

Beata SWINAREW

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników,  
Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice  
e-mail: b.swinarew@impib.pl

# Poliuretany – nowoczesne wszechstronne materiały.

## Część I – charakterystyka ogólna

*W artykule stanowiącym przegląd literatury dotyczący poliuretanów (PUR) omówiono zagadnienia związane z otrzymywaniem surowców – diizocyjanianów i dioli – oraz klasycznych wielkocząsteczkowych związków poliuretanowych, Opisano w skrócie techniki formowania poliuretanów. Podano także kilka przykładów najnowszych zastosowań PUR.*

*POLYURETHANES – MODERN VERSATILE MATERIALS. PART I – GENERAL CHARACTERISTICS*

*The article constitutes a review of the literature on polyurethane (PUR) discussed issues relating to the receiving of raw materials – diisocyanates and diols – and polyurethane. Briefly describes polyurethane molding techniques. It also provides a few examples of recent applications of PUR.*

### 1. Wstęp

Poliuretany w takiej czy innej formie używane są na co dzień – w domu, w biurach i samochodach, dla sportu i rekreacji oraz wypożyczynku. Poliuretany są wszechstronne, nowoczesne i bezpieczne. Są one wykorzystywane w wielu różnych aplikacjach do tworzenia wszelkiego rodzaju produktów konsumpcyjnych i przemysłowych, które odgrywają kluczową rolę w tworzeniu życia bardziej wygodnego, komfortowego i przyjaznego dla środowiska. Poliuretany (PUR) są grupą polimerów o najbardziej wszechstronnych właściwościach i najszerszym wachlarzu zastosowań przemysłowych [1]. Grupa uretanowa, która nadaje im nazwę jest często niewielką częścią masy makrocząsteczki. W 1849 r. Würtz opracował syntezę izocyjanianu w reakcji siarczanu dietylowego z izocyjanianem potasu (uważanym wówczas za związek nieorganiczny). Około 100 lat później Bayer zastosował diizocyjanian w procesie wytwarzania poliuretanów (PUR) (w postaci włókien Perlon U i Igamid U) [2] w nowej wtedy reakcji stopniowej poliaddycji diizocyjanianów i polioli. W okresie II wojny

światowej PUR były surowcem strategicznym, a od 1950 r. stały się produktami handlowymi. W ciągu kolejnych sześćdziesięciu lat nastąpił dynamiczny rozwój technologii wytwarzania tego rodzaju polimerów. W ostatnim dwudziestoleciu ukazało się na ten temat wiele monografii i artykułów przeglądowych [3-11]. Poliuretany są obecnie piątym co do wielkości produkcji rodzajem polimerów na świecie [12].

Poliuretany (w skrócie PUR) otrzymuje się w wyniku poliaddycji diizocyjanianów aromatycznych lub alifatycznych ze związkami zawierającymi co najmniej 2 grupy hydroksylowe (np. diolami, polieterami, poliestrami). Z poliuretanów otrzymuje się materiały o różnych właściwościach regulowanych funkcjonalnością izocyjanianów i polioli. Znalazły one szerokie zastosowanie we wszystkich dziedzinach techniki i gospodarki. Są to m.in. pianki sztywne używane w budownictwie, przemyśle okrętowym i lotniczym, jako elementy wzmacniające i wypełniające różne konstrukcje. Z pianek elastycznych wyrabia się materace (z zastosowaniem w branży meblarskiej, przemyśle samochodowym, itp.), laminaty odzieżowe. Inna dziedzina zastosowania poliuretanów to

powłoki ochronne na metale, drewno oraz betony. Powłoki ochronne są odporne na działanie czynników atmosferycznych i chemicznych. Rozpowszechniona jest również produkcja lakierów poliuretanowych. Znane są też kleje poliuretanowe dające dużą wytrzymałość złącza i odznaczające się dobrą adhezją do metali, drewna, tkanin, gumy i różnych rodzajów laminatów.

