

Agnieszka SZYSZKOWSKA<sup>1</sup>, Karol HEĆLIK<sup>1</sup>, Joanna KISAŁA<sup>2</sup>, Jolanta IŁOWSKA<sup>3</sup>, Małgorzata MOŚCIPAN<sup>3</sup>, Bartłomiej BERESKA<sup>3</sup>, Iwona ZARZYKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny,  
e-mail: kheclik@prz.edu.pl

<sup>2</sup>Zakład Chemii i Toksykologii Żywności, Uniwersytet Rzeszowski

<sup>3</sup>Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” Kędzierzyn-Koźle

## Opracowanie warunków syntezy poliuretanów z pierścieniami imidazochinazolinowymi

**Streszczenie:** W celu otrzymania poliuretanów liniowych z pierścieniami imidazochinazolinowymi przeprowadzono reakcję 1,6-diizocyjanianu heksametylenu z 1-fenyl-2,6-bis(2-hydroksyetylo)imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionem (BEFIC). Początkowo reakcję prowadzono w środowisku acetonu w obecności dilaurynianudibutylocyny(IV) jako katalizatora, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej (54°C). Reakcja przebiegała na granicy faz, co spowodowało niewielkie przereagowanie substratów. Wprowadzenie do układu dodatkowego rozpuszczalnika – sulfotlenku dimetylu i zwiększenie ilości katalizatora również nie zapewniło całkowitego przereagowania diolu. Dopiero zmiana rozpuszczalnika na N,N'-dimetyloformamid pozwoliła prowadzić reakcję w wyższej temperaturze (90°C), co doprowadziło do uzyskania poliuretanu liniowego z dobrą wydajnością (90%). Otrzymany poliuretan scharakteryzowano metodami instrumentalnymi (spektroskopia IR, <sup>1</sup>H-NMR, analiza elementarna i chromatografia żelowa).

**Słowa kluczowe:** poliuretany, synteza, imidazochinazolin

### STUDY ON THE SYNTHESIS CONDITIONS OF POLYURETHANES WITH IMIDAZOQUINAZOLINE RINGS

**Summary:** In order to obtain linear polyurethanes with imidazoquinazoline rings, the reaction of hexamethylene 1,6-diisocyanate with 1-phenyl-2,6-bis(2-hydroxyethyl)imidazo[1,5-c]quinazoline-3,5-dione was carried out. Initially, the reaction was carried out in acetone in the presence of dibutyltin(IV)dilaurate as a catalyst, at the boiling point of the reaction mixture. Unfortunately, the conversion degree of substrates was not very high. Therefore, the amount of catalyst was increased. Nevertheless, a significant improvement in the conversion degree of substrates was still not achieved. Only changing the solvent into N,N-dimethylformamide allowed to conduct the reaction at a higher temperature (90°C). It resulted in the obtaining of the linear polyurethane with good yield (90%). The polyurethane was characterized by instrumental methods (IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, elemental analysis and gel permeation chromatography).

**Keywords:** polyurethanes, synthesis, imidazoquinazolin

### 1. WSTĘP

Poliuretany zostały otrzymane po raz pierwszy przez Otto Bayer'a w roku 1937, w reakcji diolu z diizocyjanianem [1]. Od tej pory nastąpił szybki rozwój badań dotyczących tych polimerów, co doprowadziło do produkcji poliuretanów na skalę przemysłową. Produkcję przemysłową poliuretanów rozpoczęto w roku 1950 w Stanach Zjednoczonych z udziałem firmy

B. F. Goodrich oraz w Niemczech z udziałem firmy Bayer-Ferbenfabriken [2]. W kolejnych latach obserwowano ciągły wzrost produkcji poliuretanów. Obecnie światowa produkcja tworzyw poliuretanowych kształtuje się na poziomie 16 mln ton rocznie [3].

Poliuretany to grupa tworzyw sztucznych wykazujących cenne, różnorodne właściwości, co sprawia, że znalazły one zastosowanie niemal w każdej dziedzinie przemysłu [4–6].

Poliuretany są otrzymywane w procesie polimeryzacji addycyjnej izocyjanianów i polioli [7,8]. Izocyjaniany to wysoce reaktywne związki, które łatwo ulegają reakcji ze związkami zawierającymi ruchliwe atomy wodoru, tj. aminami, alkoholami, wodą [9]. W praktyce, najczęściej stosuje się 1,6-diizocyjanian heksametylenu, 2,4-diizocyjanian toluilenu oraz 4,4'-diizocyjanian difenylometanu.

Jako składniki polioliowe stosowane są najczęściej alifatyczne, liniowe polieterole, polieterole aromatyczne oraz nasycone, alifatyczne poliesterole.

Poliuretany syntezowane są dwiema metodami: metodą jednostopniową i metodą wielostopniową. W pierwszej metodzie wszystkie surowce dozują się jednocześnie do reaktora. Metoda ta jest prosta, jednak może prowadzić do uzyskania wyrobów poliuretanowych o gorszych właściwościach. W metodzie wielostopniowej, w pierwszym etapie otrzymywany jest prepolimer zakończony reaktywnymi grupami izocyjanianowymi lub hydroksylowymi. W drugim etapie, łańcuch prepolimeru przedłuża się za pomocą odpowiednich reagentów [10]. Jako przedłużacze łańcuchów polimerowych stosowane są najczęściej diole oraz diaminy [11,12].

