

Paulina Kasprzyk\*, Urszula Ostaszewska\*\*, Janusz Datta<sup>1\*\*</sup>

## Termoplastyczne elastomery biopoliuretanowe otrzymane z dwóch substratów pochodzenia roślinnego

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu monomerów pochodzenia roślinnego na wybrane właściwości nowych termoplastycznych elastomerów poliuretanowych. Przygotowane w pracy materiały otrzymano metodą dwuetapową (prepolimerową) z wykorzystaniem petrochemicznego diizocyjanianu oraz dwóch monomerów pochodzenia roślinnego (odnawialnego): biopolioliu i bioglikolu. Zbadano także wpływ stosunku molowego grup izocyjanianowych [NCO] do hydroksylowych [OH] podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego na właściwości przygotowanych materiałów. Za pomocą techniki FTIR-ATR potwierdzono budowę chemiczną otrzymanych biopoliuretanów. Wybrane właściwości mechaniczne określono za pomocą próby wytrzymałościowej przy statycznym rozciąganiu, a właściwości termomechaniczne wyznaczono na podstawie analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA).

**Słowa kluczowe:** biopoliol, bioglikol, termoplastyczne elastomery poliuretanowe.

## Thermoplastic bio-polyurethane elastomers synthesized with two bio-based monomers

The aim of this work was to investigate the influence of renewable origin monomers on selected properties of new thermoplastic polyurethane elastomers. Materials were synthesized by a prepolymer method with using petrochemical diisocyanate and two bio-based monomers: bio-polyol and bio-glycol. The effect of molar ratio of isocyanate [NCO] to hydroxyl [OH] groups during extension of the urethane prepolymer chains on the selected properties of prepared materials was also investigated. The chemical structure of the obtained bio-polyurethanes was confirmed by the FTIR-ATR technique. The influence of molar ratio [NCO]/[OH] on the mechanical properties (i.e. tensile properties, hardness), and dynamic mechanical properties (storage modulus, loss modulus and damping factor) of produced polyurethanes was examined.

**Keywords:** bio-polyol, bio-glycol, thermoplastic polyurethane elastomers.

\*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

\*\*Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

<sup>1</sup> e-mail: janusz.datta@pg.edu.pl

**Mgr inż. Paulina Kasprzyk** w 2014 roku ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Chemia. W 2015 roku ukończyła studia II stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. Od 2015 roku jest słuchaczką Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność: chemia i technologia polimerów, zwłaszcza termoplastycznych elastomerów poliuretanowych otrzymanych m.in. z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego.



## 1. Wprowadzenie

Termoplastyczne elastomery poliuretanowe (TPU) są materiałami syntezowanymi w wyniku poliaddycji trzech monomerów: diizocyjanianu, polioliu oraz małowcząsteczkowego przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego (tj. glikolu lub diaminy) [1, 2]. Materiały te są otrzymywane w wyniku jedno- lub dwuetapowej metody polimeryzacji. Po odpowiednim przygotowaniu TPU są szeroko wykorzystywane m.in. w przemyśle budowlanym, motoryzacyjnym oraz energetycznym. Wszechstronne wykorzystanie tych materiałów wynika z ich wyjątkowych właściwości, do których możemy zaliczyć: dużą wytrzymałość na rozciąganie, wysokie wydłużenie przy zerwaniu, odporność na działanie olejów, tłuszczów i niektórych rozpuszczalników organicznych, ponadto materiały te cechują się transparentnością i łatwością barwienia [3, 4].

Raport opublikowany przez Plastics Europe, donosi, że w związku z szerokim zakresem stosowania tych materiałów, z każdym kolejnym rokiem obserwuje się rosnące zużycie i zapotrzebowanie na termoplastyczne elastomery poliuretanowe [5, 6]. Obecnie materiały te są głównie otrzymywane z substancji pochodzenia petrochemicznego. Jednakże, w ostatnich latach nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania badaczy wykorzystaniem substancji pochodzenia roślinnego do syntezy termoplastycznych elastomerów poliuretanowych [7]. Spowodowało to pojawienie się na rynku biopolioli otrzymywanych z olejów roślinnych lub ich pochodnych oraz bioglikoli otrzymywanych w wyniku procesów biotechnologicznych [8]. Dwie firmy: Vencorex oraz Covestro mają w swojej ofercie alifatyczne biodiizocyjaniany [9, 10].

TPU są zbudowane z naprzemiennie ułożonych segmentów sztywnych (HS) oraz elastycznych (SS) [11]. Segmenty sztywne składają się z diizocyjanianów oraz małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcucha prepolimeru. Segmenty te silnie ze sobą oddziałują przez tworzenie wiązań wodorowych. Ponadto działają one jako „wirtualne” fizyczne usieciowanie TPU, które odpowiada za wzmocnienie materiału [12, 13]. Segmenty elastyczne są zbudowane z długich łańcuchów użytego polioliu i odpowiadają za właściwości materiałów zbliżone do właściwości tradycyjnych elastomerów [14]. W wyniku termodynamicznej niezgodności obu segmentów dochodzi do procesu separacji fazowej materiałów. Na stopień separacji fazowej i dystrybucji wiązań wodorowych wpływają: dobór monomerów, ich stosunek molowy, metoda otrzymywania i warunki syntezy. Parametry te wpływają także na chemiczne i mechaniczne właściwości syntezowanych termoplastycznych elastomerów poliuretanowych [15].

W literaturze przedstawiono trzy możliwości tworzenia się wiązań wodorowych w TPU, które występują między grupą  $-NH$  ugrupowania uretanowego, będącą donorem protonu, a atomem tlenu będącym akceptorem protonu. Atom tlenu biorący udział w tworzeniu

## 1. Introduction

Thermoplastic polyurethane elastomers (TPUs) are materials synthesized by polyaddition of three monomers: diisocyanate, polyol and low-molecular-weight chain extender – a urethane prepolymer (i.e. glycol or diamine) [1, 2]. These materials are obtained by one or two-step polymerization method. After appropriate preparation, TPUs are widely used in the construction, automotive and energy industries. Versatile use of these materials results from their exceptional properties, which include: high tensile strength, high elongation at break, resistance to oils, fats and some organic solvents, moreover, these materials are transparent and easy to color [3, 4].

A report published by Plastics Europe reports that due to the wide range of use of these materials, each year there is a growing consumption and demand for thermoplastic polyurethane elastomers [5, 6]. Currently, these materials are obtained mainly from petrochemical substances. However, in recent years there has been a rapid increase in the interest of researchers in the use of plant-based substances for the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers [7]. This resulted in the appearance on the market of bio-polyols obtained from vegetable oils or their derivatives and bio-glycols obtained as a result of biotechnological processes [8]. In the last decade, two companies: Vencorex and Covestro made aliphatic bio-diisocyanates available for commercial purchase [9, 10].