Elastomery poliuretanowe ze względu na dużą wytrzymałość znalazły zastosowanie w wyrobieniu kół transportowych przewożących znaczne ciężary, pasów napędowych o dużej wytrzymałości, w przemyśle obuwniczym do wyrobu obcasów podszew obuwniczych, do wyrobu wałków drukarskich, części pomp czy jako tłumiki wstrząsów i wibracji. Poliuretany w postaci cieczy stosuje się do impregnowania różnych tworzyw, włókien, papieru, metali czy jako środki smarujące. Wkroczyły też w dziedzinę produkcji materiałów zastępujących skórę (sztuczne skóry przeznaczone na obuwie, podeszwy, na wyroby galanteryjne i odzieżowe, imitujące drewno). Znana jest ich odporność mechaniczna, odporność na ścieranie, pranie, działanie czynników atmosferycznych i rozpuszczalników.

Większość poliuretanów występuje w stanie elastycznym. Elastomery poliuretanowe mogą być liniowe lub usieciowane. O właściwościach PUR decyduje ciężar cząsteczkowy polimeru lub ciężar cząsteczkowy przypadający na jeden węzeł sieci oraz zdolność do krystalizacji.

## 2. Surowce

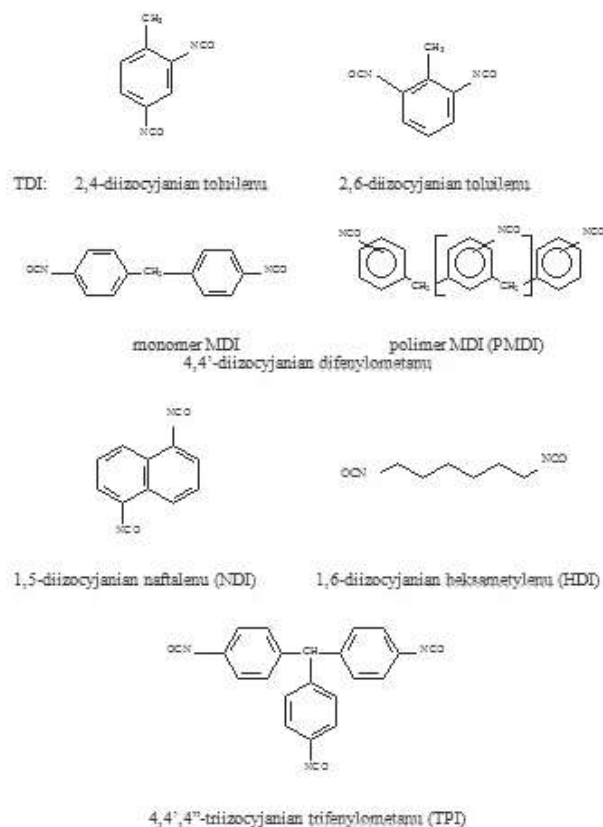
Otrzymywanie poliuretanów polega na reakcji poliestrów lub polieterów zawierających wolne grupy wodorotlenowe z izocyjanianem. Elastyczne pianki poliuretanowe powstają w wyniku reakcji poliestrów lub polieterów i izocyjanianów z dodatkiem wody oraz dodatkowych środków pomocniczych takich jak: katalizatory, środki powierzchniowo czynne, porofory, wypełniacze, pigmenty, środki uniepalniające i inne. Zestaw surowców do syntezy

poliuretanów składa się z trzech składników: a) poliizocyjanianów, b) polioli, c) środków pomocniczych.

### 2.1. Izocyjaniany

Grupa izocyjanianowa jest bardzo reaktywna, gdyż zawiera dwa skumulowane wiązania podwójne  $-N=C=O$ . Grupa ta występuje w kilku postaciach mezomerycznych. Izocyjaniany reagują egzotermicznie nie tylko ze związkami z aktywnym wodorem, ale w odpowiednich warunkach również same ze sobą. Specjalną rolę przy otrzymywaniu pianek odgrywa także woda jako składnik z grupami OH; w czasie jej reakcji z izocyjanianami powstaje gazowy  $CO_2$ , który działa jako porofofor. Podobnie  $CO_2$  wydziela się w reakcji grupy  $-NCO$  z kwasami organicznymi, zawierającymi grupy karboksylowe  $-COOH$ . Dzięki temu procesowi mogą zachodzić wtórne reakcje chemiczne z mieszaninami zawierającymi nadmiar nie przereagowanego lub będącego w nadmiarze izocyjanianu. Powstające przy tym nowe struktury chemiczne wpływają na właściwości otrzymanych poliuretanów. Tworzące się struktury izocyjanuranowe drastycznie zmniejszają palność sztywnych pianek przeznaczonych dla budownictwa.

