

ADOLF BALAS<sup>1)</sup>), MARIA RAJKIEWICZ<sup>2)</sup>,  
EDWARD GRZYWA<sup>3)</sup>, HELENA JANIK<sup>1)</sup>,  
REGINA LISOWSKA<sup>1)</sup>, MIECZYŚLAW GĘSIĄK<sup>2)</sup>,  
ELŻBIETA WOJTYŃSKA<sup>3)</sup>, DOROTA WILSON-POLIT<sup>3)</sup>

## Materiały opatrunkowe stosowane w ortopedii i traumatologii

### Cz. II. QUASI-PREPOLIMERY URETANOWE — CHEMOREAKTYWNE SKŁADNIKI OPATRUNKÓW Z KOMPOZYTÓW POLIURETANOWO-TKANINOWYCH<sup>\*)</sup>

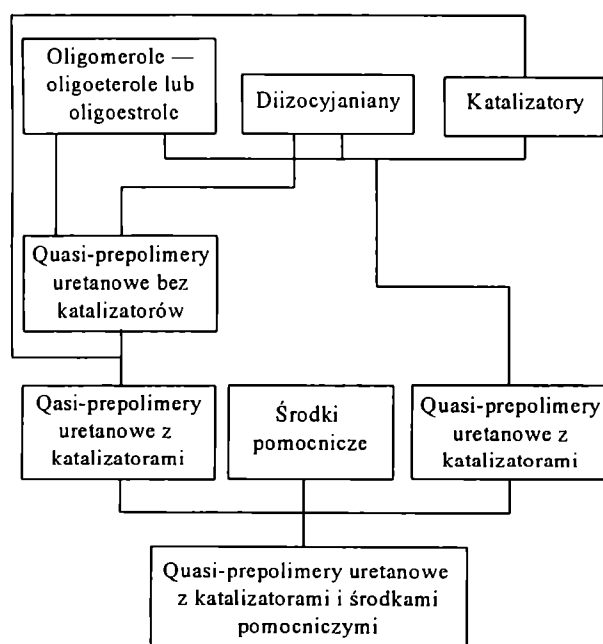
DRESSING MATERIALS APPLIED IN ORTHOPEDIC AND TRAUMATIC INJURIES. Part II. URETHANE QUASIPREPOLYMERS AS CHEMICALLY REACTIVE POLYURETHANE—FABRIC COMPOSITE DRESSING MATERIAL COMPONENTS

**Summary** — Characteristic data are given on principal starting material groups (diisocyanates, oligoether oligools, oligoesters, catalysts) used to synthesize isocyanate groups-carrying urethane-type quasiprepolymers to serve as water-curable chemically reactive components of polyurethane—fibrous substrate composites. Authors' own studies are summarized, concerned with curing of quasiprepolymers (Tables 1—5) and of polyurethane—knitted fabric composites based on these quasiprepolymers (Tables 6—9) in relation to catalyst type and catalyst quantity. Eight catalysts were examined; di(diethylene morpholine) ether proved to be the best catalyst.

**Key words:** urethane prepolymers with isocyanate end groups, curing, catalysts, polyurethane—fibrous substrate composite dressing materials.

Quasi-prepolimery uretanowe<sup>\*\*\*)</sup> stanowiące chemoreaktywne składniki kompozytów poliuretanowo-tkaninowych, otrzymuje się z trzech podstawowych grup surowców: oligoeteroli lub oligoestrolu i diizocyjanianów [1]. Syntezę tych półproduktów prowadzi się w warunkach nadmiaru molowego diizocyjanianów, dlatego też zawierają one wolne końcowe grupy izocyjanianowe. Grupy izocyjanianowe (które mogą pochodzić również z nieprzereagowanego wyjściowego diizocyjanianu) wykorzystuje się następnie do utwardzania opatrunków poliuretanowo-tkaninowych. Utwardzanie polega na reakcji chemicznej grup izocyjanianowych z wodą doprowadzoną do układu podczas formowania opatrunku.

Proces otrzymywania quasi-prepolimerów uretanowych przedstawia schemat blokowy podany na rys. 1;



Rys. 1. Schemat procesu wytwarzania quasi-prepolimerów uretanowych

Fig. 1. A scheme for making urethane quasiprepolymers

1) Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk.