TPUs are built of alternately arranged rigid (HS) and flexible (SS) segments [11]. Rigid segments consist of diisocyanates and low-molecular-weight prepolymer chain extenders. These segments interact strongly with each other by forming hydrogen bonds. Moreover, they function as “virtual” physical networking of TPUs, which is responsible for material reinforcement [12, 13]. Elastic segments are made of long chains of polyol and are responsible for material properties similar to those of traditional elastomers [14]. As a result of thermodynamic incompatibility of both segments, the phase separation of materials takes place. The degree of phase separation and distribution of hydrogen bonds is influenced by: selection of monomers, their molar ratio, type of preparation method and conditions of synthesis. These parameters also influence the chemical and mechanical properties of the synthesized thermoplastic polyurethane elastomers [15].

The literature presents three possibilities of hydrogen bonds formation in TPUs, which occur between the  $-NH$  group of urethane block, which is a donor of the proton, and the oxygen atom acting as the proton acceptor. The oxygen atom involved in the formation of three types of hydrogen bonds may originate from the urethane or ester or ether group of polyols used [16]. The following methods are used to evaluate the degree of phase separation and the decomposition of hydrogen bonds: calculations based on the mixing theory

trzech typów wiązań wodorowych może pochodzić od grupy uretanowej lub estrowej czy eterowej użytego polioliu [16]. Do oceny stopnia separacji fazowej oraz rozkładu wiązań wodorowych wykorzystuje się następujące metody: obliczenia oparte na teorii mieszania (wyznaczenie swobodnej entalpii mieszania), pomiary kalorymetryczne (badanie temperatury przejścia fazowego) oraz techniki spektroskopowe. Ostatnia z wymienionych technik jest szczególnie użyteczna do oceny oddziaływań wodorowych oraz stopnia separacji fazowej i jest szeroko wykorzystywana przez naukowców.

W przedstawionej pracy zbadano wpływ monomerów pochodzenia roślinnego oraz stosunku molowego grup izocyjanianowych do hydroksylowych podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego na strukturę chemiczną oraz wybrane właściwości przygotowanych materiałów. Strukturę chemiczną przygotowanych TPU potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. W celu określenia procentowego udziału wiązań wodorowych przeprowadzono proces dekonwolucji widm spektroskopowych zsyntezowanych TPU. Kolejno wyznaczono wartość modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności za pomocą analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych. W ostatniej części pracy zbadano właściwości mechaniczne podczas statycznej próby rozciągania (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu) oraz twardość i gęstość przygotowanych termoplastycznych elastomerów biopoliuretanowych.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1 Materiały

Termoplastyczne elastomerowe biopoliuretany otrzymano dwuetapową metodą prepolimerową (Rysunek 1). Na pierwszym etapie otrzymano prepolimer uretanowy przy użyciu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (BorsodChem, Węgry) oraz biopolioliu Priplast (Croda 3238, Polska) (Rysunek 2) o średniej masie molowej 2000 g/mol, w stosunku molowym 3:1. Przygotowany prepolimer uretanowy zawierał 6% mas. nieprzereagowanych grup izocyjanianowych. Na drugim etapie przeprowadzono reakcje przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego za pomocą bio-1,4-butanodiolu (bio-BDO) (BASF, Niemcy). Reakcje przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego przeprowadzono przy stosunku molowym grup [NCO]/[OH] równym 0,9, 0,95 oraz 1,0. Jako katalizatora użyto 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu w ilości 0,3% mas. (DABCO, Sigma-Aldrich, Niemcy).

(determination of free mixing enthalpy), calorimetric measurements (phase transition temperature study) and spectroscopic techniques. The latter technique is particularly useful for the assessment of hydrogen interactions and the degree of phase separation and is widely used by scientists.

The influence of plant-origin monomers and molar ratio of isocyanate to hydroxyl groups during the extension of urethane prepolymer chain on the chemical structure and selected properties of the prepared materials were investigated in this paper. The chemical structure of prepared TPUs was confirmed using Fourier transform infrared spectroscopy. In order to determine the percentage share of hydrogen bonds, the process of deconvolution of spectroscopic spectra of synthesized TPUs was carried out. The value of conservative modulus and loss coefficient were determined by thermal analysis of dynamic mechanical properties. In the last part of the paper the mechanical properties during static tensile testing (tensile strength, elongation at break) as well as hardness and density of the prepared thermoplastic bio-polyurethane elastomers were investigated.

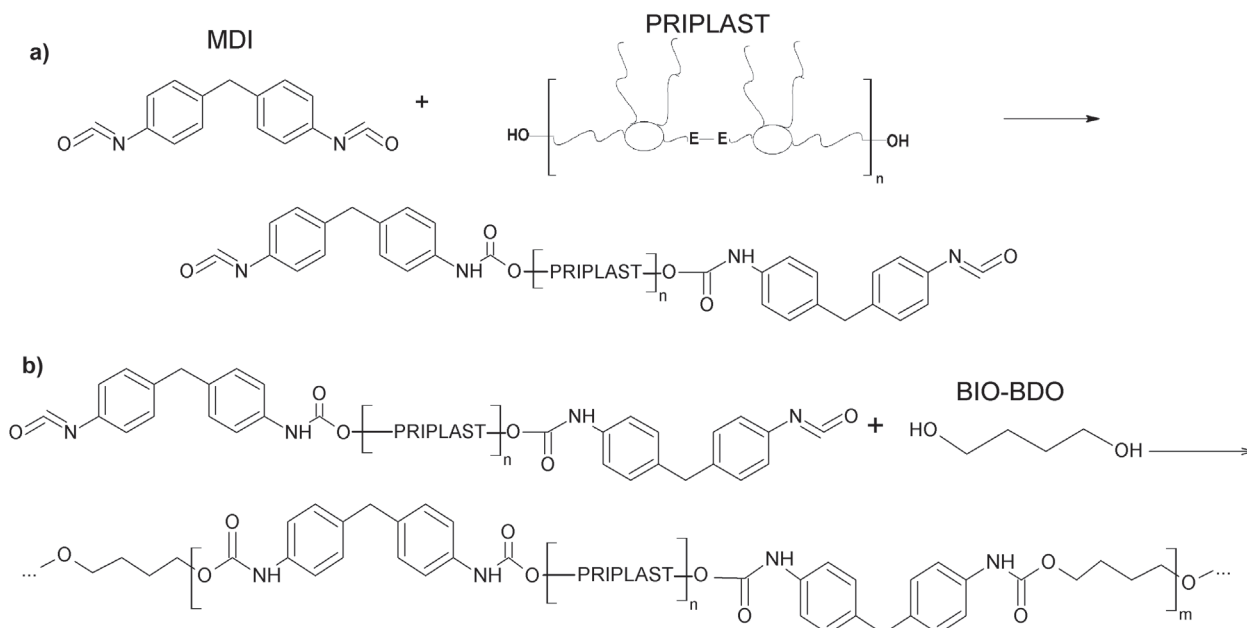
## 2. Experimental part

### 2.1 Materials

Thermoplastic elastomeric bio-polyurethanes were obtained by two-stage prepolymer method (Fig. 1). In the first stage urethane prepolymer was obtained using diphenylmethane 4,4'-diisocyanate (BorsodChem, Hungary) and Priplast bio-polyole (Croda 3238, Poland) (Fig. 2) with an average molecular weight of 2000 g/mol, in a molar ratio of 3:1. The prepared urethane prepolymer had 6 wt.% of unreacted isocyanate groups. In the second stage the reactions of urethane prepolymer chain extension with bio-1,4-butanediol (bio-BDO) (BASF, Germany) were carried out. Reactions of urethane prepolymer chain extension were performed with molar ratio of [NCO]/[OH] groups equal to 0.9, 0.95 and 1.0. 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane in the amount of 0.3 wt.% was used as a catalyst (DABCO, Sigma-Aldrich, Germany).