Reakcje syntezy poliuretanów katalizowane są za pomocą amin trzeciorzędowych, np. trytyloaminy oraz związków metaloorganicznych, np. dilaurynianudibutylocyny(IV).

Poliuretany liniowe to polimery, które nie tworzą rozgałęzień. Główną metodą syntezy poliuretanów liniowych jest reakcja diizocyjanianów ze związkami dwufunkcyjnymi, zwykle diolami (Rys. 1).

Biorąc pod uwagę budowę łańcucha, różni się poliuretany liniowe o budowie segmentowej oraz o budowie niesegmentowej [10].

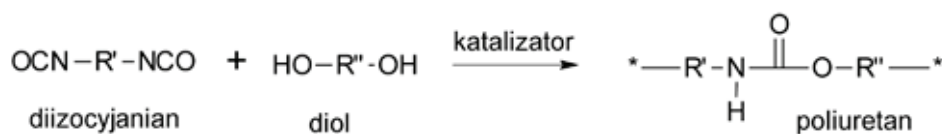
Właściwości poliuretanów o budowie niesegmentowej są podobne do właściwości poliamidów. Ze względu na niższą cenę poliamidów, niesegmentowe poliuretany liniowe mają ograniczone zastosowanie. Niesegmentowe pochodne difenylometanu stosuje się m. in. do produkcji termoplastycznych elastomerów poliuretanowych z udziałem poliwęglanów oraz poliesterów [13,14].

Poliuretany segmentowe zawierają w swoim łańcuchu głównym połączone ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi segmenty giętkie i sztywne, które ułożone są naprzemiennie [10,15,16]. Poliuretany te znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle ze względu na szereg interesujących właściwości, a zwłaszcza dobrą wytrzymałość mechaniczną, wysoki moduł sprężystości, jak również dużą twardość, dobre właściwości dielektryczne, dużą udarność i odporność na ścieranie [10].

Poliuretany stosuje się w przemyśle maszynowym w postaci powłok, w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym do impregnacji cewek lub kondensatorów, zabezpieczając je tym samym przed działaniem agresywnych czynników, do izolacji kabli i drutów, do produkcji elastycznych włókien [4].

Ponadto poliuretany są polimerami dobrze tolerowanymi przez ludzkie tkanki i nie powodują powstawania skrzepów [17], dlatego stosowane są jako implanty terminowe lub trwałe, opatrunki czy nośniki leków [18–21]. Ponadto poliuretany liniowe znalazły zastosowanie w kardiologii inwazyjnej i chirurgii naczyń krwionośnych jako zastawki serca, sztuczne serca, stenty, służące do udrażniania naczyń wieńcowych oraz płaty osierdzia [22,23].

Celem niniejszej pracy była synteza i zbadanie podstawowych właściwości poliuretanów



Rys. 1. Schemat otrzymywania poliuretanów

Fig. 1. Scheme of synthesis of polyurethanes

liniowych z pierścieniami imidazochinazolinowymi przy użyciu odpowiedniego diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu. Należy podkreślić, że imidazochinazoliny mają duże znaczenie w medycynie i farmacji ze względu na ich właściwości biologiczne – aktywność przeciwnowotworową, przeciwwirusową, przeciwbakteryjną czy przeciwdrgawkową [24–27]. Poliuretany zawierające pierścienie imidazochinazolinowe mogą wykazywać interesujące właściwości, m. in. wysoką termoodporność. Przewiduje się, że mogą one znaleźć zastosowanie do produkcji kół zębatach czy materiałów ciernych do specjalnych zastosowań.

## 2.CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. SUROWCE

1-fenylo-2H,6H-imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dion otrzymano wg [28], pozostałe odczynniki zakupiono: tlenek etylenu, cz.d.a., Aldrich, Niemcy; DMSO, cz.d.a., AVOCADO, Wielka Brytania; etanol, cz.d.a., POCH, Gliwice; 1,6-diizocyjanian heksametylenu, 98 %, Aldrich, Niemcy; dilaurynianidibutylocyny(IV), 95%, Aldrich, Niemcy; aceton, cz.d.a., POCH, Gliwice; DMF, cz.d.a., CHEMPUR, Piekary Śląskie.