2) Instytut Przemysłu Gumowego Stomil, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów.

3) Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

\*) Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

\*\*\*) Cz. I. — por. Polimery 2001, 46, 596.

\*\*\*\*) Określenie „quasi-prepolimery uretanowe” dotyczy prepolimerów uretanowych zawierających grupy izocyjanianowe oraz znaczne ilości wolnego (nieprzereagowanego) diizocyjanianu.

opiera się on na informacjach pochodzących ze źródeł [2–6].

Ze schematu tego wynika, że omawiane quasi-prepolimery można uzyskiwać dwiema metodami. Zgodnie z pierwszą z nich, poliaddycję oligoeteroli lub oligoesteroli z diizocyjanianami prowadzi się przy użyciu katalizatorów. Na pierwszym etapie katalizują one poliaddycję i po jej zakończeniu pozostają w produkcie jako nieodzowny składnik podczas następnego etapu otrzymywania kompozytowych poliuretanowo-tkaninowych materiałów opatrunkowych i ich utwardzania. Druga metoda polega na prowadzeniu poliaddycji bez użycia katalizatorów, które wprowadza się dopiero później, aby katalizowały one proces utwardzania kompozytów poliuretanowo-tkaninowych. Do quasi-prepolimerów (niezależnie od metody poliaddycji) dodaje się następnie niezbędne środki pomocnicze.

Jak ogólnie wiadomo z chemii poliuretanów, synteza tego rodzaju produktów jest dość złożonym procesem, któremu towarzyszą różne reakcje uboczne.

#### MATERIAŁY WYJŚCIOWE STOSOWANE W SYNTYZIE QUASI-PREPOLIMERÓW URETANOWYCH

##### Diizocyjaniany

Do otrzymywania quasi-prepolimerów uretanowych zalecane jest stosowanie następujących diizocyjanianów [7–12]:

— diizocyjanianodifenylometanu (MDI) w postaci czystych izomerów 4,4'-, 2,4'- i 2,2'- lub ich mieszanin (np. „Isonate 125M”, „Mondur TM”, „Multrathane TM”);

— modyfikowanego MDI zawierającego dodatkowe ugrupowania karbodiimidowe, uretanowe i allofianowe;

— polimerycznego MDI otrzymywanego w wyniku fosgenowania produktów kondensacji aniliny z formaldehydem; handlowe produkty tego typu to „Isonate 143L”, będący równowagową mieszaniną zawierającą MDI i addukt polikarbodiimidu, oraz „Isonate 2143L”, zawierający 73% MDI i charakteryzujący się małą lotnością, jak również „Mondur CD” lub „Rubinate XI-168”;

— MDI o nazwie handlowej „Desmodur E-21” stanowiącego mieszaninę 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu i wyższych homologów, o równoważniku masowym wolnych grup izocyjanianowych 262 i ich stężeniu wynoszącym 16% mas.;

— diizocyjanianu toluilenu (TDI) w postaci mieszaniny izomerów 2,4- i 2,6- o składzie, odpowiednio, 80/20 lub 65/35;

— diizocyjanianów blokowanych ketoksymami i fenolami.

##### Oligoeterole

Jako oligomery do syntezy omawianych quasi-prepolimerów stosuje się głównie oligoeterole. Otrzymuje się je na drodze kationowej polimeryzacji i kopolimery-

zacji z otwarciem pierścienia tlenków alkilenowych, przede wszystkim tlenku etylenu i tlenku propylenu oraz tetrahydrofuranu. W reakcjach tych używane są też tzw. startery, którymi są najczęściej glikole (np. glikol etylenowy lub propylenowy) i triole (gliceryna, trimetylopropan). Przy użyciu glikoli uzyskuje się dwufunkcyjne oligoeterole, a z trioli powstają rozgałęzione oligoeterole z trzema grupami OH w cząsteczce.