### 2.2 Methods

The chemical structure of the prepared thermoplastic elastomeric bio-polyurethanes was confirmed by FTIR-ATR spectroscopic analysis. The analysis was performed with the Nicolet 8700 spectrophotometer. Spectra were recorded at room temperature in the



**Rys. 1.** Schemat otrzymywania termoplastycznego elastomeru biopoliuretanowego metodą dwuetapową: a) synteza prepolimeru uretanowego, b) przedłużanie łańcucha prepolimeru uretanowego

**Fig. 1.** Scheme for obtaining a thermoplastic bio-polyurethane elastomer using the two-step method: a) synthesis of the urethane prepolymer, b) extending the urethane prepolymer chain

## 2.2 Metody badań

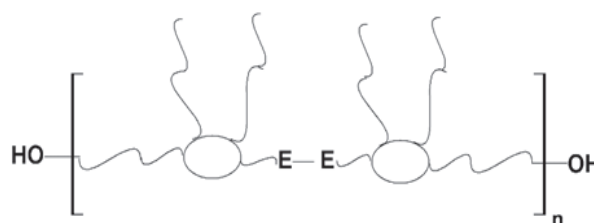
Strukturę chemiczną przygotowanych termoplastycznych elastomerów biopoliuretanów potwierdzono za pomocą analizy spektroskopowej FTIR-ATR. Analiza została wykonana przy użyciu spektrofotometru Nicolet 8700. Widma były rejestrowane w temperaturze pokojowej w zakresie pomiarowym od 500 do  $4500\text{ cm}^{-1}$  przy rozdzielczości aparatu  $4\text{ cm}^{-1}$ .

TPUs zostały poddane próbie wytrzymałościowej na rozciąganie w warunkach statycznych. Badanie przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 zgodnie z normą ISO 37 w temperaturze pokojowej z szybkością rozciągania  $100\text{ mm/min}$ . Do badania wykorzystano próbki w kształcie wiosełek. Wykonano po pięć prób dla każdego przygotowanego materiału.

Analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych wykonano zgodnie z normą ASTM D6045 za pomocą urządzenia DMA Q800 Analyzer (TA Instruments). Badanie przeprowadzono dla próbek w kształcie pasków o wymiarach  $2\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ , w zakresie temperatury od  $-100^\circ\text{C}$  do  $150^\circ\text{C}$  przy szybkości wzrostu temperatury  $4^\circ\text{C/min}$  oraz częstotliwości  $10\text{ Hz}$ .

Twardość przygotowanych materiałów wyznaczono metodą Shore'a przy użyciu twardościomierzy Shore'a typu A firmy Zwick/Roell. Pomiar został wykonany według normy ISO 868. Podane wyniki są średnią z 10 przeprowadzanych pomiarów.

Gęstość materiałów została wyznaczona przy użyciu elektronicznej wagi hydrostatycznej RADWAG



**Rys. 2.** Chemiczna struktura biopoliolu Priplast, otrzymanego z dimerów kwasów tłuszczowych, grupa E-E – odpowiada centralnemu blokowi poliesteru

**Fig. 2.** Chemical structure of bio-polyol Priplast based on dimerized fatty acid. E-E corresponds to the central block polyester

measuring range from  $500$  to  $4500\text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$ .

TPUs have been tested for tensile strength under static conditions. The test was carried out using a Zwick/Roell Z020 testing machine according to ISO 37 standard at room temperature at a tensile rate of  $100\text{ mm/min}$ . Dumbbell-shaped specimens were used. Five tests were performed on each prepared material.

Thermal analysis of dynamic mechanical properties was performed according to ASTM D6045 standard using DMA Q800 Analyzer (TA Instruments). The test was carried out on strips of  $2\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$  in the temperature range from  $-100^\circ\text{C}$  to  $150^\circ\text{C}$  at a temperature rise rate of  $4^\circ\text{C/min}$  and a frequency of  $10\text{ Hz}$ .

The hardness of the prepared materials was determined by the Shore method using a Zwick/Roell type



zgodnie z normą ISO 2781. Pomiar został przeprowadzony w temperaturze pokojowej w metanolu. Podany wynik jest średnią z pięciu pomiarów.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Strukturę chemiczną przygotowanych materiałów potwierdzono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR). Na rysunku 3 przedstawiono otrzymane widma spektroskopowe zeszyntezowanych materiałów oraz widmo spektroskopowe wykorzystanego do syntezy biopolioliu. Na podstawie analizy otrzymanych widm nie zaobserwowano występowania pasma absorpcji charakterystycznego dla grupy izocyjanianowej  $\text{-NCO}$  w zakresie liczby falowej  $2250\text{--}2270\text{ cm}^{-1}$ , co potwierdza całkowite przereagowanie wykorzystanych monomerów [17]. Na otrzymanych widmach zaobserwowano występowanie pasm absorpcji związanych z charakterystycznymi grupami w materiałach poliuretanowych. Szerokie pasmo przy liczbie falowej  $3335\text{ cm}^{-1}$  potwierdziło występowanie drgań rozciągających pochodzących od ugrupowania  $\text{-NH}$  grupy uretanowej. Zgodnie z literaturą, w rejonie występowania drgań rozciągających  $\text{-NH}$  można wyróżnić dwa charakterystyczne pasma: dla grupy  $\text{-NH}$  związanej wiązaniem wodorowym  $3275\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  oraz dla wolnej grupy  $\text{-NH}$   $3400\text{ cm}^{-1}$  [18]. Wszystkie przygotowane materiały wykazują pasmo absorpcji przy liczbie falowej  $3330\text{ cm}^{-1}$ , co potwierdza, że większość grup  $\text{-NH}$  ugrupowania uretanowego jest związana wiązaniem wodorowym. Jednocześnie, zauważono, że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  obserwuje się wzrost intensywności tego pasma. Przy liczbie falowej  $1590\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się pasmo absorpcji drgań zginających grupy  $\text{-NH}$  ugrupowania uretanowego. W zakresie liczby falowej  $2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$  zaobserwowano występowanie pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających symetrycznych i niesymetrycznych ugrupowania  $\text{-CH}$ . Pasma pochodzące od drgań deformacyjnych grupy  $\text{-CH}$  jest widoczne przy liczbie falowej równej  $1440\text{ cm}^{-1}$ .

Zaobserwowano także występowanie charakterystycznego multipletowego pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy karbonylowej  $\text{-C=O}$  w zakresie liczby falowej  $1650\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$ . W rejonie tym wyróżnia się sygnały od grup karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym w mniej uporządkowanych amorficznych rejonach z maksimum absorpcji w zakresie liczby falowej  $1714\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$  oraz grup w uporządkowanych krystalicznych obszarach z maksimum pasma w zakresie  $1685\text{--}1706\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast maksimum pasma przy liczbie falowej  $1730\text{ cm}^{-1}$  związane jest z wolnymi grupami karbonyłowymi wiązania

A Shore hardness tester. The measurement was carried out according to ISO 868 and the results are an average of 10 measurements.