Małocząsteczkowe diole (np. butano-1,4-diol) i diaminy (np. dietanoloamina) stosowane jako „przedłużacze” powstających na pierwszym etapie syntezy PUR prepolimerów izocyjanianowych, znano już od dawna, nowością było zaś użycie średnicząsteczkowych dianoli, wytwarzanych w procesie oksyetylenowania bisfenolu A. Produkowano je w latach 90. w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu i otrzymywano z nich elastomerowe powłoki poliuretanowe [13-15]. Udało się także uzyskać ciekłokrystaliczne elastomery poliuretanowe [16]. Wśród najczęściej stosowanych monomerów izocyjanianowych można wymienić: 2,4-diizocyjanian toluilenu i 2,6-diizocyjanian toluilenu (TDI), 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI i PMDI), 1,5-diizocyjanian naftalenu (NDI), 1,6-diizocyjanian



Rys. 1. Najczęściej stosowane izocyjaniany

heksametylenu (HDI), 4,4',4''-triizocyjanian tryfenylometanu (TPI) (Rys. 1).

Wykorzystując wynikające z postępu wiedzy i doświadczeń ogromne możliwości kombinacji różnych dostępnych polioli, poliamin oraz środków sieciujących uzyskuje się niezwykłą różnorodność wytwarzanych poliuretanów.

## 2.2. Poliole

W roku 1990 do produkcji poliuretanów zużyto 2800 tys. ton polioli, w tym udział polieterów wynosił 90%, a poliestrów 10% [17]. Poliole są związkami o długich, elastycznych łańcuchach, o ciężarze cząsteczkowym 1000-6000 Da, zakończonymi co najmniej dwiema grupami hydroksylowymi. Nadają poliuretanom elastyczność i miękkość, odporność na niskie temperatury i są zwykle najtańszymi składnikami PUR. Do syntezy PUR wykorzystuje się

polieterole, poliestrole, poliestrole z napełniaczami organicznymi.

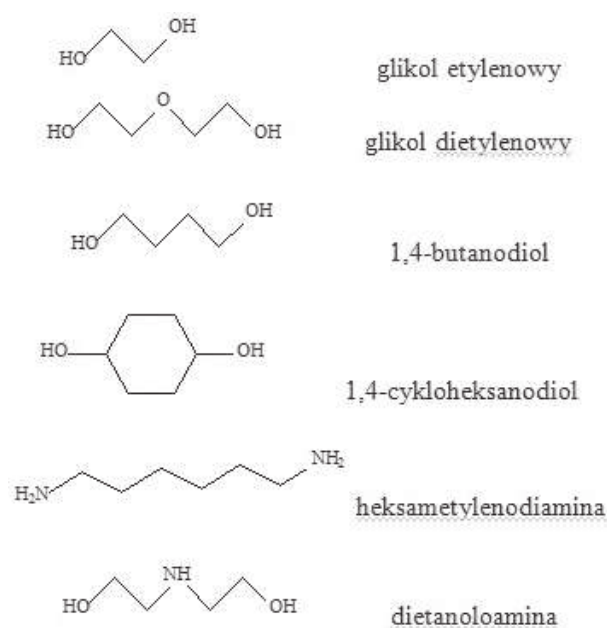
Polieterole są najczęściej stosowanym „kręgosłupem” poliuretanów. Dostępna jest znaczna liczba polieteroli otrzymywanych z alkoholi wielowodorowych, w tym z tlenku etylenu i propylenu i ciągle trwają badania nad syntezą nowych polioli, dzięki którym w znaczny sposób można wpływać na żądane parametry uzyskiwanych poliuretanów [18-27]. Do znanych surowców polioliowych zalicza się także glikol poli(oksytetrametylenowy) (PTMG) – produkt kationowej polimeryzacji tetrahydrofuranu (THF) oraz ε-kaprolaktonodiolidole oligowęglanowe [28-30]. Ze względu na większą lepkość i kosztowniejszą produkcję od polieteroli, poliestrole wykorzystuje się w mniejszym stopniu; natomiast są one bardziej odporne na fotooksydację i mają duży wpływ na zwiększenie wytrzymałości otrzymanych z nich poliuretanów. Twardość i wytrzymałość cieplną poliuretanu można zwiększyć poprzez wbudowanie w szkielet poliuretanu środków sieciujących oraz przedłużaczy łańcuchów zawierających grupy  $\text{NH}_2$  i segmenty mocznikowe. Związki z grupami aminowymi zwiększają także szybkość reakcji poliaddycji. Gęstość usieciowania poliuretanu można regulować poprzez zastosowanie odpowiedniego środka sieciującego.