Na uwagę zasługują następujące grupy oligoeteroli [7, 8, 10–12]:

— oligo(oksyetyleno)diole, otrzymywane z tlenku etylenu, np. o nazwie handlowej PEG 1000;

— oligo(oksypropyleno)diole syntetyzowane z tlenku propylenu o nazwach handlowych PPG 425, PPG 725, PPG 1025, „Niax Polyols”, „Pluracol TM”;

— mieszaniny oligo(oksyetyleno)dioli z oligo(oksypropyleno)diolami;

— oligo(oksytetrametyleno)diole uzyskiwane z tetrahydrofuranu, np. PTMG 1000, „Polymag TM”, „Pluracol P-710”.

Do wytwarzania quasi-prepolimerów uretanowych najbardziej zalecane są oligo(oksypropyleno)diole i oligo(oksypropyleno)triole o liczbie hydroksylowej wynoszącej odpowiednio 105 i 232 mg KOH/g i o ciężarze cząsteczkowym od 400 do 2000, a zwłaszcza od 700 do 1000. Przykładem tego typu oligoeteroli są produkty o nazwach handlowych „Pluracol 1010” lub „Poly G36-262”. Często stosuje się również mieszaniny oligoeterodioli z oligoeterotriolami [9, 12].

W Polsce, w Nadodrzańskich Zakładach Chemicznych Organika, wytwarza się oligo(alkilenoetero)diole i oligo(alkilenoetero)triole różniące się budową chemiczną, ciężarem cząsteczkowym i liczbą hydroksylową [13]. Ich nazwy handlowe to np. „Rokopol D-2002”, „Rokopol D-750”, „Rokopol 7P”, „Rokopol M-56”, „Rokopol RF-55”, „Rokopol PT-44”; zastosowaliśmy je w badaniach omawianych w niniejszym artykule.

##### Oligoestrole

Oligoestrole mogą być również brane pod uwagę jako podstawowe półprodukty w syntezie quasi-prepolimerów służących do wytwarzania kompozytów poliuretanowo-tkaninowych [14, 15]. Liniowe oligoestrole z dwiema końcowymi grupami hydroksylowymi otrzymuje się głównie w wyniku polimeryzacji kondensacyjnej alifatycznych kwasów dikarboksylowych (np. adypinowego, sebacynowego) z glikolami.

Synteza oligoesteroli z zastosowaniem niewielkiej ilości trioli prowadzi do produktów zawierających trzy grupy hydroksylowe, z których uzyskuje się poliuretany o budowie usieciowanej. Oligoestrole o budowie zarówno łańcuchowej, jak i rozgałęzionej można również uzyskiwać w wyniku zachodzącej z otwarciem pierścienia polimeryzacji laktonów.

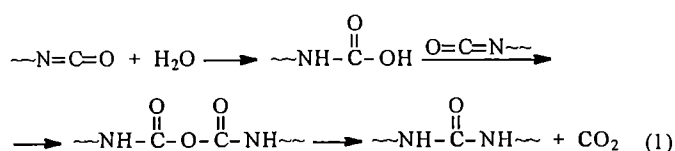
Do otrzymywania quasi-prepolimerów uretanowych zalecane są zwłaszcza oligoestrole o nazwach handlowych „Rucoflex TM” i „Niax TM PCP”.

## Katalizatory

W koncepcji otrzymywania kompozytowych materiałów opatrunkowych, nazywanych niekiedy „sztucznym gipsem”, ważną funkcję spełniają katalizatory. Podstawowe ich zadanie to sterowanie szybkością reakcji wolnych grup izocyjanianowych obecnych w quasi-prepolimerach uretanowych z wodą doprowadzoną do opasek, z których są formowane opatrunki. Reakcja ta prowadzi do utwardzenia opatrunku, a więc należy uznać, że katalizatory w sposób istotny decydują o jego jakości.

W literaturze patentowej [16–20] można znaleźć różne (m.in. wymienione poniżej) substancje chemiczne spełniające funkcje katalizatorów utwardzania kompozytowych materiałów opatrunkowych (w nawiasach podajemy ich powszechnie stosowane symbole i nazwy handlowe). Są to związki zarówno nieorganiczne (np. rozpuszczalne w wodzie węglany i wodorowęglany metali alkalicznych), jak i organiczne, np. *N,N'*-dimetyloetanolamina (DMEA), eter bis(2-dimetyloaminoetylenowy) (BDMA), diazabicyklooktan (seria DABCO), cykloheksyloamina (seria „Polycat”), *N,N'*-dietyloetanolamina (DEEA), trietanolamina, eter di(morfolinodietylenowy) (DMDEE) i liczne inne związki aminowe oraz ich mieszaniny.