The density of the materials was determined using an RADWAG electronic hydrostatic scale according to ISO 2781. The measurement was carried out at room temperature in methanol. The results shown are the average of the five measurements.

### 3. Results and discussion

The chemical structure of the prepared materials was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR). Figure 3 shows spectra of the synthesized materials and of the bio-polyole used in reaction. Analysing of the obtained spectra, no absorption band characteristic for the isocyanate group  $\text{-NCO}$  in the wavelength range  $2250\text{--}2270\text{ cm}^{-1}$  was observed, which confirms the complete conversion of the used monomers [17]. On the obtained spectra the occurrence of absorption bands associated with characteristic groups in polyurethane materials was observed. Wide bandwidth at  $3335\text{ cm}^{-1}$  confirmed the occurrence of tensile vibrations originating from the  $\text{-NH}$  group of the urethane block. According to literature, two characteristic bands can be distinguished in the region of tensile vibrations  $\text{-NH}$ :  $3275\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  for the group  $\text{-NH}$  connected by hydrogen bond and  $3400\text{ cm}^{-1}$  for the free  $\text{-NH}$  group [18]. All prepared materials show absorption band at  $3330\text{ cm}^{-1}$  wave number, which confirms that most of the  $\text{-NH}$  groups of the urethane group are bound by hydrogen bond. At the same time, it was observed that with the increase in the molar ratio of  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  groups an increase in the intensity of this band was observed. At the wave number of  $1590\text{ cm}^{-1}$ , the absorption band of bending vibrations of the  $\text{NH}$  group of the urethane group is observed. In the wave number range  $2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$  a band characteristic for tensile vibrations of symmetrical and asymmetrical  $\text{-CH}$  groups was observed. The band originating from deformative vibrations of the  $\text{-CH}$  group is visible at a wave number of  $1440\text{ cm}^{-1}$ . The occurrence of a characteristic multiplet band originating from tensile vibrations of the carbonyl group  $\text{-C=O}$  in the wave number range  $1650\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$  was also observed. In this region signals are distinguished from carbonyl groups bound by hydrogen bond in less ordered amorphous regions with maximum absorption in the wavelength range  $1714\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$ , and groups in ordered crystalline areas with maximum bandwidth in the range  $1685\text{--}1706\text{ cm}^{-1}$ . The maximum bandwidth near the  $1730\text{ cm}^{-1}$  wave number relates to free carbonyl groups of urethane bond [18–20]. In the obtained spectra a wide multiplet band in the

uretanowego [18–20]. Na otrzymanych widmach było widoczne także szerokie pasmo multipletowe w zakresie liczby falowej  $1250\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ , maksimum tego pasma przy niższej liczbie falowej jest związane z występowaniem wiązania wodorowego pomiędzy atomami tlenu w łańcuchu użytego biopoliolu, a grupą  $\text{--NH}$  ugrupowania uretanowego.

Na rysunku 4 zostało przedstawione powiększenie widma w zakresie liczby falowej  $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . Widmo to obrazuje dokładny rozkład występujących pasm multipletowych. Zauważono, że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  nastąpił wzrost intensywności występujących pasm. Analiza FTIR-ATR potwierdziła nieznaczne różnice w intensywności sygnałów pochodzących od pasma multipletowego w zakresie liczby falowej od  $1650$  do  $1770\text{ cm}^{-1}$ .

W Tabeli 1 zostały przedstawione otrzymane wyniki z przeprowadzonego procesu dekonwolucji pasma pochodzącego od grupy karbonylowej w zakresie liczby falowej  $1650\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$ . Podczas dekonwolucji dokonano rozdziału pasma multipletowego na trzy mniejsze składowe oraz obliczono procentowy udział grup karbonylowych związanych i niezwiązanych wiązaniem wodorowym. Zauważono że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  rośnie udział grup karbonylowych ugrupowania uretanowego związanych wiązaniem wodorowym, jednocześnie spada procentowy udział wolnych grup  $\text{--C=O}$ . Po analizie rozkładu pasma multipletowego zauważono, że większość grup karbonylowych ugrupowania uretanowego jest związanych wiązaniem wodorowym w obszarach uporządkowanych. Wzrost liczby wiązań wodorowych wpływa na poprawę właściwości wytrzymałościowych syntezowanych TPU.

Wyniki analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych termoplastycznych elastomerów biopoliuretanowych przygotowanych przy różnym stosunku molowym grup  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  zostały przedstawione na rysunku 5 oraz w tabeli 2. Na podstawie analizy DMTA wyznaczono temperaturę zeszklenia (odczytaną z krzywej  $\tan \delta$ ), moduł zachowawczy oraz moduł stratności przygotowanych materiałów.

Zmiany stosunku molowego grup  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  spowodowały nieznaczne zmiany wartości temperatury zeszklenia, modułu zachowawczego ( $E'$ ) oraz modułu stratności przygotowanych próbek. Największą wartość modułu zachowawczego w temperaturze zeszklenia segmentów giętkich oraz w temperaturze pokojowej wykazują materiały przygotowane przy największym stosunku molowym grup  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  równym 1,0, co jest związane z większą sztywnością tych materiałów oraz ich wyższą wytrzymałością na rozciąganie. Wszystkie przygotowane materiały wykazują gwałtowny spadek modułu zachowawczego w temperaturze ok  $-11^\circ\text{C}$ , co jest związane z temperaturą zeszklenia segmentów giętkich. Z przedstawionych wyników widać, że temperatura zeszklenia materiałów rośnie z  $-11^\circ\text{C}$  do  $-9^\circ\text{C}$  wraz ze wzrostem stosunku molowego  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ . Wszystkie przygotowane