### 2.2. SYNTEZY NOWYCH POLIURETANÓW

#### 2.2.1. SYNTEZA DIOLU

W reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wyposażonym w manometr i magnetyczny element mieszający, umieszczano 5,42 g (2 mmole) 1-fenylo-2H,6H-imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu, 20 cm<sup>3</sup> sulfotlenku dimetylu (DMSO), 0,01 g (0,1 mmola) trietyloaminy i 3,52 g (8 mmoli) tlenu etylenu. Mieszaninę reakcyjną mieszano i ogrzewano do temperatury ok. 70°C. Obserwowano powolne rozpuszczanie się 1-fenylo-2H,6H-imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu w rozpuszczalniku. Reakcję kończono, gdy pobrana próbka mieszaniny reakcyjnej nie wyka-

zywała ubytku masy na wadze analitycznej i jej liczba epoksydowa wynosiła zero [29]. DMSO oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem (p = 7 mm Hg, temperatura cieczy 65–110°C, temperatura par 68–72°C). Produkt wytrącano acetonem, z uzyskanej lepkiej pozostałości po destylacji, i oczyszczano przez krystalizację z alkoholu etylowego. Po wysuszeniu uzyskiwano 7,3 g diolu (BEFIC) z wydajnością ok. 82 % mas. o temperaturze topnienia 217–218°C.

#### 2.2.2. OTRZYMYWANIE POLIURETANÓW LINIOWYCH

W trójzszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i dopływ gazu obojętnego, umieszczano 1,825 g diolu (BEFIC), 50 cm<sup>3</sup> wysuszonego acetonu oraz 0,07 cm<sup>3</sup> dilaurynianidibutylocyny(IV) (DBTL). Całość ogrzewano do temperatury wrzenia, ok. 54°C. Reakcję prowadzono w atmosferze azotu. Po osiągnięciu temperatury 54°C, do mieszaniny wkraplano 0,84 g (0,74 cm<sup>3</sup>) HDI rozpuszczonego w acetonie. Zawartość kolby utrzymywano w stałej temperaturze przez 24 godziny.

Ze względu na fakt, że reakcja zachodziła na granicy faz, do roztworu wprowadzono 5 cm<sup>3</sup> DMSO w celu zapewnienia rozpuszczalności BEFIC w środowisku reakcji. Reakcję powtórzono z dwukrotnie większą ilością katalizatora DBTL.

Reakcję przeprowadzono również z użyciem N,N-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika. W tym przypadku do kolby wprowadzano 10 cm<sup>3</sup> DMF oraz 1,825 g BEFIC i ogrzewano do temperatury 90°C. W zadanej temperaturze do mieszaniny wkraplano 0,74 cm<sup>3</sup> HDI rozpuszczonego w 5 cm<sup>3</sup> DMF. Zawartość kolby utrzymywano w stałej temperaturze przez 4 godziny (aż liczba izocyjanianowa mieszaniny reakcyjnej wynosiła 0). W trakcie reakcji dodawano ok. 5 cm<sup>3</sup> DMF, aby umożliwić mieszanie, gdyż lepkość roztworu była zbyt duża. Gorący, lepki roztwór przelewano do 200 cm<sup>3</sup> zimnego eteru. Następ-

nie lepki osad przemywano kilkoma porcjami wody i odparowywano z osadu DMF w wyparce obrotowej. Ostatecznie produkt suszono do stałej masy w suszarce próżniowej. Otrzymano poliuretan z wydajnością 90% mas. Syntezę powtórzono wprowadzając HDI w dwóch porcjach, w odstępnie 30 minut, celem osiągnięcia większego stopnia polimeryzacji.

### 2.3. STOSOWANE METODY ANALITYCZNE

#### 2.3.1. OZNACZANIE LICZBY EPOKSYDOWEJ

Liczbę epoksydową mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy BEFIC oznaczano metodą chlorowodorową w dioksanie [29].

#### 2.3.2. OZNACZANIE GRUP IZOCYJANIANOWYCH

Grupy izocyjanianowe oznaczano w mieszaninach reakcyjnych BEFIC z HDI wg przepisu [30].

#### 2.3.3. WIDMA $^1\text{H-NMR}$

Widma  $^1\text{H-NMR}$  otrzymanych produktów wykonano przy użyciu spektrometru NMR o częstotliwości roboczej 500 MHz firmy Bruker. Jako rozpuszczalnik stosowano deuterowany sulfotlenek dimetylu ( $d_6$ -DMSO), a jako wzorzec wewnętrzny heksametylodisiloksan (HMDS).

#### 2.3.4. WIDMA IR

Widma IR otrzymanych produktów wykonano przy użyciu aparatu PARAGON 1000 FTIR firmy PerkinElmer. Próbkę do badań przygotowano w postaci pastylek KBr.

#### 2.3.5. ANALIZA ELEMENTARNA

Analizę elementarną (C, H, N) poliuretanu wykonano przy użyciu analizatora elementarnego EA 1108 firmy Carlo-Erba.

#### 2.3.6. POMIARY MASY MOŁOWEJ METODĄ CHROMATOGRAFII ŻELOWEJ (GPC)

Masa molowa (liczbowo średnia ( $\bar{M}_n$ ) i wagowo średnia ( $\bar{M}_w$ ) otrzymanych poliuretanów liniowych została wyznaczona na chromatografii żelowej Viscotec T60A wyposażonym w refraktometr różnicowy Shodex RI-71. Rozdział przeprowadzono z użyciem zestawu kolumn chromatograficznych (PSS SDV 100 Å+1000 Å+10000 Å+Guard), przy następujących warunkach rejestracji: temperatura  $25\pm 0,1^\circ\text{C}$ , wielkość przepływu eluenta:  $1\text{ cm}^3/\text{min}$ , wielkość wstrzykiwanej próbki:  $20\ \mu\text{dm}^3$ , stężenie polimeru w roztworze:  $4\text{--}5\text{ mg}/\text{cm}^3$ , czas analizy: 30 min, eluent: DMF. Masę molową wyznaczono przeprowadzając kalibrację konwencjonalną za pomocą wzorców polistyrenowych.