Do quasi-prepolimerów uretanowych przydatnych do wytwarzania kompozytowych materiałów opatrunkowych dodaje się głównie katalizatory organiczne w ilości od 0,1 do 0,4% mas. Przyspieszają one wspomnianą reakcję wody z grupami izocyjanianowymi. Prowadzi to do szybkiego wydłużania łańcuchów oligomerów i powstawania poliuretanomoczników o budowie łańcuchowej, zapelniających po części wolne przestrzenie w tkaninie opatrunkowej oraz do sklejanie kolejnych warstw opatrunku. Proces ten można schematycznie opisać równaniem (1).



Katalizatory należy dobierać w taki sposób, aby, przynajmniej na początku, szybkość reakcji wydłużania łańcuchów quasi-prepolimerów była nieco większa niż szybkość reakcji sieciowania tworzących się liniowych poliuretanów. Ponadto użycie katalizatorów należy zaprogramować tak, aby utwardzanie opatrunku przebiegało nie dłużej niż 10 min i odbywało się z wydzielaniem możliwie najmniejszej ilości ciepła podczas tych egzotermicznych reakcji.

### BADANIA WŁASNE

#### Charakterystyka quasi-prepolimerów uretanowych i przebiegu ich syntezy

W tej części artykułu przedstawimy wybrane wyniki

naszych badań dotyczących katalizowanej syntezy quasi-prepolimerów uretanowych z 4,4'-diizocyjaniano-difenyloetanu i różnych oligomeroli użytych w rozmaitych stosunkach molowych w odniesieniu do diizocyjanianu.

Tabele 1 i 2 zawierają przykłady danych ukazujących

**T a b e l a 1.** Zmiana stężenia wolnych grup izocyjanianowych ( $c_{iz}$ ) w funkcji czasu syntezy ( $t_s$ ) quasi-prepolimerów uretanowych I–V w temp. 55°C

**T a b l e 1.** The concentration of free isocyanate groups ( $c_{iz}$ , wt %) in relation to urethane quasipreopolymer synthesis (55°C) time

$t_s$ , min	$c_{iz}$ , % mas.				
	I	II	III	IV	V
0 <sup>*)</sup>	11,8	12,1	13,4	14,4	14,6
30	11,4	11,0	12,0	13,8	13,6
60	11,4	11,4	11,7	13,9	13,5
120	11,4	10,8	12,1	14,0	13,5
180	11,1	11,1	12,1	14,0	13,4

<sup>\*)</sup> Obliczone stężenie teoretyczne.

**T a b e l a 2.** Zmiana lepkości quasi-prepolimerów uretanowych I–V ( $\eta$ ) w funkcji czasu syntezy ( $t_s$ ) (temperatura syntezy i pomiaru lepkości wynosi 55°C)

**T a b l e 2.** The viscosity of urethane quasiprepolymers in relation to quasipreopolymer synthesis time (synthesis and viscosity measurement temps., 55°C)

$t_s$ , min	$\eta$ , mPa · s				
	I	II	III	IV	V
0	718	550	250	352	265
30	738	507	230	354	289
60	718	520	291	364	295
120	729	525	291	363	300
180	785	540	295	364	310

wpływ czasu syntezy quasi-prepolimerów uretanowych na zmianę stężenia wolnych grup izocyjanianowych (oznaczanych metodą równoważnika aminowego [21]) i lepkości (mierzonej za pomocą lepkościomierza Brookfielda przy użyciu szpindla nr 31). Uzyskane wyniki świadczą o tym, że czas syntezy quasi-prepolimerów można ograniczyć do 30 min, bowiem przedłużanie go nawet do 180 min nie wywołuje już istotnych zmian wartości badanych wielkości. Analizując wyniki uznaliśmy przy tym, że występujące różnice zawierają się w granicach błędów pomiarów.