## 2.3. Inne surowce

Sieciowanie polimeru uretanowego prowadzi się następującymi sposobami:

- przez dodatek trójfunkcyjnych alkoholi lub izocyjanianów;
- za pomocą siarki lub nadtlenków organicznych;
- przez trimeryzację grup izocyjanianowych, którymi są zakończone łańcuchy polimeru uretanowego.

Do otrzymywania poliuretanów niezbędne są także środki pomocnicze, w tym: katalizatory, stabilizatory spieniania, uniepalniacze, porofory, stabilizatory, antystatyczne, wypełniacze, biocydy i środki rozdzielające.



Rys. 2. Małocząsteczkowe diole, diaminy, środki sieciujące.

Kataliza reakcji izocyjanianów wpływa nie tylko na ogólną szybkość powstawania polimeru, ale zmieniając względną szybkość poszczególnych reakcji, umożliwia sterowanie budowy oraz właściwości gotowego produktu. Katalizatory ukierunkowują określone reakcje, decydują o szybkości wzrostu łańcucha, szybkością spieniania i utwardzania polimeru. Często stosuje się mieszaniny katalizatorów. Katalizatory dzieli się na dwie grupy: aminy III-rzędowe oraz związki metaloorganiczne, głównie związki metaloorganiczne cyny. Aminy III-rzędowe silniej katalizują reakcje grup izocyjanianowych z wodą niż z grupami hydroksylowymi, katalizatory cynoorganiczne – odwrotnie.

### 3. Metody przetwórstwa

#### 3.1. Formowanie polimeryzacyjne

Formowanie polimeryzacyjne (nazywane także w literaturze wtryskiwaniem reaktywnym) [31] jest metodą przetwórstwa, w której zachodzą jednocześnie dwa procesy: polimeryzacja oraz proces formowania gotowych do

użytkowania wyrobów, których budowa może być lita lub porowata. Formowanie polimeryzacyjne polega na sporządzeniu reaktywnej mieszaniny polimerowej poprzez mieszanie komorowe i cykliczne wypełnianie nią pod ciśnieniem wynoszącym 0,3-2,5 MPa (w przypadku procesu niskociśnieniowego) lub 10-20 MPa (proces wysokociśnieniowy), zamkniętego gniazda formującego formy przetwórczej. Następnie reagująca mieszanina ulega procesowi polimeryzacji i przemianie w materiał poliuretanowy. Po tym etapie można usunąć element z gniazda formy. Technika ta jest stosowana przede wszystkim w przypadku tworzyw uretanowych, a także podczas otrzymywania poliamidu czy też poli(metakrylanu metylu). Proces formowania polimeryzacyjnego PUR składa się z następujących operacji:

- Mieszania wstępnego;
  - Przechowywania;
  - Dozowania;
  - Mieszania właściwego;
  - Wypełniania gniazda formy przetwórczej;
- Ocenia się, że około 90% wytworów z PUR to pianki, dlatego też proces spieniania PUR jest bardzo ważny. W procesie tym wyróżnia się kilka charakterystycznych okresów:

A. okres utajony, który trwa od chwili zmieszania składników do momentu rozpoczęcia wzrostu objętości mieszaniny;

B. okres wzrostu, trwający od chwili rozpoczęcia wzrostu objętości mieszaniny do momentu uzyskania przez nią największej objętości; zachodzi tu egzotermiczna reakcja polimeryzacji powodująca odparowanie niskowrzących cieczy, a gaz „spulchnia” mieszaninę pozostającą jeszcze w stanie plastycznym, nadając jej strukturę komórkową;

C. okres stabilizowania, zwany też okresem żelowania, w którym spieniona mieszanina przekształca się w stabilne pod względem właściwości tworzywo;

D. okres dojrzwania pianki, w którym zachodzą do końca wszystkie trwające reakcje chemiczne, następuje okres ustalenia struktury oraz właściwości, kształtu i rozmiarów pianki; okres ten trwa na ogół do kilkunastu godzin.