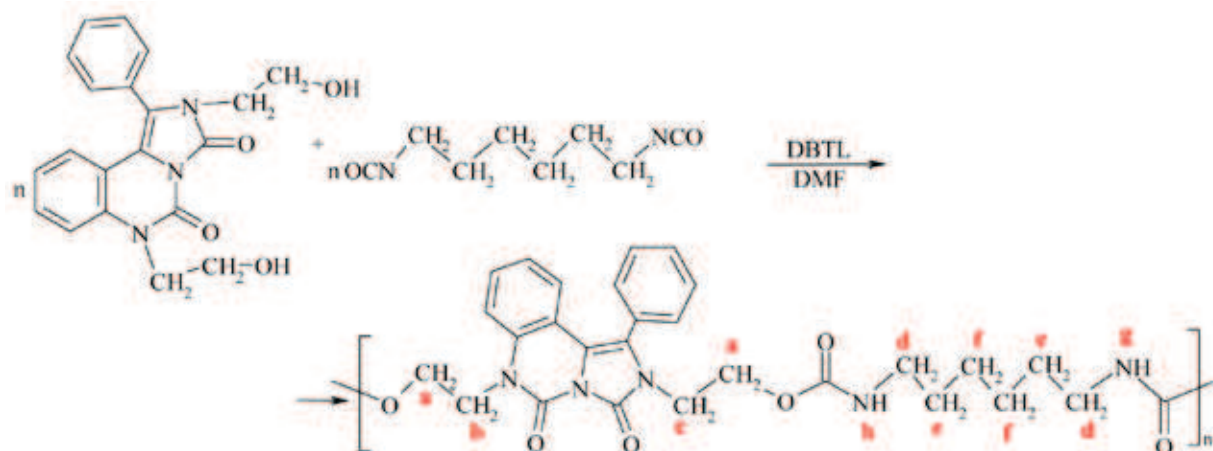
## 3. DYSKUSJA WYNIKÓW

### 3.2. SYNTEZA POLIURETANÓW LINIOWYCH Z PIERŚCIENIAMI IMIDAZOCHINAZOLINY

W celu uzyskania poliuretanów liniowych z pierścieniami imidazochinazoliny, 1-fenyl-2,6-bis(2-hydroksyetylo)imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dion (BEFIC) poddano reakcji z 1,6-diizocyjanianem heksametylenu (HDI), (Rys. 2).

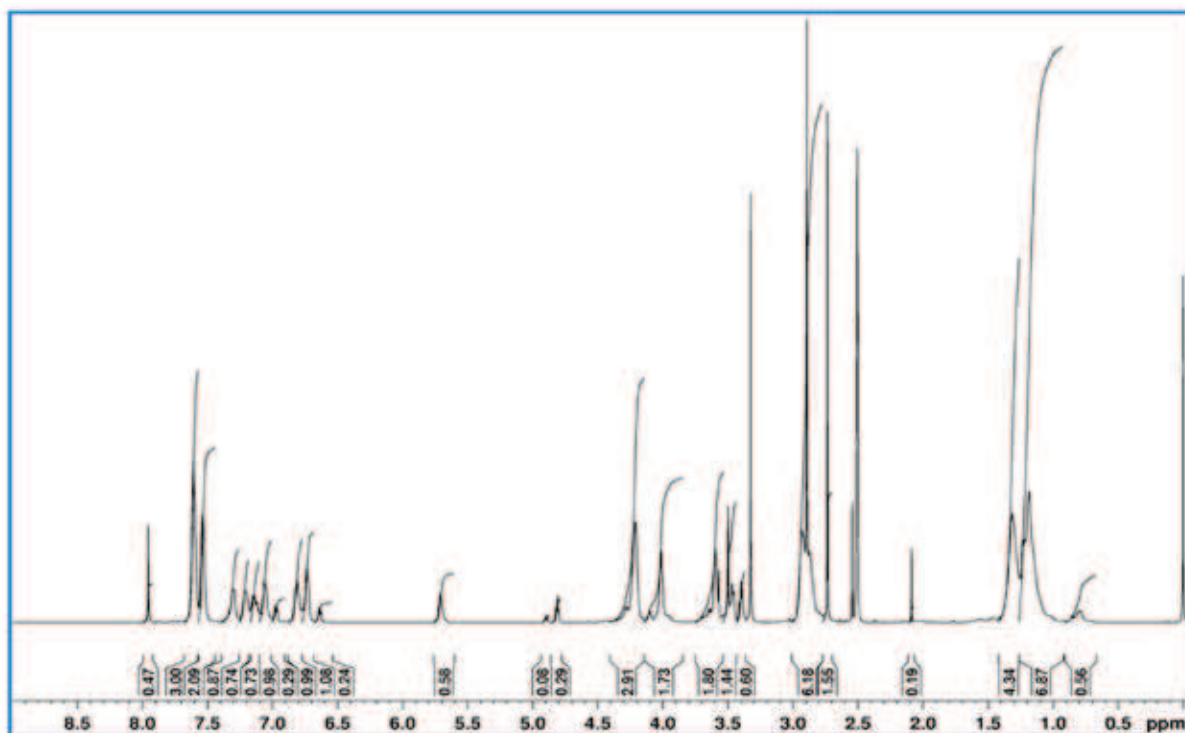
Początkowo syntezę prowadzono w środowisku acetonu w obecności DBTL jako katalizatora w temperaturze  $54^\circ\text{C}$  (Tab. 1, lp. 1). Jednakże okazało się, że pomimo zaniku grup izocyjanianowych (przebieg reakcji kontrolowano oznaczając liczbę izocyjanianową mieszaniny reakcyjnej), duża liczba grup hydroksylowych diolu pozostała nieprze-reagowana. Przyczyn takiego przebiegu reakcji mogło być kilka: przebieg reakcji na granicy faz, bowiem BEFIC słabo rozpuszcza się w acetonie, zbyt mała ilość katalizatora lub zbyt niska temperatura prowadzenia reakcji. Dlatego w kolejnej syntezie do mieszaniny reakcyjnej dodano kilka mililitrów DMSO, aby zapewnić lepszą rozpuszczalność BEFIC i umożliwić przebieg reakcji w jednej fazie.