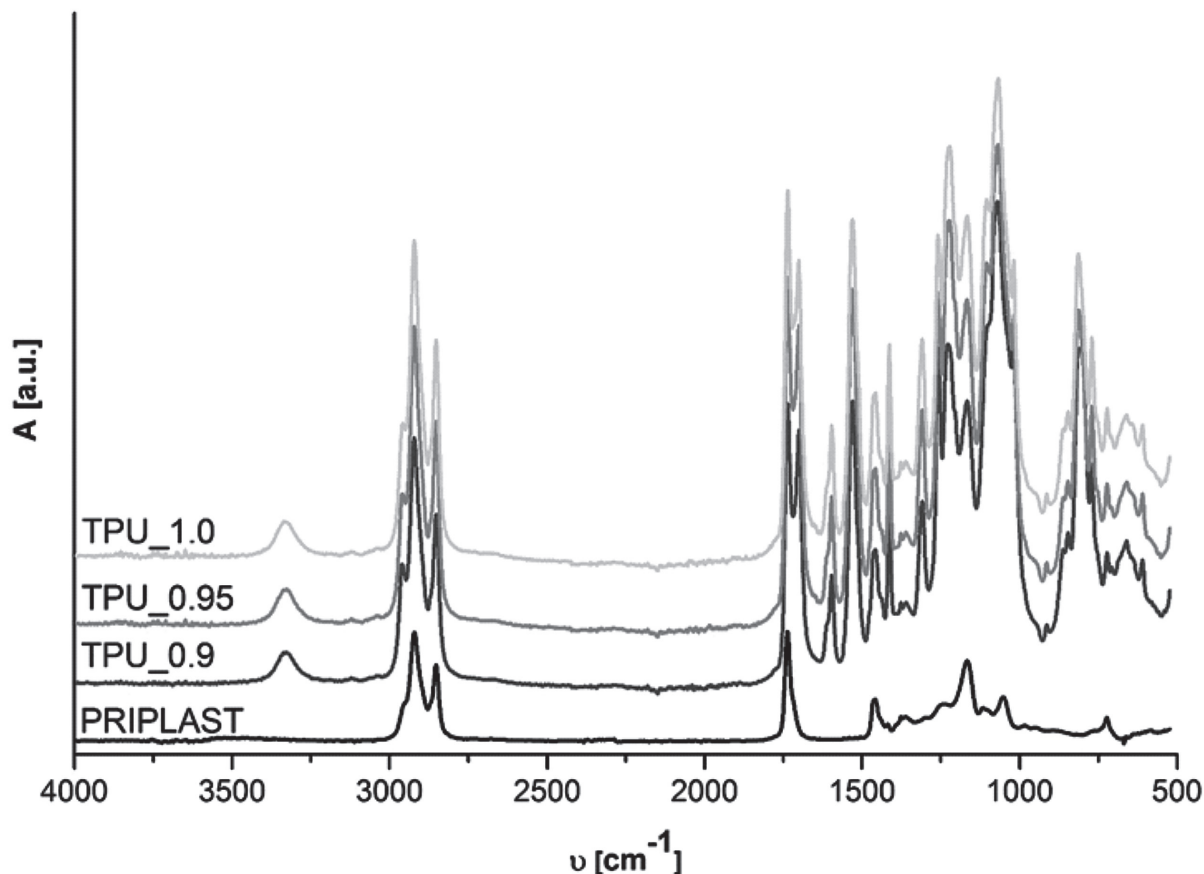
wave number range  $1250\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  was also visible, the maximum of this band at a lower wavelength relates to the presence of hydrogen bond between oxygen atoms in the chain of the bio-polyole used and the  $\text{--NH}$  group of the urethane group.

Figure 4 shows the enlargement of the spectrum in the wave number range of  $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . This spectrum shows the exact distribution of the multiplet bands that occur. It was observed that with the increase in the molar ratio of  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  groups, the intensity of the occurring bands increased. FTIR-ATR analysis confirmed slight differences in the intensity of signals coming from the multiplet band in the wave number range from  $1650$  to  $1770\text{ cm}^{-1}$ .

Table 1 presents the results obtained from the deconvolution of the carbonyl group band in the range of wave number  $1650\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$ . During the deconvolution, the multiplet band was divided into three smaller components and the percentage share of hydrogen bonded and not bonded carbonyl groups was calculated. It was observed that with the increase in the molar ratio of  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  groups, the share of hydrogen-bonded carbonyl groups of urethane blocks increasing, at the same time the percentage share of free groups  $\text{--C=O}$  decreasing. After the analysis of multiplet band distribution, it was found that most of the carbonyl groups of the urethane group are hydrogen-bonded in ordered areas. An increase in the number of hydrogen bonds improves the strength properties of the synthesized TPUs.

The results of thermal analysis of dynamic mechanical properties of thermoplastic bio-polyurethane elastomers prepared at different molar ratios of  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  groups are presented in Figure 5 and Table 2. Based on DMTA analysis the glass transition temperature (read from the  $\tan \delta$  curve), storage modulus and loss modulus of the prepared materials were determined.

Changes in the molar ratio of  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  groups caused slight changes in the values of glass transition temperature, storage modulus ( $E'$ ) and loss modulus of the prepared samples. The highest value of the storage modulus at glass transition temperature of flexible segments and at room temperature was observed for materials prepared with the highest molar ratio of  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  groups equal to 1.0, which relates to higher stiffness of these materials and their higher tensile strength. All prepared materials show a sharp decrease in the storage modulus at a temperature of about  $-11^\circ\text{C}$ , which is related to the glass transition temperature of flexible segments. From the presented results the glass transition temperature of the materials increases from  $-11^\circ\text{C}$  to  $-9^\circ\text{C}$  with an increase in the molar ratio  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ . All prepared materials show practically constant value of the storage modulus at temperatures below the glass transition temperature, because in this range the movement of molecules is limited only to short range vibrations [21]. Analysing the results of the loss factor, it was observed that the materials synthesized at a higher molar ratio of  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  groups show slightly



Rys. 3. Widmo FTIR termoplastycznych elastomerów poliuretanowych syntezowanych przy różnym stosunku molowym [NCO]/[OH] oraz widmo biopoliolu

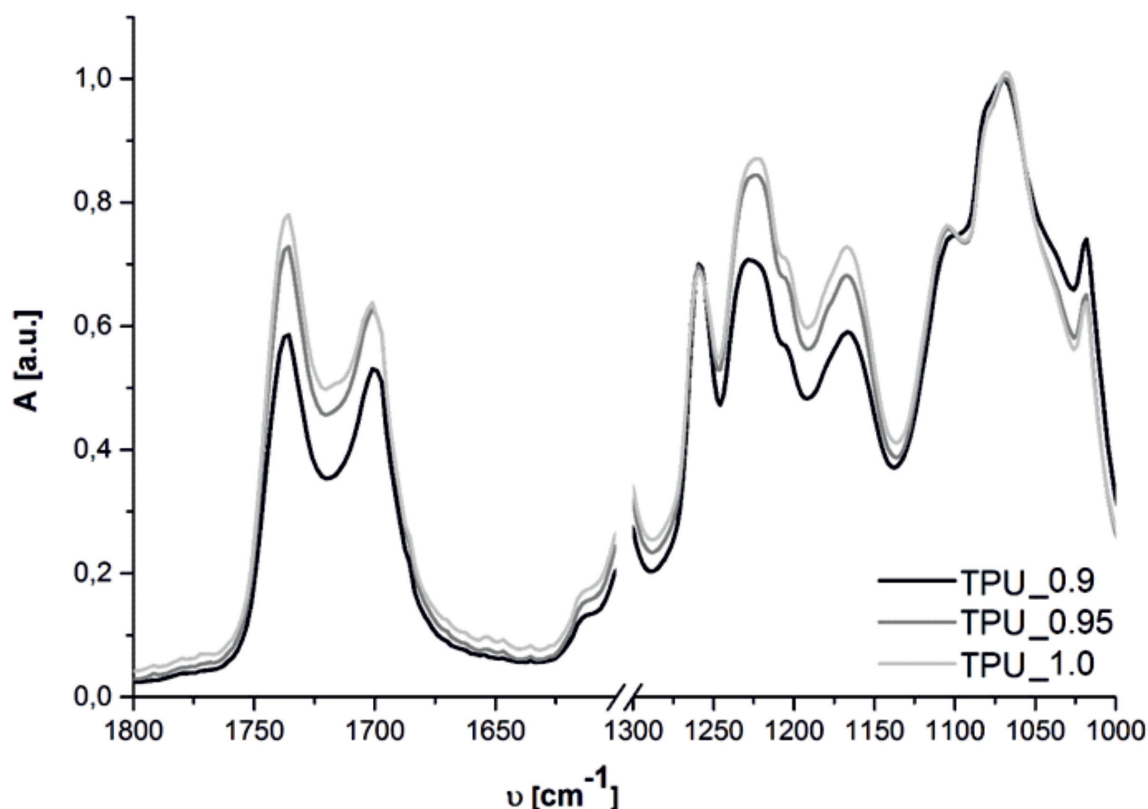
Fig. 3. FTIR spectra of TPUs synthesized in the different molar ratio [NCO]/[OH] and FTIR spectra of bio-polyol