Formowanie polimeryzacyjne PUR może odbywać się kilkoma technikami.

### 3.1.1. Technika RIM

Technika RIM (ang. Reaction Injection Molding) [32] polega na ciągłym sporządzaniu mieszaniny opuszczającej głowicę mieszającą pod ciśnieniem 3-25 MPa i wypełnianiu zamkniętych gniazd form przetwórczych, gdzie reagujący układ napiera właściwości charakterystycznych dla końcowego produktu. Przy użyciu tej metody można wytwarzać przedmioty o dużych rozmiarach, masie 3-10 kg i grubości ścianek do około 10 mm. Technika ta jest często stosowana w celu otrzymania różnego rodzaju elementów konstrukcyjnych, czy też elementów wyposażenia samochodów.

### 3.1.2. Technika RRIM

Technika RRIM (ang. Reinforced Reaction Injection Molding) jest odmianą systemu RIM z tą różnicą, że dodatkowo wprowadzany zostaje, oprócz głównych składników, napełniacz krótkowłóknisty czy też proszkowy w ilości nie przekraczającej zazwyczaj 40% objętościowo. Metodą tą można wykonywać np. kształtki ze spienionego poliuretanu wzmocnionego włóknem szklanym. Jako napełniacze stosowane są cięte włókna szklane (0,1-6 mm), włókna aramidowe, węglowe. Dodatki wzmacniające w przypadku polimerów uretanowych mieszane są zazwyczaj z poliolem lub też diizocyanianem w oddzielnych mieszalnikach. Dodatek napełniacza powoduje wzrost lepkości układu, dlatego w przypadku tej techniki stosowane są pompy membranowe lub nurnikowe.

### 3.1.3. Technika SRIM

Technika SRIM (ang. Structural RIM) jest jedną z metod formowania polimeryzacyjnego, w której jako napełniacz (preformę) stosuje się na przykład arkusze o kształcie i wymiarach zbliżonych do kształtu wyrobu. Preformę układa się w gnieździe formy do formowania poliuretanów, następnie schemat postępowania jest analogiczny jak w przypadku metody

RIM. Tą techniką uzyskuje się elementy o dużych rozmiarach (ok. 1,5 m). Technika ta pozwala uzyskać przedmioty o bardzo skomplikowanych kształtach, przy zawartości preformy do 50% (czasem więcej). Technika SRIM, podobnie jak RRIM, daje dużą swobodę modelowania różnego rodzaju elementów wykonanych z polimerów uretanowych.

### 3.1.4. Technika RI-RIM

Technika znana od roku 1988 i polegająca na ciągłym sporządzaniu mieszaniny w specjalnej mieszalnicy z mieszadłem obrotowym oraz cyklicznym wypełnianiu gniazda formy, w którym mieszanina uzyskuje pożądaną formę.

## 3.2. Formowanie wtryskowe

Podczas formowania wtryskowego poliuretan w postaci granulatu jest uplastyczniany w odpowiedniej temperaturze. Uplastyczniony poliuretan jest wtryskiwany pod wysokim ciśnieniem do formy w maszynie. Forma ma budowę zamkniętą z wyżłobionym w niej kształtem produktu. Po wykonaniu wtrysku produkt przetrzymywany jest przez pewien czas w odpowiedniej temperaturze, aby poliuretan osiągnął odpowiednią twardość. Formowanie wtryskowe jest bardzo dokładne, pozwala odtworzyć złożone kształty geometryczne i otrzymuje się wysoką dokładność przy powtarzalności danego kształtu. Nie można stosować w tej metodzie substancji chemicznych poprawiających przyczepność poliuretanu do powierzchni.

## 3.3. Odlewanie ręczne

W metodzie tej poszczególne składniki poliuretanu mieszane są ze sobą ręcznie lub maszynowo. Powstały w ten sposób poliuretan w stanie ciekłym wlewany jest z pojemnika lub bezpośrednio z maszyny do otwartej formy odlewniczej. Odlewanie ręczne poliuretanu stosuje się przy wykonywaniu prototypów lub nie wielkiej ilości danego produktu. Zaletą tej metody jest szeroki zakres w dobieraniu po-

szczególnych składników z których powstaje poliuretan oraz niski koszt wykonania formy. Metoda ta umożliwi również oblewanie elementów o dużych rozmiarach. Przy odlewaniu ręcznym przy każdym detalu można regulować stopień twardości poliuretanu. Twardość poliuretanu jest określana w stopniach Shore’a.