Rys. 2. Schemat syntezy poliuretanów liniowych z pierścieniami imidazochinazolin

Fig. 2. Synthesis scheme of linear polyurethane with imidazoquinazolin rings



Rys. 3. Widmo <sup>1</sup>H-NMR produktu reakcji BEFIC z HDI uzyskanego w obecności 0,01 mola DBTL /mol BEFIC w środowisku acetonu

Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the reaction product of HDI BEFIC obtained in the presence of 0.01 mol DBTL /mol BEFIC in an acetone

Niestety, jak wykazała analiza widma  $^1\text{H-NMR}$  uzyskanego produktu (Rys. 3), nadal część grup hydroksylowych BHFIC nie uległa reakcji. W widmie  $^1\text{H-NMR}$  uzyskanego produktu obserwuje się sygnały protonów nierównocennych grup hydroksylowych BEFIC (Rys. 3) przy 4,81 i 4,89 ppm. Natężenie tych sygnałów wskazuje, że ok. 19 % grup hydroksylowych pozostaje nieprzereagowanych.

W związku z tym w następnej syntezie zastosowano dwukrotnie większą ilość katalizatora

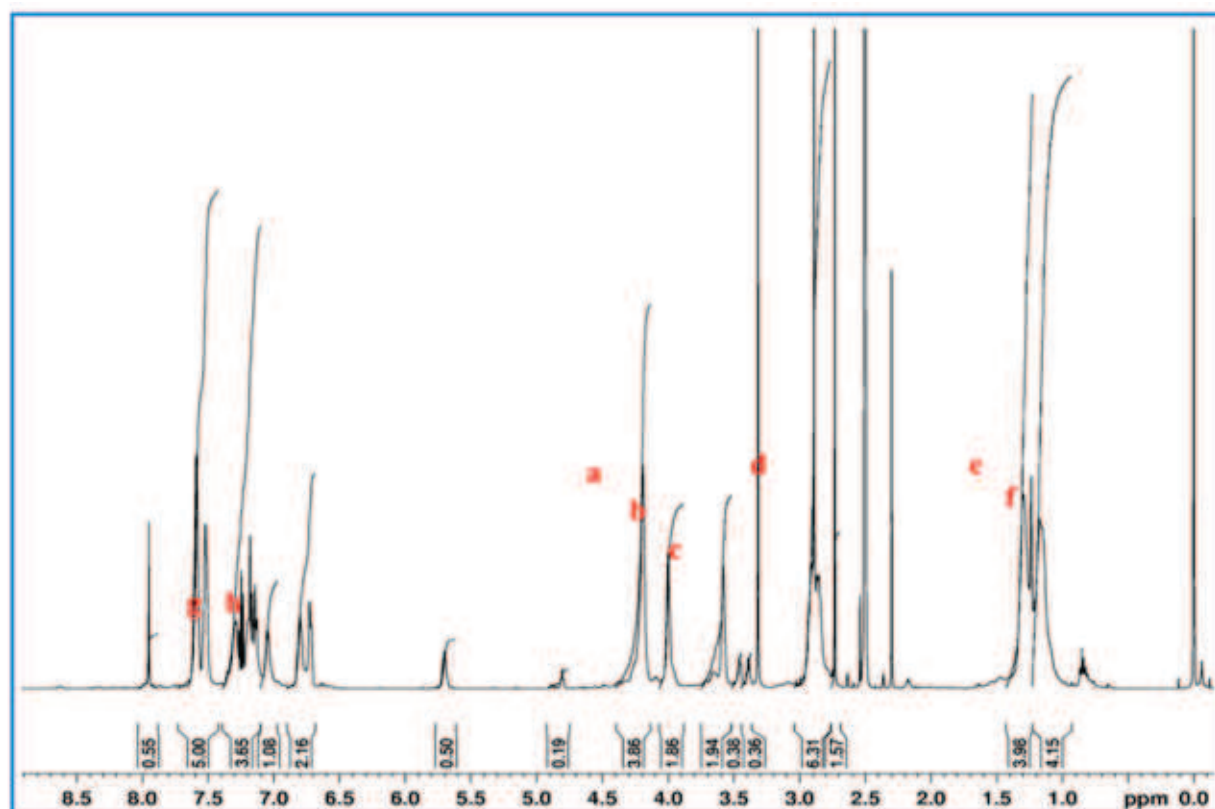
(Tab. 1, lp. 2). Jak odczytano z widma  $^1\text{H-NMR}$  produktu zwiększenie ilości katalizatora praktycznie nie wpływa na wzrost stopnia przereagowania grup hydroksylowych; nadal ok. 18% tych grup pozostaje nieprzereagowanych. Z tego powodu kolejną syntezę przeprowadzono w środowisku DMF, co pozwoliło na podwyższenie zwiększyć temperaturę reakcji do  $90^\circ\text{C}$  (Tab. 1, lp. 3).