Przedmiotem naszego zainteresowania, zwłaszcza ze względów praktycznych, były również zmiany właściwości chemicznych i fizycznych, zachodzące podczas przechowywania quasi-prepolimerów w hermetycznych opakowaniach. W oddzielnej serii doświadczeń zmierzaliśmy więc zmiany stężenia wolnych grup izocyjanianowych i lepkości tych produktów w funkcji czasu przechowywania w temp. 20–22°C. Wyniki (tabele 3 i 4) wskazują, że zmiany te są niewielkie i po 120

**T a b e l a 3.** Wpływ czasu przechowywania quasi-prepolimerów uretanowych I—V ( $t_p$ ) w temp. 20—22°C na zmiany stężenia wolnych grup izocyjanianowych ( $c_{iz}$ )

**T a b l e 3.** The concentration of free isocyanate groups in relation to urethane quasipolymer storage time (days at 20—22°C)

$t_p$ , doby	$c_{iz}$ , % mas.				
	I	II	III	IV	V
0	11,6	11,8	12,1	12,6	12,4
45	11,1	11,2	12,7	12,3	11,1
60	10,9	10,2	11,4	11,8	11,0
120	10,8	10,2	11,2	11,8	11,0

**T a b e l a 4.** Wpływ czasu przechowywania quasi-prepolimerów uretanowych I—V ( $t_p$ ) w temp. 20—22°C na zmiany lepkości ( $\eta$ ) mierzonej w temp. 55°C

**T a b l e 4.** The Brookfield viscosity (spindle No. 31, 55°C) of urethane quasiprepolymers in relation to quasipolymer storage time (days at 20—22°C)

$t_p$ , doby	$\eta$ , mPa · s				
	I	II	III	IV	V
0	862	680	380	460	410
45	923	700	390	480	450
60	1026	780	400	490	450
120	1030	800	450	500	460
wzrost lepkości po 120 dobach	+168	+120	+70	+40	+50

dobach wynoszą od -0,8% (quasi-prepolimery I i IV) do -1,6% (quasi-prepolimer II) w przypadku grup NCO oraz od +40 mPa · s (quasi-prepolimer IV) do 168 mPa · s (quasi-prepolimer I).

Należy też dodać, że zwiększenie lepkości czterech z pięciu odmian quasi-prepolimerów uretanowych w ciągu ostatnich 60 dób ich magazynowania jest bardzo małe (2—20 mPa · s) i mieści się w granicach błędów oznaczeń. Ta stabilność właściwości chemicznych i fizycznych jest bardzo istotna i pożądana zarówno na etapie nakładania quasi-prepolimerów uretanowych na podkład tkaninowy, jak i w okresie magazynowania przygotowanych opasek poliuretanowo-tkaninowych oraz formowania gotowych opatrunków.

Przedmiotem naszych badań była też inna właściwość technologiczna quasi-prepolimerów uretanowych, mianowicie czas ich utwardzania po naniesieniu na podkład tkaninowy o splocie komórkowym (tabela 5). Również i pod tym względem produkty te okazały się stabilne. Oznacza to, że właściwości opasek poliuretanowo-tkaninowych przechowywanych przed ich użyciem nie powinny ulegać zmianie i tym samym zachowują przydatność do przygotowywania opatrunków.

#### Badanie przebiegu katalizowanego utwardzania kompozytów poliuretanowo-tkaninowych

Proces utwardzania kompozytów poliuretanowo-tkaninowych pod wpływem wody, następujący podczas

**T a b e l a 5.** Wpływ czasu przechowywania quasi-prepolimerów uretanowych I—V ( $t_p$ ) w temp. 20—22°C na czas ich katalizowanego sieciowania pod wpływem wody w temperaturze pokojowej

**T a b l e 5.** The time of catalyzed, water-induced curing (at room temp.) of quasiprepolymers in relation to storage time (20—22°C)

$t_p$ , doby	Czas sieciowania, min				
	I	II	III	IV	V
0	10—15	15—20	10	10—15	10—15
45	10—15	15	10	10—15	10—15
60	10—15	20	13	10	10
120	10—15	20	10	10	10

**T a b e l a 6.** Wpływ rodzaju i ilości katalizatora na proces utwardzania kompozytów na podstawie quasi-prepolimeru uretanowego I

**T a b l e 6.** The solidification time ( $H_2O$  present, room temp.) of composites based on type I urethane quasiprepolymers in relation to catalyst type and quantity

