

Celem niniejszej pracy było zbadanie odporności chemicznej elastomerów poliuretanowych otrzymanych z 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu (MDI) i oligokaprolaktanodiolu oraz 2,2'-tiobisetanolu i 1,4-butanodiolu, jako czynników przedłużających łańcuch, na działanie wybranych środowisk.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań zastosowano:

- 4,4'-diizocyjanianodifenylometan (MDI), Merck;
- poli(oksykarbamylpentametyleno)diol (oligokaprolaktanodiol) „CAPA 225”, Interlox Chemicals Ltd.;
- 2,2'-tiobisetanol (T), Merck;
- 1,4-butanodiol (B), Loba Wien-Fischamend;
- wodorotlenek sodu, cz.d.a., POCh Gliwice;
- kwas azotowy(V), 65 %, cz.d.a., POCh Gliwice;
- kwas siarkowy(VI), 95 %, cz.d.a., POCh Gliwice;
- kwas solny, 35 %, s.p.cz., POCh Gliwice;
- kwas octowy, 80 %, cz.d.a., POCh Gliwice;
- chlorek sodu, cz.d.a., POCh Gliwice;
- amoniak, 25 %, cz.d.a., POCh Gliwice;
- aceton, cz.d.a., POCh Gliwice;
- cykloheksanon, cz.d.a., POCh Gliwice;
- N,N'-dimetyloformamid, cz.d.a., POCh Gliwice;
- toluen, cz.d.a., POCh Gliwice;
- octan etylu, czysty do syntezy, 99 %, Merck;
- octan butylu, czysty do syntezy, 98 %, Merck;
- etanol, 96 %, Merck;
- ksylen, cz.d.a., POCh Gliwice;
- tetrachloroetylen, czysty do syntezy, 99 %, Merck;
- olej maszynowy Selektol, Petro Oil;
- płyn hydrauliczny typu „DA-1”, Organika.

Synteza prepolimeru

MDI topiono w suszarce próżniowej w temp. 70 °C w ciągu ok. 1 h, a następnie sączone na gorąco pod zmniejszonym ciśnieniem. Oligokaprolaktanodiol także topiono w suszarce w temp. ok. 70 °C, po czym umieszczano w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne oraz termometr i w temp. 80 °C odwadniano pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 20 min. Następnie do „CAPA 225” dodawano MDI i w temp. 85–90 °C intensywnie mieszano w ciągu ok. 1 h. Na 30 min przed zakończeniu syntezy zmniejszono ciśnienie w celu odprowadzenia powietrza. Prepolimer przelewano do szczelnie zamykanych naczyń i przechowywano w temp. ok. 20 °C. W tej temperaturze prepolimery były substancjami stałymi o białej barwie.

Synteza elastomeru poliuretanowego

Przed użyciem 1,4-butanodiol odwadniano za pomocą sit molekularnych oraz ogrzewając w suszarce próżniowej w temp. ok. 80 °C, a 2,2'-tiobisetanol w wyniku ogrzewania w temp. ok. 80 °C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 1 h. Stosowano taką ilość przedłużaczy, aby stosunek molowy grup NCO/OH w mieszaninie prepolimer/małocząsteczkowy diol wynosił 1:0,9, co zapewnia dobrą wytrzymałość na rozciąganie [1]. Prepolimer o temp. ok. 80 °C odgazowywano pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie intensywnie mieszając dodawano do niego przedłużacz. Otrzymany płynny polimer bardzo szybko odgazowywano pod zmniejszonym ciśnieniem i natychmiast wylewano do ogrzanych do temp. ok. 100 °C metalowych form w kształcie płytek grubości 2 mm. Wylane tworzywo utwardzono w suszarce w temp. 100 °C, początkowo w formie, a po uzyskaniu stabilnego kształtu i wyjęciu z formy, płytki jeszcze wygrzewano w tej temp. w ciągu 48 h. Produkt przechowywano w temperaturze pokojowej.

Metody badań

Odporność elastomerów poliuretanowych na działanie różnych środowisk określano metodą hydrodynamiczną oznaczając zmiany masy badanych kształtek przed i po zanurzeniu w wybranej cieczy, w określonym czasie.