materiały wykazują praktycznie stałą wartość modułu zachowawczego w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia, gdyż w tym zakresie ruch cząsteczek jest ograniczony jedynie do wibracji krótkiego zasięgu [21]. Analizując wyniki wartości współczynnika stratności, zauważono, że materiały syntezowane przy wyższym stosunku molowym grup [NCO]/[OH] wykazują nieznacznie wyższe wartości współczynnika stratności. Przyczynia się to do większej zdolności tłumienia wibracji przez te materiały (TPU\_1.0). Wartość modułu stratności ( $E''$ ) spada wraz ze wzrostem [NCO]/[OH] podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego, a więc materiały o symbolu TPU\_0.9 wykazują większe straty energii wskutek jej rozproszenia, w porównaniu do materiałów TPU\_0.95 i TPU\_1.0.

W tabeli 3 zostały przedstawione wybrane właściwości mechaniczne: wytrzymałość na rozciąganie ( $TS_b$ ), wydłużenie przy zerwaniu ( $E_b$ ), wydłużenie trwałe po zerwaniu ( $\epsilon_x$ ), twardość ( $H$ ) oraz gęstość ( $d$ ) otrzymanych materiałów. Termoplastyczne elastomery poliuretanowe przygotowane przy najniższym stosunku molowym grup [NCO]/[OH], równym 0,9, charakteryzują się nieco gorszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do materiałów przygotowanych przy wyższym stosunku molowym grup [NCO]/[OH]. Wytrzymałość na rozciąganie,

wyższe wartości współczynnika stratności ( $E''$ ) wykazują materiały o wyższym stosunku molowym grup [NCO]/[OH] (TPU\_1.0). Wartość modułu stratności ( $E''$ ) zmniejsza się wraz z wzrostem [NCO]/[OH] podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego, a więc materiały o symbolu TPU\_0.9 wykazują większe straty energii wskutek jej rozproszenia, w porównaniu do materiałów TPU\_0.95 i TPU\_1.0.

Tabela 3 przedstawia wybrane właściwości mechaniczne: wytrzymałość na rozciąganie ( $TS_b$ ), wydłużenie przy zerwaniu ( $E_b$ ), wydłużenie trwałe po zerwaniu ( $\epsilon_x$ ), twardość ( $H$ ) oraz gęstość ( $d$ ) otrzymanych materiałów. Termoplastyczne poliuretanowe elastomery przygotowane przy najniższym stosunku molowym grup [NCO]/[OH] (0,9) mają nieco gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu z materiałami przygotowanymi przy wyższym stosunku molowym grup [NCO]/[OH]. Wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i twardość materiałów zwiększają się wraz z wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH]. Przy użyciu biopoliolu wartości wytrzymałości na rozciąganie wahały się od 10,1 do 12,1 MPa. W tym samym czasie, zauważono, że wraz z wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] wydłużenie trwałe po zerwaniu zmniejsza się. Najwyższe wartości  $TS_b$  i  $E_b$  zarejestrowano dla próbek otrzymanych przy stosunku molowym grup [NCO]/[OH] równym 1,0. Jest to związane z wzrostem udziału wiązań wodorowych (Tabela 1) w próbkach



Rys. 4. Widmo FTIR termoplastycznych elastomerów poliuretanowych syntezowanych przy różnym stosunku molowym [NCO]/[OH]  
Fig. 4. FTIR spectra of thermoplastic polyurethane elastomers synthesized in the different molar ratio [NCO]/[OH]

Tabela 1. Wyniki rozkładu pasma multipletowego FTIR-ATR pochodzącego od drgań rozciągających grupy karbonylowej  $-C=O$ , udział wiązań wodorowych oraz ich lokalizacja w przygotowanych materiałach

Table 1. FTIR-ATR multiphase band distribution results from tensile vibrations of  $-C=O$  carbonyl group, hydrogen bonds and their location in prepared materials

Symbol próbki Sample Index	$-C=O$ pasmo/ $-C=O$ band					
	Pik I: wolne $-C=O$ Peak I: free $-C=O$		Pik II / Peak II $-C=O$ związane wiązaniem wodorowym w regionach amorficznych Hydrogen-bonded $-C=O$ in amorphous areas		Pik III / Peak III $-C=O$ związane wiązaniem wodorowym w regionach uporządkowanych Hydrogen-bonded $-C=O$ in ordered areas	
	Lokalizacja Position [ $cm^{-1}$ ]	Udział Share [%]	Lokalizacja Position [ $cm^{-1}$ ]	Udział Share [%]	Lokalizacja Position [ $cm^{-1}$ ]	Udział Share [%]
TPU_0.9	1738	43,77	1721	7,38	1703	48,85
TPU_0.95	1737	43,12	1728	7,93	1702	48,95
TPU_1.0	1737	41,15	1728	9,75	1701	49,10

wydłużeniu przy zerwaniu oraz twardość materiałów rośnie wraz z rosnącym stosunkiem molowym grup [NCO]/[OH]. W przypadku zastosowania biopoliole wartości wytrzymałości na rozciąganie mieszczą się w przedziale od 10,1 do 12,1 MPa. Jednocześnie zauważono, że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup izocyjanianowych do hydroksylowych maleje

marked with TPU\_1.0. The occurrence of a larger number of carbonyl groups bound by hydrogen bond in orderly areas resulted in mechanical strengthening of the material. Prepared materials have elongation at break from 350 to 487%, and permanent elongation after break is in the range from 9.2 to 12.3%. A slight increase in hardness of materials with increasing molar