Rodzaj katalizatora <sup>1)</sup>	Ilość katalizatora % mas.	Czas utwardzania kompozytów w obecności wody w temperaturze pokojowej, min	Czas żelowania prepolimeru w temp. 70°C, h
DMDEE	1,0	10	64
	1,2	5,8	64
DABCO XDM	1,0	10	50
	1,2	8—10	54
„Kalpur TL” <sup>1)</sup>	0,8	10	10
„Polycat 8”	1,0	żelowanie	—
	1,2	15	—
„Niax A-400” <sup>1)</sup>	1,0	10	4
	0,2	10	—
„Niax A-30” <sup>1)</sup>	0,8	3—5	3
	0,8	20	—
„Niax NCM” <sup>1)</sup>	1,0	15	25
	3,0	60	—
„Polycat 41”	4,0	30	20
	0,2	5	2
	0,5	żelowanie	—

<sup>1)</sup> Skład tych katalizatorów nie został ujawniony przez producenta; pozostałe katalizatory są omówione w części opisowej niniejszego artykułu.

**T a b e l a 7.** Wpływ rodzaju i ilości katalizatora na proces utwardzania kompozytów na podstawie quasi-prepolimeru uretanowego II

**T a b l e 7.** The solidification time ( $H_2O$  present, room temp.) of composites based on type II urethane quasiprepolymers in relation to catalyst type and quantity

Rodzaj katalizatora <sup>1)</sup>	Ilość katalizatora % mas.	Czas utwardzania kompozytów w obecności wody w temperaturze pokojowej, min	Czas żelowania prepolimeru w temp. 70°C, doby
DMDEE	0,8	10—15	68
	1,0	5—10	70
DABCO XDM	1,5	10	25
	„Kalpur TL”	0,8	15
„Polycat 8”	1,5	10	8
„Niax A-400”	0,3	5—10	7
„Niax A-30”	0,8	15	30
	1,0	10	30
„Niax NCM”	4	25	30
„Polycat 41”	0,5	5	5

<sup>1)</sup> Patrz tabela 6.

nakładania i formowania opatrunku w istotny sposób zależy od rodzaju oraz ilości użytych katalizatorów — tabele 6 i 7. Tabele te przedstawiają też dane dotyczące wpływu katalizatorów na stabilność zawierających dany katalizator quasi-prepolimerów uretanowych ogrzewanych w hermetycznych opakowaniach w temp. 70°C.

Wyniki badania kompozytów na podstawie prepolimeru I wskazują, że spośród ośmiu katalizatorów o różnej budowie chemicznej najbardziej korzystne działanie wykazuje katalizator DMDEE, pozwalający na uzyskanie pożądanego czasu utwardzania opatrunku nieprzekraczającego 10 minut w połączeniu z faktem, że badany oligomer uretanowy zawierający wymieniony katalizator i ogrzewany w temp. 70°C zachowuje właściwości technologiczne w okresie 64 h. Zatem układ quasi-prepolimer uretanowy I/katalizator DMDEE charakteryzuje się wystarczająco dobrymi właściwościami przetwórczymi, wskazującymi na jego przydatność do wytwarzania kompozytowych materiałów opatrunkowych.

Wiele innych ocenianych katalizatorów również zapewnia uzyskanie pożądanego krótkiego czasu utwardzania kompozytów, ale nie gwarantują one wystarczająco dużej trwałości technologicznej quasi-prepolimerów uretanowych ocenianej w temp. 70°C, przyjętej za temperaturę przyspieszonej oceny ich podatności na przemiany chemiczne wywołujące starzenie.

Katalizator DABCO XDM może stanowić alternatywne rozwiązanie procesu otrzymywania kompozytowych materiałów opatrunkowych, ponieważ charakteryzuje się porównywalnym z katalizatorem DMDEE czasem utwardzania kompozytów i trwałością quasi-prepolimeru uretanowego w temp. 70°C. Pozostałe badane katalizatory w świetle przyjętych kryteriów oceny nie są przydatne jako składniki kompozytów poliuretanowo-tkaninowych na podstawie quasi-prepolimeru uretanowego I. Obserwacje te zostały potwierdzone również w badaniach dotyczących quasi-prepolimeru II. I w tym przypadku (tabela 7) wobec DMDEE uzyskaliśmy także wystarczająco krótki czas utwardzania materiału kompozytowego i długi, bo wynoszący 68 h, czas trwałości quasi-prepolimeru w temp. 70°C. Katalizator DABCO XDM także pozwala na uzyskanie odpowiedniego czasu utwardzania kompozytu, jednak wyraźnie krótszy czas trwałości w podwyższonej temperaturze zawierającego go quasi-prepolimeru podważa możliwość zastosowania tego katalizatora.

