

ADOLF BALAS, REGINA LISOWSKA,
IWONA CANOWIECKA

Instytut Chemii i Technologii Organicznej
oraz Żywnościowej
Politechnika Gdańska

Wpływ n-butyrolitu i 1,4-butylenodwulitu na przemiany prepolimeru uretanowego syntezowanego z oligo(oksypropyleno)glikolu i dwuizocyjanianu 2,4-toluilenu

W procesie syntezy elastomerów uretanowych PUR, prowadzonym metodą dwuetapową, używa się prepolimerów z wolnymi grupami izocyjanianowymi [1–2]. Prepolimery te poddaje się działaniu małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów z grupy glikoli, lub dwuamin i w wyniku reakcji przedłużania łańcuchów oraz sieciowania otrzymuje się stałe usieciowane elastomery o wartości użytkowej [1–2].

W koncepcji naszej pracy prepolimery uretanowe potraktowaliśmy jako bliskie analogi dwuizocyjanianów [3–5]. Uznaliśmy, że wolne grupy izocyjanianowe prepolimerów, podobnie jak w małowcząsteczkowych izocyjanianach [6–7], powinny pod wpływem odpowiednich katalizatorów ulegać polimeryzacji i cyklopolimeryzacji. Powinno to spowodować bez użycia przedłużaczy przekształcenie wyjściowych prepolimerów uretanowych w stałe, usieciowane elastomery.

Przedstawiamy rezultaty obejmujące badanie wpływu n-butyrolitu i 1,4-butylenodwulitu na proces przemiany prepolimeru uretanowego z wolnymi grupami izocyjanianowymi, syntetyzowanego przy stosunku molowym NCO do OH = 2, z oligo(oksypropyleno)glikolu i 2,4-dwuizocyjanianu toluilenu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały wyjściowe

Oligo(oksypropyleno)glikol typu Propylan D-1002, o masie molowej 1000 (Lancro Ltd., Anglia).

2,4-dwuizocyjanian toluilenu (Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy) zawierał 99,7% czystego składnika oznaczanego metodą równoważnika aminowego [8].

N-butyrolit w postaci ok. 20-proc. roztworu w n-heptanie (Merck-Schuchardt RFN) o stężeniu 0,0002 gramorównoważnika na cm^3 , oznaczonym metodą [9].

1,4-butylenodwulit, otrzymany znaną metodą preparatywną [10] w postaci roztworu w czterowodorofuranie, o stężeniu 0,00019 gramorównoważnika na cm^3 oznaczonym metodą [9].

Czterowodorofuran (Polskie Odczynniki Chemiczne w Gliwicach) przed użyciem ogrzewano w kolbie trójszyjnej poj. 1000 cm^3 w temperaturze wrzenia, pod chłodnicą zwrotną przez 2 h w atmosferze argonu, z dodatkiem 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu (18 g dwuizocyjanianu na 600 cm^3 czterowodorofuranu). Następnie czterowodorofuran destylowano w atmosferze argonu, zbierając frakcje w temp. 65–67°C.

Pozostałe rozpuszczalniki używane w pracy odwadniano podobnie jak czterowodorofuran.

Otrzymywanie prepolimeru uretanowego

Oligo(oksypropyleno)glikol umieszczano w typowym reaktorze szklanym poj. 1000 cm^3 , wyposażonym w mieszadło, termometr i nasadkę do doprowadzania odwodnionego i pozbawionego tlenu argonu, jednocześnie służącą do połączenia z instalacją próżniową. Oligoeterol ogrzewano do temp. 120°C i ciągle mieszając odwadniano w ciągu 5 h pod próżnią ok. 1,5 hPa. Następnie intensywnie mieszając, dodawano w temp. 110°C 2,4-dwuizocyjanian toluilenu i syntezę prepolimeru prowadzono przy stosunku molowym NCO do OH = 2, w ciągu 1 h. Prepolimer schładzano do temp. ok. 30°C i pobierano próbki do oznaczania stężenia wolnych grup izocyjanianowych metodą równoważnika aminowego [8]. Następnie w atmosferze argonu do reaktora dodawano odwodniony czterowodorofuran w ilości pozwalającej na

otrzymanie 50-proc. roztworu. Po dokładnym rozpuszczeniu, nadal w atmosferze argonu, roztwór prepolimeru umieszczono w zbiorniku specjalnej biurety, skąd pobierano go do eksperymentów syntezy PUR.

W roztworze prepolimeru umieszczonym w biurecie dodatkowo dla celów kontrolnych oznaczono stężenie wolnych grup izocyjanianowych metodą równoważnika aminowego i porównywano z teoretycznie przewidywanym. Wyniki oznaczeń kontrolnych dawały rezultaty zgodne z obliczonymi teoretycznie.