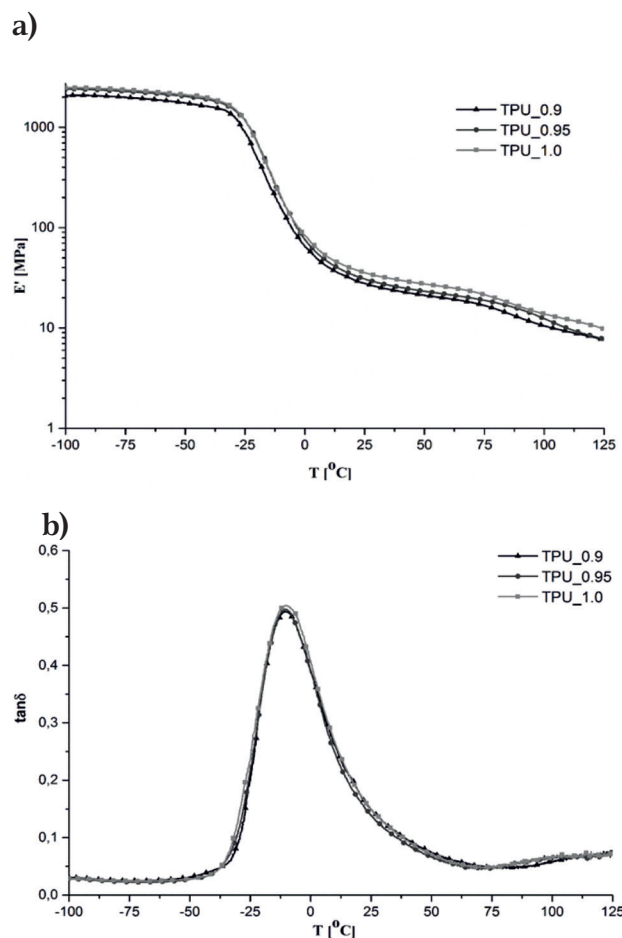


wydłużenie trwałe po zerwaniu. Największe wartości  $TS_b$  i  $E_b$  zanotowano dla próbek otrzymanych przy stosunku molowym grup  $[NCO]/[OH]$  równym 1,0. Jest to związane ze wzrostem udziału wiązań wodorowych (Tabela 1) w próbkach oznaczonych symbolem TPU\_1.0. Występowanie większej ilości grup karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym w uporządkowanych regionach spowodowało wzmocnienie mechaniczne materiału. Wydłużenie przy zerwaniu przygotowanych materiałów wynosi od 350 do 487%, a wydłużenie trwałe po zerwaniu 9,2–12,3%. Obserwuje się także nieznaczny wzrost twardości materiałów wraz z wzrastającym stosunkiem molowym  $[NCO]/[OH]$ , wynika to z większego udziału wiązań wodorowych oraz większej średniej masy molowej otrzymanych materiałów. Wszystkie przygotowane materiały charakteryzują się podobną gęstością.

W dostępnej literaturze są prezentowane wyniki badań poliuretanów o zbliżonej twardości do materiałów przedstawionych w artykule. Jedną z wielu grup naukowców otrzymała elastomery poliuretanowe, wykorzystując jako polioli pochodne oleju sojowego. Otrzymane materiały charakteryzowały się zbliżoną twardością około 83°ShA oraz zbliżoną wartością wytrzymałości na rozciąganie wynoszącą 12,3 MPa [22]. Następna grupa badawcza otrzymała biopoliuretan z wykorzystaniem oleju rycynowego, które wykazywały wytrzymałość na rozciąganie od 3 do 36 MPa oraz wydłużenie przy zerwaniu od 4 do 112%. Tak duży przedział prezentowanych wyników, jest skutkiem zastosowania różnych diizocyanianów oraz różnej ilości biopoliolu, który powodował tworzenie się materiałów o mocno rozgałęzionej strukturze [23]. Materiały poliuretanowe o twardości w zakresie od 81 do 84°ShA, otrzymali także naukowcy z wykorzystaniem glicerolizatu oraz petrochemicznego polioliu (Polios 55/20). Materiały te charakteryzowały się wysoką wytrzymałością na rozciąganie od 17 do 26 MPa i wydłużeniem przy zerwaniu od 406 do 891% [24]. Kolejna grupa badaczy otrzymała TPU z wykorzystaniem polioliu polieterowego, MDI oraz przedłużaczy łańcucha prepolimeru zawierających siarkę. Materiały wykazywały podobne wartości twardości do materiałów prezentowanych w niniejszym artykule [25]. Jednakże ze względu na różnorodność surowców stosowanych przez naukowców, nie można jednoznacznie porównać wyników niniejszej pracy z materiałami o podobnej twardości, ale syntezowanymi z różnorodnych surowców i innymi metodami.

## 4. Podsumowanie

W przedstawionej pracy zostały przygotowane i zbadał termoplastyczne elastomery biopoliuretanowe,



**Rys. 5.** Zależność a) modułu zachowawczego oraz b) tangensa kąta stratności w funkcji temperatury przygotowanych TPU  
**Fig. 5.** a) Storage modulus and b) tan delta versus temperature for prepared TPUs

ratio  $[NCO]/[OH]$  is also observed, which results from a higher share of hydrogen bonds and a higher average molecular weight of the materials obtained. All prepared materials are characterized by similar density.

The available literature presents the results of tests of polyurethanes of similar hardness to the materials presented in the article. One of many groups of scientists obtained polyurethane elastomers using as polyol, soybean oil derivatives. The obtained materials were characterized by similar hardness of about 83°ShA and similar tensile strength of 12.3 MPa [22]. The next research group received bio-polyurethanes using castor oil, which showed tensile strength from 3 to 36 MPa and elongation at break from 4 to 112%. Such a large range of the presented results is a result of the use of various diisocyanates and different amounts of bio-polyole, which caused the formation of materials with strongly branched structure [23]. Polyurethane materials with hardness ranging from 81 to 84°ShA were also obtained by scientists using glycerolate and petrochemical polyol (Polios 55/20). These materials were characterized by high tensile strength from 17 to 26 MPa and elongation at break from 406 to

**Tabela 2.** Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na  $E'$ ,  $E''$  i  $\tan \delta$  otrzymanych materiałów  
**Table 2.** Effect of molar ratio of [NCO]/[OH] groups on  $E'$ ,  $E''$  and  $\tan \delta$  of the obtained materials

Symbol próbki Sample index	$T_g$ , °C	$E'_{max}$ , MPa	$E''$ , MPa	$\tan \delta$ , [-]
TPU_0.9	-11	2059	263	0,48
TPU_0.95	-10	2381	241	0,49
TPU_1.0	-9	2464	217	0,51

$E'_{max}$  – maksymalna wartość modułu zachowawczego [MPa]  
 $E''$  – wartość modułu stratności [MPa]  
 $T_g$  – temperatura zeszklenia segmentów giętkich [°C]  
 $\tan \delta$  – wartość tangensa kąta stratności [-]

$E'_{max}$  – maximum value of storage modulus [MPa]  
 $E''$  – the value of the loss modulus [MPa]  
 $T_g$  – glass transition temperature of flexible segments [°C]  
 $\tan \delta$  – tangent value of the loss angle [-]

przygotowane metodą prepolimerową z wykorzystaniem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego: biopoliolu oraz bioglikolu. Zbadano wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na strukturę chemiczną, mechaniczne i termomechaniczne właściwości przygotowanych materiałów.

Analiza otrzymanych widm wykazała, że wszystkie materiały charakteryzują się bardzo podobną strukturą chemiczną. Za pomocą analizy FTIR-ATR potwierdzono także, całkowite przereagowanie wykorzystanych monomerów. Przygotowane materiały różnią się intensywnością charakterystycznych pasm absorpcyjnych w zakresie liczby falowej 1800–1100  $\text{cm}^{-1}$ . Spowodowane jest to wpływem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego. TPU wykazują także różny udział wiązań wodorowych w analizowanym przedziale liczby falowej 1770–1650  $\text{cm}^{-1}$ . Wraz ze wzrostem stosunku molowego [NCO]/[OH] rośnie udział wiązań wodorowych w uporządkowanych obszarach. Powoduje to wzrost właściwości wytrzymałościowych, twardości, modułu zachowawczego oraz temperatury zeszklenia segmentów giętkich przygotowanych materiałów termoplastycznych elastomerów biopoliuretanowych. Materiały przygotowane przy największym stosunku molowym grup izocyjanianowych do hydroksylowych podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego, wykazują najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu.