Do badań wykorzystywano próbki prostokątne o wymiarach 50×25×2,5 (±0,2) mm oraz próbki w kształcie krążków o wymiarach 15×3 (±0,2) mm według PN-EN ISO 175. Po pięć próbek każdego rodzaju umieszczano w naczyniach zawierających następujące wodne roztwory: 5 % i 10 % NaOH, 5 % i 10 % H₂SO₄, 10 % HCl, 10 % NaCl, 10 % HNO₃, 10 % CH₃COOH, 5 % NH₄OH oraz wodę destylowaną, aceton, cykloheksanon, N,N'-dimetyloformamid (DMF), toluen, tetrachloroetylen, octan etylu, octan butylu, etanol, ksylen, olej maszynowy i płyn hydrauliczny.

Oznaczenia prowadzono w ciągu 7, 14, 21, 28, 42, 56 i 70 dni w temp. 20 °C. Próbkę po wyjęciu z określonego środowiska sezonowano w suszarce w temp. 60 °C. Pomiar przeprowadzano na dziesięciu próbkach, a wyniki w tabelach (tabela 1 i 2) stanowią średnią arytmetyczną.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badanie odporności chemicznej elastomerów poliuretanowych w wodzie oraz w wodnych roztworach zasad, kwasów i soli

Wyniki badań wymienionych w tytule środowisk zawiera tabela 1.

Woda destylowana

Z danych w tabeli 1 wynika, że chłonność wody w przypadku elastomeru B w badanym okresie czasu jest o ok. 100 % większa niż w przypadku elastomeru T. Zaobserwowano wzrost adsorpcji wody w każdym cyklu w odniesieniu do elastomeru T, natomiast w odniesieniu do elastomeru B wzrost adsorpcji następował do 42 dni, po czym widoczny jest nieznaczny jej spadek. Nie wielkie zmiany masy po 70 dniach o 0,45 % w przypadku elastomeru T i 1,16 % w przypadku elastomeru B świadczą o nieznacznym wpływie wody na właściwości

fizykochemiczne badanych elastomerów PUR i przyjmowane są w literaturze jako wartości nie wpływające na destrukcję polimeru. Razumskij i współpr. [9] stwierdzili, że adsorpcja wody w oligoestrach wynosi 0,3 %, a w segmentach sztywnych polieterowego uretanu >1,3 %. Z badań tych wynika, że adsorpcja wody zachodzi głównie w segmentach sztywnych, prowadząc tym samym do rozluźnienia struktury tego segmentu. W układach takich woda jest silniej związana i dodatkowo może adsorbować następne cząsteczki wody tworząc tzw. asocjaty. W takim układzie zaadsorbowaną wodę można rozpatrywać jako związaną i jako wodę inkludowaną [10].

Roztwór NaCl

Oba badane polimery charakteryzowały się praktycznie stałą adsorpcją wodnego roztworu NaCl w toku badań, mianowicie wynosiła ona 4,33 % w przypadku elastomeru T i 5,43 % w przypadku elastomeru B. Odporność hydrolityczna elastomeru T jest o 25 % większa w porównaniu z odpornością elastomeru B. Zwiększona adsorpcja roztworu chlorku sodu w PUR może być spowodowana polarnością łańcucha poliestrowego, który jest zdolny do częściowego wiązania jonów. Należy podkreślić, że środowisko 10-proc. roztworu NaCl praktycznie nie wpływa na właściwości mechaniczne obu

T a b e l a 1. Zmiana masy elastomeru poliuretanowego przedłużanego 2,2'-tiobisetanolem (T) lub 1,4-butanodiolem (B) w funkcji czasu¹⁾ zanurzenia w różnych środowiskach ($T = 20 \pm 2$ °C)

T a b l e 1. Change of weight of polyurethane elastomer extended with 2,2'-tiobisethanol (T) or 1,4-butanediol (B) versus time¹⁾ of immersion in various media ($T = 20 \pm 2$ °C)