Ponieważ najbardziej przydatny do otrzymywania kompozytów poliuretanowo-tkaninowych okazał się katalizator DMDEE, uznaliśmy więc, że należy rozszerzyć zakres badań z jego udziałem o ocenę wpływu stężenia zawartości wolnych grup NCO na przebieg omawianego procesu utwardzania (tabele 8 i 9). Zwiększenie stężenia wolnych grup NCO wywołuje wyraźne skrócenie czasu utwardzania kompozytów. Zatem reaktywność quasi-prepolimerów uretanowych i tym samym przebieg procesu utwardzania materiałów kompozytowych na ich podstawie można regulować nie tyl-

**T a b e l a 8.** Wpływ ilości katalizatora DMDEE i stężenia wolnych grup izocyjanianowych ( $c_{iz}$ ) w quasi-prepolimerze uretanowym III na przebieg procesu utwardzania kompozytów na jego podstawie  
**T a b l e 8.** The solidification time ( $H_2O$  present, room temp.) of composites based on type III urethane quasiprepolymers in relation to concentration of free isocyanate groups and DMDEE catalyst quantity

$c_{iz}$ , % mas.	Ilość katalizatora DMDEE % mas.	Czas utwardzania kompozytów w obecności wody w temperaturze pokojowej, min	Czas żelowania prepolimeru w temp. 70°C, doby
8,1	2,0	15—20	57
	3,0	5—10	43
	3,5	3—5	43
12,8	1,0	10—15	80
	1,5	10	69
	2,0	5	82
21,2	1,0	10—15	40
	1,5	5—10	82
	1,8	5—7	65

**T a b e l a 9.** Wpływ ilości katalizatora DMDEE i stężenia wolnych grup izocyjanianowych ( $c_{iz}$ ) w quasi-prepolimerze uretanowym IV na przebieg procesu utwardzania kompozytów na jego podstawie  
**T a b l e 9.** The solidification time ( $H_2O$  present, room temp.) of composite based on type IV urethane quasiprepolymers in relation to concentration of free isocyanate groups and DMDEE catalyst quantity

$c_{iz}$ , % mas.	Ilość katalizatora DMDEE % mas.	Czas utwardzania kompozytów w obecności wody w temperaturze pokojowej, min	Czas żelowania prepolimeru w temp. 70°C, doby
8,3	2,0	7—20	45
	3,0	8—15	39
	3,5	6—10	39
12,8	1,0	8—15	49
	1,3	5—7	60
	1,5	4—6	43
20,1	0,5	5—10	60
	0,8	4—6	79
	1,0	3—5	79

ko za pomocą ilości katalizatora, ale również na drodze zmiany stężenia wolnych grup izocyjanianowych.

Ponadto zwiększenie tego stężenia powoduje przedłużenie czasu żelowania quasi-prepolimerów uretanowych ogrzewanych w temp. 70°C. Oznacza to w praktyce, że omawiane prepolimery o większym stężeniu wolnych grup NCO są zarazem bardziej stabilne podczas magazynowania.

## LITERATURA

- Oertel G.: „Polyurethane Handbook”, Hanser Publisher, Monachium — Wiedeń — Nowy Jork 1985.
- Pat. jap. 2239-866 (1989).