Synteza elastomeru uretanowego

Syntezę PUR prowadzono w hermetycznie zamykanych butelkach szklanych poj. 100 cm^3 , używanych zwykle do przechowywania płynów iniekcyjnych, zaopatrzonych w szczelne pokrywy i mieszadła wykonane ze stali kwasoodpornej. Metalowe pokrywy reaktorów były ponadto wyposażone w uszczelki z Teflonu oraz elastyczne membrany gumowe. Butelki-reaktory, po wymyciu i wysuszeniu w temp. 120°C, zamykano hermetycznie na gorąco, następnie łączono je szeregowo poprzez igły iniekcyjne umieszczone w membranach gumowych i systemem węży polietylenowych oraz wypełniano argonem pozbawionym tlenu i wilgoci.

Do kolejnych butelek, w atmosferze argonu, wprowadzano po 30 cm^3 50-proc. roztworu prepolimeru w czterowodorofuranie. Następnie intensywnie mieszając w atmosferze argonu wprowadzono ze specjalnej biurety poprzez wężyk polietylenowy i igłę iniekcyjną, umieszczoną w elastycznej membranie gumowej pokrywy reaktora, roztwór n-butyrolitu lub 1,4-butylenodwulitu w ilościach wynikających z zaprogramowanych w eksperymentach zmianach stosunku molowego BuLi i LiBuLi do NCO w zakresie od $0,796 \times 10^{-6}$ do $30,68 \times 10^{-6}$ gramorównoważnika połączenia litoorganicznego na 1 gramorównoważnik NCO.

W miare wkraplania prepolimeru zawartość reaktora stopniowo zestalała się. Po 72 h stałe próbki PUR przenoszono do aparatów Soxhleta i poddawano wyczerpującej ekstrakcji bezwodnym acetonem i benzenem, bez dostępu wilgoci z powietrza.

Wyekstrahowane próbki PUR umieszczano w suszarce próżniowej o temp. 60°C i pod próżnią końcową ok. 1,5 hPa usuwano rozpuszczalnik do uzyskania stałego ciężaru.

Na podstawie końcowego ciężaru próbek (po usunięciu rozpuszczalnika) obliczono zawartość frakcji nierozpuszczalnej w elastomerach.

Pomiary

Frakcję nierozpuszczalną elastomerów uretanowych poddano badaniom w podczerwieni za pomocą spektrometru typu Specord IR-71 i dla kontroli za pomocą spektrometru UR-10 firmy Carl Zeiss (Jena, NRD). Próbkę do badań stanowiły zawiesziny w oleju parafinowym. Dla kontroli i porównania wykonano pomiary w podczerwieni próbek przygotowanych w postaci pastylek z bromku potasu, oraz widma absorpcyjne w podczerwieni próbek PUR poddanych działaniu chloroformu. Specjalną próbkę elastomeru z zawartym w niej rozpuszczalnikiem ścisano pomiędzy dwiema płytkami solnymi i rejestrowano widmo próbki w postaci filmu.

Gęstość usieciowania elastomerów mierzono metodą pechnienia równowagowego w benzenie, toluenie, czterowodorofuranie, sulfotlenku metylowym i alkoholu propylowym. Stopień usieciowania obliczono z zależności Flory'ego-Rehnera [11].

$$\nu = \frac{1}{V_s} \cdot \frac{\ln(1 - V_R) + V_R + \Psi V_R^2}{V_R^{1/3} - 0,5 V_R} \quad (1)$$

gdzie: ν — stężenie efektywnych łańcuchów sieciowych [mol/cm³]; V_R — ułamek objętościowy polimeru w specznie-nej próbce; V_s — objętość molowa rozpuszczalnika; Ψ — parametr Flory'ego-Hugginsa (oddziaływania polimer-rozpuszczalnik).

Potrzebne do obliczeń stopnia usieciowania parametry Flory'ego-Hugginsa oznaczono z pomiarów zmian stopnia pęcznienia równowagowego badanych elastomerów w funkcji temperatury i obliczono z zależności [12, 13, 14].

$$\frac{dV_R}{dT} = \frac{\Psi \cdot V_R^2 \cdot T^{-1}}{\frac{5}{3} \Psi \cdot V_R + \frac{2}{3} - \left(\frac{1}{1 - V_2} \right) - \frac{\ln(1 - V_R)}{3 V_R}} \quad (2)$$

Wielkość $dV_R/dT = \tan \alpha$ znajdowano graficznie z rysunku i podane równanie rozwiązywano ze względu na parametr Flory'ego-Hugginsa.

Wyniki i dyskusja

Wyniki pomiarów rozpuszczalności

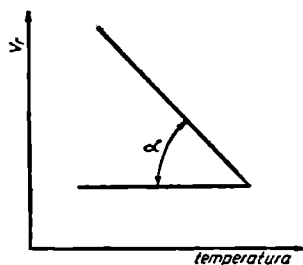
Dane przedstawione w tabeli 1 wskazują, że otrzymane przez nas elastomery zawierają bardzo dużo frakcji nierozpuszczalnej zarówno w wypadku użycia n-butylo-litu, jak i 1,4-butylenodwulitu. Jednaka analiza wyników zestawio-nych w tabeli 1 wskazuje, że powiększenie zawartości n-bu-tylolitu zmniejsza zawartość frakcji nierozpuszczalnej. Po-większenie ilości 1,4-butylenodwulitu nie wywołuje nato-miast większych zmian w udziale ilościowym frakcji nie-rozpuszczalnej. Wyniki pomiarów rozpuszczalności dowodzą zarazem, że katalizowane przez n-butylo-lit i 1,4-butyleno-dwulit reakcje towarzyszące przemianie oligomeru uretano-wego prowadzą w głównej mierze do powstawania pro-duktów usieciowanych.