Środowisko	Elastomer poliuretanowy przedłużony	Zmiana masy próbek (w %) po:						
		7	14	21	28	42	56	70
Woda destylowana	T	0,73	0,88	0,91	0,95	0,98	1,07	1,18
	B	0,88	1,36	2,16	2,56	2,78	2,01	2,04
10 % NaCl(aq)	T	4,19	4,23	4,26	4,29	4,36	4,44	4,59
	B	5,24	5,35	5,41	5,43	5,45	5,54	5,61
5 % NaOH(aq)	T	0,13	0,19	0,21	0,24	0,27	0,30	0,33
	B	0,38	0,75	1,07	1,28	1,46	1,55	1,70
10 % NaOH(aq)	T	0,09	0,19	0,28	0,62	0,75	0,78	0,83
	B	0,14	0,33	0,52	0,79	0,87	0,96	1,01
5 % NH ₄ OH(aq)	T	0,11	0,17	0,19	0,22	0,26	0,30	0,34
	B	2,56	2,91	3,12	3,56	3,89	4,00	4,34
5 % H ₂ SO ₄ (aq)	T	0,08	0,25	0,39	0,52	0,86	1,01	1,72
	B	0,63	1,20	1,84	2,37	3,07	3,48	4,18
10 % H ₂ SO ₄ (aq)	T	0,26	0,38	0,69	0,84	1,10	1,29	1,43
	B	0,33	0,55	0,73	0,95	1,22	1,40	1,49
10 % HCl(aq)	T	2,12	2,49	3,01	3,28	3,44	3,54	3,76
	B	2,31	2,46	2,50	2,54	2,57	2,87	3,07
10 % CH ₃ COOH(aq)	T	1,49	1,59	1,74	2,02	2,13	2,15	2,24
	B	0,96	1,20	1,48	1,67	1,69	1,71	1,78
10 % HNO ₃ (aq)	T	1,96	-5,06	-18,07	-26,16	-33,33	-37,79	-39,24
	B	2,80	-4,95	-24,56	-25,44	-33,39	-39,35	-41,04

¹⁾ Miarą czasu są dni.

polimerów oraz nie stwarza zagrożenia hydrolytycznego.

Roztwór NaOH

Adsorpcja obu polimerów w 5-proc. roztworze NaOH jest znacznie mniejsza w porównaniu z ich adsorpcją w wodzie. Zastosowanie roztworu 10-proc. już po 21 dniach zwiększa adsorpcję elastomeru T, która wraz z przedłużaniem czasu zanurzenia wzrasta liniowo do wartości 0,83 % po 70 dniach. Natomiast w przypadku elastomeru B adsorpcja w 10-proc. roztworze NaOH jest mniejsza o ok. 0,5 % w stosunku do adsorpcji w roztworze 5-proc. Odporność hydrolytyczną w tych roztworach można uznać za dobrą.

Roztwór NH₄OH

Stwierdzono, że elastomer T charakteryzuje się zbliżonymi wartościami adsorpcji w 5-proc. roztworze NH₄OH. Natomiast adsorpcja elastomeru B po 7 dniach wynosi 2,56 %, a po 70 — 4,34 %.

Roztwór H₂SO₄

Adsorpcja w roztworze H₂SO₄ zarówno 5-proc., jak i 10-proc. rośnie wraz ze wzrostem czasu przebywania próbki w tym środowisku i wraz ze wzrostem stężenia H₂SO₄. Adsorpcja elastomeru T jest znacznie mniejsza niż w elastomerze B, co jest najprawdopodobniej uwarunkowane hydrofobowością badanych polimerów.

Roztwór HCl

Adsorpcja obu polimerów osiąga zbliżone wartości w ciągu całego cyklu badań, przy czym w przypadku elastomeru T jej wartości są nieznacznie większe. W tym środowisku nie występuje destrukcja poliuretanu.

Roztwór CH₃COOH

Podobnie jak w środowisku HCl adsorpcja w roztworze CH₃COOH obu elastomerów PUR jest nieznaczna i zbliżona, ale większa w przypadku elastomeru T. Również i w tym roztworze wartości adsorpcji nie wskazują na destrukcję hydrolytyczną badanych polimerów.