#### 4. Podział poliuretanów

Ze względu na różnorodność zastosowań poliuretany można posegregować według następującego schematu (rys. 3).

##### 4.1. Pianki (wyroby porowate)

Wyroby porowate, popularnie zwane piankami poliuretanowymi, otrzymuje się w wyniku reakcji polioli z di- lub triizocyjanianami oraz dodaje się porofory (najczęściej wodę) i aktywatory. Ważne jest, by szybkość sieciowania była równa szybkości wydzielania gazu ze środka spieniającego. Gdy gaz ulatnia się za

szybko to pianka opadnie, a gdy zachodzi za szybkie sieciowanie to uzyskuje się piankę o nieodpowiedniej strukturze porów.

Metody otrzymywania pianek PUR:

- Prepolimerowa

I etap – reakcje z umiarkowanym nadmiarem izocyjanianu, polimer zakończony grupami NCO.

II etap – spienianie przez dodanie wody (ewentualnie aktywatora).

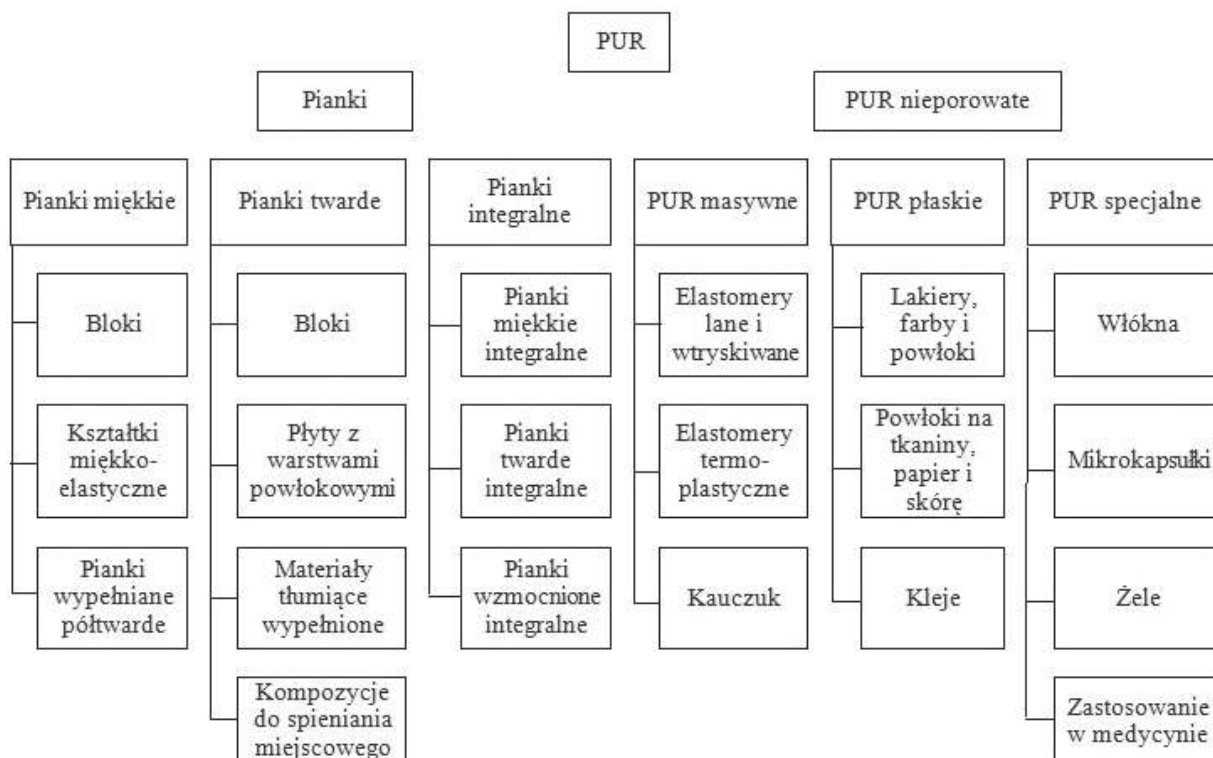
Metoda rzadko stosowana, głównie do wyrobu pianek sztywnych i półsztywnych.