Wyższa temperatura reakcji wyraźnie wpłynęła na zwiększenie stopnia przereagowania

Tabela 1. Warunki reakcji BEFIC z HDI

Table 1. Conditions of reaction BEFIC with HDI

Lp.	Ilość DBTL[mol/mol BEFIC]	Temp. reakcji [ $^\circ\text{C}$ ]	Czas reakcji[h]
1	0,01	50	24
2	0,02	50	24
3	0,01	90	5



Rys.4. Widmo  $^1\text{H-NMR}$  poliuretanu liniowego z BEFIC i HDI

Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of a linear polyurethane with HDI and BEFIC

grup hydroksylowych BEFIC. Jak wynika z natężenia diagnostycznych sygnałów obserwowanych w widmie  $^1\text{H-NMR}$  produktu (Rys. 4) tylko 9,5% grup hydroksylowych pozostało nieprzereagowanych. Taką ilość nieprzereagowanych grup hydroksylowych można potraktować, jako grupy końcowe łańcuchów polimerowych.

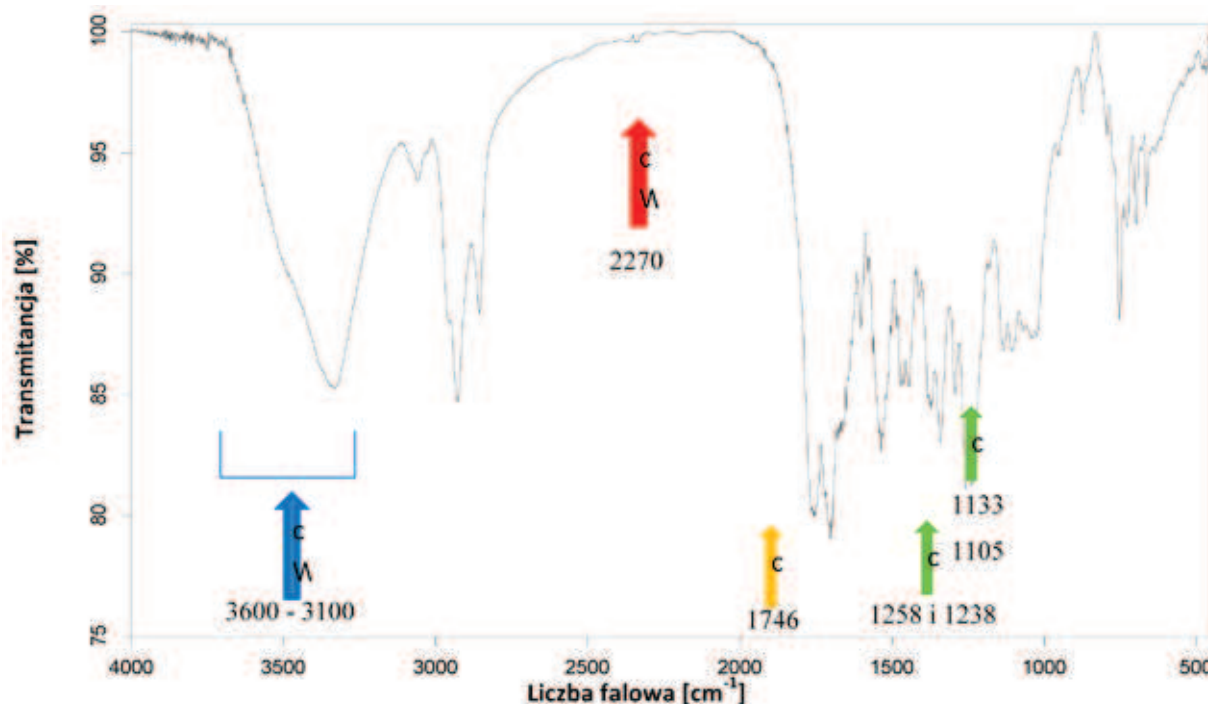
### 3.2. CHARAKTERYSTYKA SPEKTRALNA POLIURETANÓW LINIOWYCH Z PIERŚCIENIAMI IMIDAZOCHINAZOLINOWYMI