Roztwór HNO₃

Adsorpcję w 10-proc. roztworze HNO₃ obserwowano tylko po 7 dniach odpowiednio w odniesieniu do elastomeru T — 1,96 %, a w przypadku elastomeru B — 2,8 %. Natomiast po 14 dniach następuje wyraźny ubytek masy obu polimerów odpowiednio dla elastomeru T — 5,06 %, a dla elastomeru B — 4,95 %. W miarę wydłużania czasu zanurzenia próbek w tym roztworze ubytki masy zwiększały się, a po 70 dniach osiągnęły 39,24 % w przypadku elastomeru T i 41,04 % w odniesieniu do elastomeru B. Wyniki te świadczą o zachodzeniu destrukcji próbek w czasie. Po 42 dniach próbki były bardzo kruche i łatwo ulegały zniszczeniu. Tłumaczy się to procesami utleniania powierzchniowego postępującego w czasie do wnętrza próbki.

Badania odporności chemicznej elastomerów poliuretanowych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych, oleju maszynowym i płynie hydraulicznym

Adsorpcję wymienionych w tytule rozpuszczalników w elastomerach T i B zawiera tabela 2. Rozpuszczalniki podzielono na trzy grupy w zależności od czasu osiągania adsorpcji: równowagowej = 7 dni, >30 % = 14 dni i ≤15 % = 28 dni.

Tabela 2. Zmiana masy elastomeru poliuretanowego przedłużanego 2,2'-tiobisctanolem (T) lub 1,4-butanodiolem (B) po zanurzeniu w rozpuszczalnikach organicznych, oleju maszynowym i płynie hydraulicznym w funkcji czasu^{*)} (T = 20±2 °C)

Tabela 2. Change of weight of polyurethane elastomer extended with 2,2'-tiobisethanol (T) or 1,4-butanediol (B) after immersion in organic solvent, machine oil or hydraulic fluid, versus time^{*)} (T = 20±2 °C)

Środowisko	Elastomer poliuretanowy przedłużony	Zmiana masy (w %) po upływie:			
		7	14	21	28
Cykloheksanon	T	1077	—	—	—
	B	226,6	—	—	—
DMF	T	1098	—	—	—
	B	183,4	—	—	—
Accton	T	33,1	25,9	—	—
	B	16,0	18,5	—	—
Toluen	T	93,4	130	—	—
	B	36,9	36,9	—	—
Tetrachloroetylen	T	47,8	70,2	—	—
	B	33,2	53,6	—	—
Octan etylu	T	76,76	80,3	—	—
	B	54,36	56,7	—	—
Ksylen	T	39,16	47,8	—	—
	B	30,56	36,8	—	—
Octan butylu	T	65,58	77,5	89,6	—
	B	28,85	30,7	31,9	—
Płyn hydrauliczny	T	107,7	148,0	189,0	—
	B	45,0	60,8	74,0	—
Etanol	T	11,87	12,5	12,7	13,4
	B	8,68	9,68	10,3	11,3
Olej maszynowy	T	1,53	1,6	1,88	1,96
	B	1,80	2,0	2,18	2,20

^{*)}Miarą czasu są dni.

Cykloheksanon i N,N'-dimetyloformamid

Oba elastomery PUR ulegały równowagowej adsorpcji w okresie 7 dni z powstaniem żelu. Zarówno cykloheksanon, jak i DMF wykazują duże powinowactwo do badanych elastomerów, przy czym pięciokrotnie większe do elastomeru T. Świadczą o tym wartości adsorpcji, która po 7 dniach zanurzenia w cykloheksanie i DMF w przypadku elastomeru T wynosi odpowiednio 1077 %

i 1098 %, a w odniesieniu do elastomeru B — 226,6 % i 183,4 %. Dużo większy wzrost masy próbek elastomeru T w porównaniu z masą elastomeru B jest najprawdopodobniej uwarunkowany stopniem usieciowania segmentu sztywnego. Można założyć, że struktura sztywnego segmentu zawierającego 2,2'-tiobisetanol jest częściowo rozluźniona w wyniku mniejszych oddziaływań wiązań wodorowych. Nie można również wykluczyć oddziaływania rozpuszczalników z ugrupowaniami estrowymi.