- Jednoetapowa

Jednoczesne zmieszanie wszystkich składników, spienianie i sieciowanie. Metoda stosowana w procesie RIM (użycie ciśnieniowych głowic). Wtrysk do form zamkniętych (np. fotele samochodowe) lub otwartych (bloki, płyty).

*Pianki integralne*

Pianki integralne są tworzywami, które na zewnątrz mają zagęszczoną (litą) powłokę o polepszonych właściwościach mechanicznych, a wewnątrz – elastyczną piankę. Pianki inte-



Rys. 3. Podział poliuretanów.

gralne otrzymuje się podobnie jak pianki sztywne, czyli metodami zalewania w formie. Forma jest chłodzona przez cospienianie zachodzi głównie w środkowej części formy. Zewnętrzne warstwy polimeru stykające się z zimną ścianką nie ulegają spienianiu.

## 4.2. PUR nieporowate

### *Elastomery*

Multiblokowe elastomery poliuretanowe (PUR) charakteryzują się unikatowym połączeniem właściwości: doskonałą elastycznością, znakomitymi właściwościami mechanicznymi i zwiększoną odpornością na zużycie [9, 33-35].

Najczęściej otrzymywane są podczas trój etapowego procesu syntezy:

I etap – otrzymanie prepolimeru z końcowymi grupami izocyjanianowymi. Wykorzystuje się poliiole typu: poliestry, polietera i diizocyjaniany (TDI, MDI, NDI).

II etap – przedłużanie łańcucha w reakcji prepolimeru z alifatycznymi diaminami (tworzą się ugrupowania mocznikowe) lub diolami (powstają wiązania uretanowe).

III etap – sieciowanie polimeru uretanowego.

W zależności od metody wytwarzania otrzymuje się elastomery lane, walcowane, termoplastyczne.

### *Kauczuki*

Obecność polarnych grup uretanowych zapewnia dużą gęstość energii kohezji polimeru, a względna łatwość rotacji wokół wiązań C–O–C głównych łańcuchów polimeru nadaje makrocząsteczce giętkość i elastyczność. Dzięki tym szczególnym cechom budowy kauczuki uretanowe odznaczają się dużą wytrzymałością i elastycznością, wyjątkową odpornością na ścieranie, wystarczająco dobrą odpornością na działanie niskiej temperatury i rozpuszczalników. Własności fizyczne i chemiczne poliuretanów zależą od zawartości grup uretanowych. Własności fizyczne kauczuków uretanowych w znacznym stopniu zależą od stężenia wiązań wodorowych tworzących się między

łańcuchami w wyniku wzajemnego oddziaływania grup uretanowych, karboksylowych i wodorotlenowych.

### *Farby poliuretanowe*

Wynalezione w 1937 roku farby poliuretanowe cieszą się dziś dużą popularnością zarówno w przemyśle jak i w dekoracji. Dzięki dobrej przyczepności i odporności na ścieranie często stosuje się je do malowania powierzchni stalowych lub betonowych. Ich dobra odporność chemiczna oraz elastyczność sprawiają, że farby poliuretanowe świetnie sprawdzają w branży meblarskiej jako pokrycie mebli, parkietów i innych elementów drewnianych. Wyróżnia się dwa rodzaje farb poliuretanowych: farby dwuskładnikowe – analogicznie jak w przypadku farb epoksydowych, utwardzona powłoka formuje się dzięki reakcji żywicy z utwardzaczem oraz farby jednoskładnikowe – sieciuje nie z udziałem utwardzacza, ale chłonną wilgoć z powietrza.

Wśród poliuretanów nieporowatych można wymienić jeszcze powłoki, kleje, włókna mikro kapsułki, żele i poliuretany do zastosowań w medycynie.