3. *Pat. jap.* 6061-816 (1993).
4. *Pat. australijski* 8667-053 (1986).
5. *Pat. europejski* 305-842-A (1987).
6. Grzywa E., Wojtyńska E., Polit-Wilson D., Rajkiewicz M., Gęsiak M., Balas A., Lisowska R.: „Kompozyty poliuretanowo-tkaninowe — materiały biomedyczne”, *Materiały z Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Warszawa 1998, komunikat K-6, str. 60.*
7. *Pat. USA* 4 502 479 (1985).
8. *Pat. USA* 4 705 840 (1987).
9. *Pat. USA* 4 443 680 (1984).
10. *Pat. USA* 4 427 002 (1984).
11. *Pat. WO* 92/18550 (1992).
12. *Pat. WO* 88/02636 (1988).
13. Informator o wyrobach produkowanych przez Zakłady Chemiczne Rokita SA, Brzeg Dolny.
14. *Pat. USA* 4 774 937 (1988).
15. *Pat. USA* 4 667 661 (1987).
16. *Pat. niemiecki* 4 104 870 (1991).
17. *Pat. europejski* 0499873 (1992).
18. *Pat. europejski* 0495249 (1991).
19. *Pat. niemiecki* 4 100 811 (1991).
20. *Pat. USA* 134 217 (1992).
21. Roth H.: *Microchim. Acta* 1958, 6, 766.

Otrzymano 18 V 2000 r.

## KALENDARZ IMPREZ

cd. ze str. 714

**27—29 maja 2002 r.** Lyon-Villeurbanne, Francja. Sympozjum europejskie „7th European Symposium on Polymer Blends”.

Organizator: Centre Nationale de la Recherche Scientifique, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, Lyon.

Tematyka: termodynamika mieszania, zmiany morfologii podczas mieszania i przetwarzania, środki kompatybilizujące, mieszanie reaktywne, materiały, zależność struktura-właściwości, nowe kierunki rozwoju, strategie i zastosowania przemysłowe mieszanin.

Informacje: Secreatariat 7th European Symposium on Polymer Blends, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, Bat. Jules Verne, INSA Lyon; 20 Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France. Fax: 33(0) 4 72 43 85 27, e-mail: polymerblends@insa-lyon.fr; <http://www.insa-lyon.fr/polymerblends/index.htm>.

**3—7 czerwca 2002 r.** Paryż, Francja. „EUROOLAST 2002 — 12 th International Exhibition of Plastics, Rubber and Composite Materials”.

Organizator: Reed Exhibition Companies, Reed Exhibitions France, Paris przy współpracy promotorów: ACDI (Association of Manufacturers, Distributors and Importers of Equipment for the Plastic Materials Industry), AFIM (French Association of Mould, Model and Mock-up Makers), AFICEP (The French Association of Rubber Syndicate).

Prezentacje: surowce i układy rozdzielcze, maszyny przetwórcze, formy i narzędzia, urządzenia peryferyjne, jednostki centralne, aparatura i urządzenia do badań laboratoryjnych i inne.

Uzupełnienie wystawy stanowią konferencje i referaty w poszczególnych sektorach.

Informacje: „Europlast 2002”, Reed Exhibitions France: 70, rue Rivay, F-925 32 Levallois Cedex, France. Tel.: +33 01 55 21 34 38, fax: +33 01 55 21 34 29, e-mail: stéphanilauretti@reedexpo.fr; <http://www.europlast-paris.com> + <http://plastibase.com>.

**9—13 czerwca 2002 r.** Ryga, Łotwa. Międzynarodowa konferencja: „XII International Conference on Mechanics of Composite Materials”.

Organizatorzy: University of Latvia, Institute of Polymer Mechanics + Latvian Academy of Sciences + Latvian Council of Science + Latvian National Committee for Mechanics + Riga Technical University + Journal *Mechanics of Composite Materials* + Scientific Enterprise *Lacomp*.

Tematyka: struktura i właściwości; trwałe właściwości deformacyjne i odpornościowe; wytrzymałość, łamliwość i właściwości zmęczeniowe; optymalizacja struktury; monitoring uszkodzeń; badania nieniszczące; ilościowa ocena wyników; mechaniczne aspekty technologii.

Konferencji towarzyszą 2 mikrosympozja: „Composites in Civil Engineering and Infrastructure” oraz „Mechanics of Nanocomposites”.

Informacje: Dr. K. Cirule, Scientific Secretary, Institute of Polymer Mechanics, University of Latvia, 23 Aizkraukles St., Riga, LV-1006, Latvia. Tel.: +371 7543121, fax: +371 7820467, e-mail: cirule@pmi.lv; <http://www.pmi.lv/mcm2002>.

cd. na str. 726