Przeprowadzone badania potwierdziły wpływ stosunku molowego grup izocyjanianowych do hydroksylowych podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego na strukturę chemiczną oraz

891 % [24]. Another group of researchers obtained TPUs using polyether polyol, MDI and sulphur-containing prepolymer chain extenders. The materials showed similar hardness to the materials presented in this article [25]. However, due to the variety of raw materials used by scientists, it is not possible to compare the results of this study with materials of similar hardness but synthesized from various raw materials and other methods.

## 4. Summary

Thermoplastic bio-polyurethane elastomers have been prepared and tested in this work. The materials were prepared by prepolymer method with the use of two MONOMERS of plant origin: bio-polyol and bio-glycol. The influence of the molar ratio of [NCO]/[OH] groups on the chemical, mechanical and thermomechanical structure of the prepared materials was investigated.

The analysis of the spectra obtained showed that all materials have a very similar chemical structure. FTIR-ATR analysis also confirmed the complete reaction of the used monomers. The prepared materials differ in intensity of characteristic absorption bands in the wave number range 1800–1100  $\text{cm}^{-1}$ . This is caused by the influence of the molar ratio of [NCO]/[OH] groups during the extension of the urethane prepolymer chain. TPUs also show different share of hydrogen bonds in the analyzed wave number range 1770–1650  $\text{cm}^{-1}$ . With the increase in the molar ratio [NCO]/[OH] the share of hydrogen bonds in the ordered areas increases. This results in an increase in strength properties,

**Tabela 3.** Wytrzymałość na rozciąganie, twardość oraz gęstość przygotowanych TPU  
**Table 3.** Tensile properties, hardness and density of the prepared TPUs

Symbol próbki Sample index	$TS_b$ , MPa	$E_b$ , %	$\epsilon_x$ , %	$H$ , °ShA	$d$ , $\text{g/cm}^3$
TPU_0.9	10,1 ± 0,3	350 ± 15	11,7 ± 0,2	81,4 ± 0,6	1,065 ± 0,004
TPU_0.95	11,4 ± 0,4	410 ± 8	12,3 ± 1,1	82,4 ± 0,5	1,064 ± 0,011
TPU_1.0	12,1 ± 0,2	487 ± 10	9,2 ± 0,8	83,1 ± 0,2	1,062 ± 0,009

właściwości materiałów. Potwierdzono także możliwość stosowania biopoliolu (Priplast) oraz bioglikolu (bio-BDO) do syntezy termoplastycznych elastomerów biopoliuretanowych.

hardness, storage modulus and glass transition temperature of flexible segments of prepared thermoplastic materials of bio-polyurethane elastomers. The materials prepared at the highest molar ratio of isocyanate to hydroxyl groups during the extension of the urethane prepolymer chain show the highest values of tensile strength and elongation at break.

The study confirmed the influence of the molar ratio of isocyanate to hydroxyl groups during the extension of the urethane prepolymer chain on the chemical structure and properties of the materials. The possibility of using bio-polyole (Priplast) and bio-glycol (bio-BDO) for the synthesis of thermoplastic bio-polyurethane elastomers was also confirmed.

## Literatura/Literature

1. Charlon M., Heinrich B., Matter Y., Couzigne E., Donnio B., Averous L., *Europ. Polym. J.*, 2014, **61**, 197–205.
2. Kasprzyk P., Datta J., *Polymer*, 2019, **160**, 1–10.
3. Li Y., Kang W., Stoffer J.O., Chu B., *Macromolecules*, 1994, **27**, 612–614.
4. Kong X., Liu G., Curtis J.M., *Europ. Polym. J.*, 2012, **48**, 2097–2106.
5. <https://www.plasticseurope.org/pl/newsroom/aktualnosci/tworzywa-sztuczne-fakty-2017> (data dostępu 8 listopad 2018 r.).
6. Beniah G., Liu K., Heatk W.H., Miller M.D., Scheidt K.A., Torkelson J.M., *Europ. Polym. J.*, 2016, **84**, 770–783.
7. Datta J., Kasprzyk P., *Polym. Eng. Sci.*, 2017, **58**, E14–E35.
8. Erickson B., Nelson J.E., Winters P., *Biotechnol. J.*, 2012, **7**, 176–185.
9. Tolonate™-Aliphatic Isocyanates <http://www.vencorex.com/product/tolonate-x-flo-100/> (data dostępu 20.11.2018 r.).
10. <https://www.coatings.covestro.com/en/Products/Desmodur/ProductListDesmodur/201508271411/Desmodur-eco-N-7300> (data dostępu 20.11.2018 r.).
11. Lee D-K., Tsai H-B., Tsai R-S., Chen P.H., *Polym. Eng. Sci.*, 2007, **47**, 695–701.
12. Das S., Cox D.F., Wilkes G.L., Klinedinst D.B., Yilgor I., Yilgor E., Beyer F.L., *J. Macromol. Sci. Part B*, 2007, **46**, 853–875.
13. Stribeck N., Zeinolebadi A., Sari M.G., Frick A., Mikoszek M., Botta S., *Macromol. Chem. Phys.*, 2011, **212**, 2234–2248.
14. Reulier M., Avérous L., *Eur. Polym. J.*, 2015, **67**, 418–427.
15. Choi J., Moon D.S., Jang J.U., Yin W.B., Lee B., Lee K.J., *Polymer*, 2017, **116**, 287–294.
16. Bistric L., Baranovic G., Leskovac M., Bajsic E.G., *Europ. Polym. J.*, 2010, **46**, 1975–1987.
17. Guelcher S.A., Gallagher K.M., Didier J.E., Klinedinst D.B., Doctor J.S., Goldstein A.S., Wilkes G.L., Beckman E.J., Hollinger J.O., *Acta Biomater.*, 2005, **1**, 471–484.
18. Rueda-Larraz L., d'Arlas B.F., Tercjak A., Ribes A., Mondragon I., Eceiza A., *Europ. Polym. J.*, 2009, **45**, 2096–2109.
19. Yilgor I., Yilgor E., Guler I.G., Ward T.C., Wilkes G.L., *Polymer*, 2006, **47**, 4105–4114.
20. Chen G., Wei M., Chen J., Huang J., Dufresne A., Chang P.R., *Polymer*, 2008, **49**, 1860–1870.
21. Datta J., Kasprzyk P., Błażek K., Włoch M., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, **130**, 261–276.
22. Mizera K., Ryszkowska J., *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, **132**, 21–31.
23. Ionescu M., Radojic D., Wan X., Shrestha M.L., Petrovic Z., Upshaw T., *Europ. Polym. J.*, 2016, **84**, 736–749.
24. Kopczyńska P., Calvo-Correas T., Eciezia A., Datta J., *Europ. Polym. J.*, 2016, **85**, 26–37.
25. Rogulska M., Kultys A., Podkościelny W., *Europ. Polym. J.*, 2007, **43**, 1402–1414.