*W następnych częściach planowana jest dokładniejsza charakterystyka pianek poliuretanowych, elastomerów oraz klejów i poliuretanów stosowanych w medycynie.*

## **Literatura:**

- [1] Wirpsza Z. „Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991
- [2] DRP 728981 (1937) I. G. Farben; O. Bayer, *Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)*, *Angew. Chem.* 1947, 59, 257
- [3] Woods G.: „*The ICI Polyurethanes Book*”, J. Wiley, Chichester, New York, Brisbane 1987
- [4] Wirpsza Z.; „*Polyurethanes, Chemistry, Technology and Applications*”, Ellis Horwood, New York 1993
- [5] Praca zbiorowa red. Randall D., Lee S.: „*The Polyurethanes Book*”, J. Wiley & Sons, Ltd. 2002
- [6] W. Olczyk; „*Poliuretany*”, WNT, Warszawa 1968
- [7] Saunders J.H., Frisch K.C.; „*Polyurethanes*”, tłum. ros. *Izd. Chimia*, 1968

- [8] Saunders J.H., Frisch K.C.; „Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I. Chemistry”, Kriger Publ. Co., Malabar FL 1983
- [9] Król P.; *Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers*, Prog. Mater. Sci., 2007, 52, 915
- [10] Król P.; „Linear Polyurethanes”, Kroninklijke Brill NV Leiden, The Netherlands 2008
- [11] Król P.; Zdolność do polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych, Polimery, 2009, 7-8, 487
- [12] „Tworzywa sztuczne – Fakty 2013”, www.plastics-europe.pl
- [13] Pat. PRL100, 1975, 366
- [14] Szewczyk H., Dziwiński E., Król P.; “Analysis of 2,2-di(p-oligooxyethylenephanyl)propane by gas chromatography and gas chromatography—mass spectrometry.” J. Chrom., 1988, 446, 109
- [15] Pielichowski J., Król P.; Polimery, 1988, 33, 182
- [16] Łazarewicz T., Haponiuk J.T., Balas A.; „The influence of 4,4'-bis(6-hydroxyhexoxy)biphenyl moieties on properties of polyurethanes based on 4,4'-methylenebis(cyclohexylisocyanate)”, e-polymers, 2006, 1, 653
- [17] Praca zbiorowa, red. Oertel G., Polyurethane Handbook, 2 wyd., Munich Carl HanserVerlag 1994
- [18] Izukawa T., Kunihiro T., Nishikawa A. (Eds.); M.C.I. US Patent 5,916,994, 1999
- [19] Gosa K.L., Uricanu V.; “Emulsions stabilized with PEO–PPO–PEO block copolymers and silica”, Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., 2002, 197, 257
- [20] Zhang Z.Q., Xu G.Y., Wang F., Dong S.L., Li Y.; “Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymers” J. Colloid. Interface Sci., 2004, 277, 464
- [21] de Lucas A., Rodriguez L., Perez-Collado M., Sanchez P.; Polym. Int., 2002, 1041, 51
- [22] de Lucas A., Rodriguez L., Perez-Collado M., Sanchez P., Rodriguez J.F.; Polym. Int., 2002, 1066, 51
- [23] Mathur A.M., Drescher B., Scranton A.B., Klier J.; Nature, 1998, 392, 367
- [24] Jeong B., Bae Y.H., Lee D.S., Kim S.W.; Nature, 1997, 860, 388
- [25] Stolarzewicz A.: „Metody syntezy polimerów i ich charakterystyka”. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2005
- [26] Stolarzewicz A., Morejko-Buż B., Grobelny Z., Pisarski W.; React. Funct. Polym., 2005, 65, 259
- [27] Morejko B., Stolarzewicz A., Grobelny Z., Piekarnik B., Niedziela T., Trzebicka B.; React. Funct. Polym., 2007, 67, 669
- [28] Pawłowski P., Szymański A., Kozakiewicz J., Przybylski J., Rokicki G.; Przem. Chem., 2003, 82, 953
- [29] Rokicki G., Piotrowska A.; Polymer, 2002, 43, 2927
- [30] Rokicki G., Piotrowska A., Kowalczyk T., Kozakiewicz J.; Polimery, 1998, 43, 483
- [31] Reaction Injection Molding (RIM) w: plastics.in-wiki.org
- [32] Hyla I., „Tworzywa sztuczne Własności – Przetwórstwo – zastosowanie”, PWN Warszawa 1984.
- [33] Anisimov V.N., Semenets A.A., Letunovskii M.P., Strakhov V.V., “Effect of Rigid Blocks on the Mechanical Characteristics and Abrasive Resistance of Polyurethanes” Mater. Sci. 2002, 38, 95 [34] Janowski B., Pielichowski K., Polimery 2012, 57, 518
- [34] Ryszkowska J., „Struktura nadcząsteczkowa, morfologia i właściwości fizyczne elastomerów uretano-wo-mocznikowych” Polimery 2012, 57, 777