W widmie produktu (Rys. 4) obserwuje się protony grup uretanowych, które również są nierównocenne i występują w formie dwóch sygnałów o przesunięciu chemicznym 7,35 i 7,1 ppm odpowiednio proton **h** i **g**. Sygnały te nakładają się częściowo z sygnałami protonów pierścienia imidazochinazoliny, przy czym wyraźnie jest widoczne zmniejszanie się tych sygnałów po wprowadzeniu do układu ciężkiej wody. W widmie obecne są również sygnały

protonów grup metylenowych (**a**) przy atomach tlenu grup uretanowych przy 4,20 ppm. Grupy metylenowe **b** i **c** pochodzące od struktury diolu w poliuretanie występują przy 4,01 i 3,63 ppm. Z kolei protony grup metylenowych od fragmentu HDI (**d**, **e** i **f**) są widoczne przy 2,93, 1,31 i 1,21 ppm. Sygnały protonów pierścienia fenylowego i chinazolinowego obserwowane są w zakresie 7,5–7,7 ppm i 6,9–7,4 ppm.

Całkowite przereagowanie izocyjanianu potwierdza widmo IR uzyskanego poliuretanu (Rys. 5), w którym nie obserwuje się pasma przy  $2270\text{ cm}^{-1}$  drgań walencyjnych grup izocyjanianowych.

Ponadto zmienia się kształt pasma w zakresie  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  w porównaniu do widma IR BEFIC, co jest związane z zanikiem pasma drgań walencyjnych grup OH i pojawieniem się pasma drgań walencyjnych grup N-H uretanu. W widmie produktu zanika pasmo drgań walencyjnych wiązań C-OH przy  $1060\text{ cm}^{-1}$ , pojawia się natomiast pasmo przy  $1746\text{ cm}^{-1}$  drgań walencyjnych grup karbonylowych uretanu oraz pasma



Rys. 5. Widmo IR poliuretanu liniowego z BEFIC i HDI

Fig. 5. The IR spectrum of a linear polyurethane with BEFIC and HDI

drgań symetrycznych i asymetrycznych wiązań C-O nierównocennych grup uretanowych przy 1258 i 1238 oraz 1133 i 1105  $\text{cm}^{-1}$ . Produkt jest osadem barwy kremowej, którego skład potwierdzono za pomocą analizy elementarnej ( $\%C_{\text{oblicz.}} = 63,03$ ,  $\%C_{\text{oznacz.}} = 62,24$ ,  $\%N_{\text{oblicz.}} = 12,13$ ,  $\%N_{\text{oznacz.}} = 12,21$ ,  $\%H_{\text{oblicz.}} = 5,86$ ,  $\%H_{\text{oznacz.}} = 6,39$ ).

Analiza masy molowej produktu metodą chromatografii żelowej (GPC) wykazała, że uzyskano oligouretan o masie  $M_w = 2252$  g/mol ( $M_n = 895$  g/mol) i stopniu dyspersji,  $p = 2,52$ . W celu uzyskania produktu o większej masie molowej zmodyfikowano proces syntezy wprowadzając HDI w dwóch porcjach w odstępnie czasu. Uzyskano w ten sposób produkt o masie  $M_w = 3055$  g/mol ( $M_n = 1174$  g/mol) i stopniu dyspersji,  $p = 2,60$ .

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zudziałem 1-fenylo-2,6-bis(2-hydroksyetylo)-imidazo[1,5-c]chinazolino-3,5-dionu i 1,6-dizocyanianu heksametylenu otrzymano nowe poliuretany liniowe z pierścieniem imidazochinazoliny. Zoptymalizowano warunki syntezy tych poliuretanów, zmieniając rozpuszczalnik, temperaturę reakcji i sposób prowadzenia syntezy. Otrzymany poliuretan scharakteryzowano metodami instrumentalnymi, które pozwoliły potwierdzić jego skład, strukturę i masę molową.