Wybrane rozpuszczalniki organiczne i płyn hydrauliczny

Oddziaływanie acetonu, octanu etylu, octanu butylu na elastomery poliuretanowe można tłumaczyć powinowactwem zarówno do segmentu sztywnego, jak i elastycznego. Są to rozpuszczalniki o dużej wartości liczby donorowej i ich oddziaływanie z segmentem sztywnym może przebiegać podobnie jak w cykloheksanonie i DMF. Toluen i ksylen bardzo aktywnie działają na badane elastomery, do których wykazują duże powinowactwo termodynamiczne. Można je zaliczyć do rozpuszczalników obojętnych o małych wartościach liczby donorowej. Płyn hydrauliczny pomimo znacznej hydrofilowości wykazuje dużą aktywność do częściowo hydrofobowego elastomeru T oraz mniejsze powinowactwo do hydrofilowego elastomeru B.

We wszystkich omówionych środowiskach elastomer B charakteryzował się mniejszymi wartościami adsorpcji niż elastomer T, przy czym adsorpcja obu polimerów wzrastała nieznacznie wraz z przedłużaniem czasu zanurzenia próbek.

Etanol i olej maszynowy

Adsorpcja etanolu wyniosła po 28 dniach badań 13,4 % dla elastomeru T, a w przypadku elastomeru B 11,3 %. W oleju maszynowym w tym samym okresie badań adsorpcja wyniosła 1,96 % dla elastomeru T i 2,20 % w odniesieniu do elastomeru B. Wartości te świadczą o dużej odporności chemicznej elastomerów w oleju napędowym i mniejszej, choć i tak zadowalającej, w etanolu.

PODSUMOWANIE

Odporność hydrolytyczna elastomeru B i T w wodzie i w wybranych wodnych roztworach zasad, kwasów i

solii jest zadowalająca i nie przekracza 5 % w ciągu 70 dni. Najmniejszą odporność hydrolytyczną oba polimery wykazywały w 10-proc. NaCl, a największą w 5-proc. H₂SO₄. Omawiane elastomery poliuretanowe ulegają destrukcji w 10-proc. roztworze HNO₃ już po 14 dniach działania tego środowiska, po 42 dniach są kruche i bardzo łatwo ulegają zniszczeniu, a po 70 dniach tracą wytrzymałość. Adsorpcję poliuretanów w badanych rozpuszczalnikach organicznych oraz płynie hydraulicznym i oleju maszynowym można uszeregować malejąco: cykloheksanon, DMF, toluen, octan etylu, octan butylu, ksylen, aceton, płyn hydrauliczny, etanol, olej maszynowy. Aktywność tych rozpuszczalników w przypadku elastomeru T jest prawie dwukrotnie większa niż w przypadku elastomeru B. Odporność chemiczna badanych elastomerów w tych środowiskach jest niezadowalająca, z wyjątkiem oleju maszynowego. Pęcznienie polimerów następuje już po siedmiu dniach badań.

Dane aktywności omawianych rozpuszczalników mogą być miernikiem trwałości tych polimerów oraz mogą być wykorzystane w syntezie elastomerów uretanowych do celów powłokowych.

LITERATURA

- Wirpsza Z.: „Poliuretany — technologia i zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
- Rutkowska M., Krasowska K., Heimowska A., Steinka I., Janik H.: *Polym. Degr. Stab.* 2002, **76**, 233.
- Olczyk W.: „Poliuretany”, WNT, Warszawa 1968.
- Goncharenko L. M., Bakala L. A.: *Sintez i Fizikokhimija Polimerov — Poliuretany* 1970, **7**, 60.
- Lee L. J.: *Rubber Chem. Tech. Rev.* 1980, **153**, 542.
- Resiak I., Rokicki G.: *Polimery* 2000, **40**, 592.
- Lipatova T. E., Loos S. M.: *Sintez i Fizikokhimija Polimerov* 1973, **11**, 95.
- Lipatova T. E., Bezruk L. I.: *Vysokomol. Soyed.* 1971, **13A**, 1701.
- Razumovskij L. P.: *Vysokomol. Soyed.* 1989, **31A**, 533.
- Razumovskij L. P., Zaikov G. E., Markin V. S.: *Vysokomol. Soyed.* 1985, **27A**, 675.

Otrzymano 21 VII 2004 r.