#### BIBLIOGRAFIA

- Howard G., *Biodegradation of polyurethane: a review*, Int. Biodeterioration & Biodegradation, 2002, 37, 245–252.
- Qi H.J., Boyce M.C., *Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethane*, Mechanics of Materials, 2005, 37, 817–839.
- Pociask A., Rokicki G., Ryszkowska J., *Materiały poliuretanowe*, PWN, Warszawa (2014).
- Wirpsza Z., *Poliuretany—chemia, technologia i zastosowanie*, WNT, Warszawa (2001).
- Przybylski J., *Asocjacyjne poliuretanowe modyfikatory właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów*, Cz. I, Polimery, 2008, 53, 276–285.
- Przybylski J., *Asocjacyjne poliuretanowe modyfikatory właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów*, Cz. II, Polimery, 2008, 53, 440–445.
- Quan H., Zhang N., Zhou X., Qian H., Sekiya A., *Syntheses of isocyanates via amines and carbonyl fluoride*, J. Fluorine Chem., 2015, 176, 26–30.
- Szlezzyngier W., *Technologia tworzyw sztucznych*, Wyd. Oświatowe FOSZE, Rzeszów (1998).
- Tryznowski M., Świdarska A., Żolek-Tryznowska Z., Gołofit T., Parzuchowski P., *Facile route to multigram synthesis of environmentally friendly non-isocyanate polyurethanes*, Polymer, 2015, 80, 228–236.
- Król P., *Linear Polyurethanes—Synthesis methods, Chemical structures, Properties and Applications*, Wydawnictwo VSP, Leiden-Boston (2008).
- <http://www.udymedia.pl/def-Izocyaniany.html>
- Young-Kuk J., In-Wood Ch., Jung-Hyun K., *Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions*, Colloids and Surfaces, 2001, 179, 71–78.
- Zhang J., Tu W., Dai Z., *Synthesis and characterization of transparent and high impact resistance polyurethane coatings based on polyester polyols and isocyanate trimmers*, Prog. Org. Coat., 2012, 75, 579–583.
- Rogulska M., Podkościelny W., Kultys A., Pikuś S., Poździk E., *Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MD*, Europ. Polym. J., 2006, 42, 1786–1797.
- Park J., Park K., Bae Y., *PDMS-based polyurethanes with MPEG grafts: synthesis, characterization and platelet adhesion study*, Biomaterials, 1999, 20, 943–949.
- Ni H., Aaserud D., Simonsick W. Jr., Soucek M., *Preparation and characterization of alkoxy-silane functionalized isocyanurates*, Polymer, 2000, 41, 57–71.
- Janik H., *Postępy w badaniach struktur nadcząsteczkowych segmentowych poliuretanów*, Polimery, 2010, 55, 421–430.
- Paul C., Nair M., Neelakantan N., Koshy P., *Segmented block copolymers of natural rubber and 1, 3-butanediol-toluene diisocyanate oligomers*, Polymer, 1998, 39, 6861–6874.
- <http://tekstyp1.eu/himija/page,14,46453-Pererabotka-polimerov.html>;



20. Resiak I., Rokicki G., *Modyfikowane poliuretany do zastosowań biomedycznych*, Polimery, 2000, 45, 592–602.
21. Brzeska J., Dacko P., Janeczek H., Kowalczyk M., Janik H., Rutkowska M., *Wpływ syntetycznego poli-hydroksymaślanu na wybrane właściwości nowych, otrzymanych z jego udziałem poliuretanów do zastosowań medycznych. Cz. I. Poliuretany z aromatycznym diizocyjanianem w segmencie sztywnym*, Polimery, 2010, 55, 41–46.
22. Zhou X., Zhang T., Jiang X., Gu N., *The surface modification of medical polyurethane to improve the hydrophilicity and lubricity: The effect of pretreatment*, J. Appl. Polym. Sci., 2010 116, 1284–1290.
23. Chantsoulis M., Świątkowska-Wróblewska K., Skrzek A., Urbanowska J., Chamela-Bilińska D., Zwoliński J., Sakowski J., *Wykorzystanie biowchłaniających implantów w leczeniu operacyjnym choroby zwyrodnieniowej kręgosłupa szyjnego*, Physical-medicine, 2009, 15(1), 66–69.
24. Gogolewski S., *Selected topics in biomedical polyurethanes*, Colloid Polym. Sci., 1989, 267(9), 757–785.
25. Stadlbauer W., Laschober R., Lutschounig H., Schindler G., Kappe T., *Halogenation reactions in position 3 of quinoline-2,4-dione systems by electrophilic substitution and halogen exchange*, Monatshefte für Chemie, 1992, 123, 617–636.
26. Li G., Kakarla R., Gerritz S.W., Pendri A., Mac B., *A facile one-step synthesis of 5-chloro-imidazo[1,5-a]quinazoline by microwave irradiation*, Tetrahedron Letters, 2009, 50, 6048–6052.
27. Chen Z., Huang X., Yang H.Y., Ding W.B., Gao L.Y., Yea Z.Q., Zhang Y.D., Yu Y.P., Lou Y.J., *Antitumor effects of B-2, a novel 2,3-disubstituted 8-arylamino-3H-imidazo[4,5-g]quinazoline derivative, on the human lung adenocarcinoma A549 cell line in vitro and in vivo*, Chemico-Biological Interactions, 2011, 189, 90–99.
28. Klasek A., Koristek K., Lycka A., Holcapek M., *Unprecedented Reactivity of 3-Amino-1H,3H-quinoline-2,4-diones with Urea: An Efficient Synthesis of 2,6-Dihydro-imidazo[1,5-c]quinazoline-3,5-diones*, Tetrahedron, 2002, 59, 1283–1288.
29. PN-87/C-89085/13.
30. Kastierina T., Kalinina L., *Chemiczna analiza tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa (1965).

Publikację przyjęto do druku: 22.02.17