Przedstawione dalej wyniki pomiarów w podczerwieni dostarczają informacji o naturze tych reakcji.

Wyniki pomiarów w podczerwieni

W widmach podczerwonych badanych elastomerów roz-patrywaliśmy niektóre zakresy częstotliwości.

Analizie poddano przede wszystkim układ pasm w zakre-



Rys. 1. Zależność pęcznienia równowagowego od tempera-tury

Tabela 7. WPŁYW N-BUTYLOLITU I 1,4-BUTYLENODWULITU NA ZAWARTOŚĆ FRAKCJI NIEROZPUSZCZALNEJ W ELASTO-MERACH URETANOWYCH

Zawartość katalizatora [BuLi] [NCO] × 10 ⁻³	Udział ilościowy frakcji nierozpuszczalnej, % wag.	Zawartość katalizatora [LiBuLi] [NCO] × 10 ⁻⁶	Udział ilościowy frakcji nierozpuszczalnej, % wag.
1,02	96,6	0,796	98,3
2,05	94,8	3,55	98,3
4,09	91,5	5,35	98,6
6,14	86,3	7,15	98,6
8,18	87,3	8,89	98,8
10,23	84,4	11,45	99,8
15,34	76,2	17,55	99,7
20,46	93,2	26,60	99,7
30,68	87,6	35,50	99,8

sie 1660—1740 cm⁻¹, gdzie występuje absorpcja pochodząca od grup karbonylowych [15]. Przeanalizowano również te widma w zakresie ok. 1410 cm⁻¹, w którym absorpcja poli-merów uretanowych jest przypisywana drganiom szkieleto-wym pierścieni izocyjanurowych i uretidinowych [16]. Roz-patrywano także absorpcję w zakresie ok. 2250 cm⁻¹ i 3340 cm⁻¹, charakterystyczną dla grup izocyjanianowych i aminowych.

Tabela 2. LICZBY FAŁOWE PASM ABSORPCJI W ZAKRESIE 1660—1740 cm⁻¹ W WIDMACH W PODCZERWIENI ELASTOMERÓW URETANOWYCH OTRZYMANYCH Z UŻYCIEM N-BUTYLOLITU

Ilość katalizatora [BuLi] [NCO] × 10 ⁻³	Liczby fałowe pasm absorpcji w cm ⁻¹				
1,023	1660	1680	1685	1715	1735
2,044	1665	1685	1690	1715	1735
4,091	1665	1685	1695	1715	1735
6,138	1670	1680	1700	1720	1735
8,183	1670	1680	1700	1720	1735
10,229	1670	1685	1700	1720	1735
15,344	1660	1690	1700	1720	1735
20,458	1670	1685	1695	1715	1735
30,677	1670	1680	1690	1720	1735

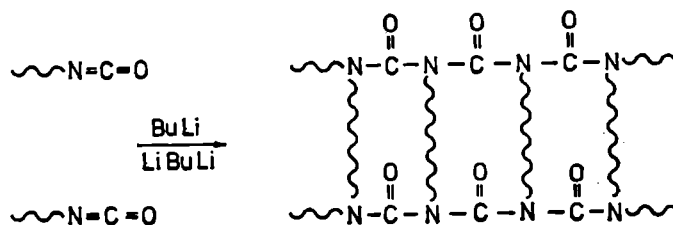
Tabela 3. LICZBY FAŁOWE PASM ABSORPCJI W ZAKRESIE 1660—1740 cm⁻¹ W WIDMACH W PODCZERWIENI ELASTOMERÓW URETANOWYCH OTRZYMANYCH Z UŻYCIEM 1,4-BUTYLENO-DWULITU

Ilość katalizatora [LiBuLi] [NCO] × 10 ⁻⁶	Liczby fałowe pasm absorpcji w cm ⁻¹				
0,796	1670	1680	1695	1715	1735
3,55	1675	1690	1705	1720	1735
5,35	1675	1690	1700	1720	1735
7,15	1675	1685	1700	1715	1735
8,89	1670	1680	1700	1720	1730
11,45	1665	1680	1705	1725	1735
17,55	1670	1680	1700	1720	1735
26,61	1670	1685	1700	1715	1735
35,50	1665	1685	1705	1720	1735
44,40	1670	1685	1705	1720	1735

Dane zestawione w tabelach 2 i 3 wskazują, że układ pasm absorpcji w widmach otrzymywanych przez nas elasto-merów jest w zakresie 1660—1740 cm⁻¹ bardzo złożony. W wymienionym zakresie występuje po pięć głównych pasm absorpcji. W widmach niektórych elastomerów uretanowych pojawia się dodatkowo od 1 do 3 pasm na zboczu.

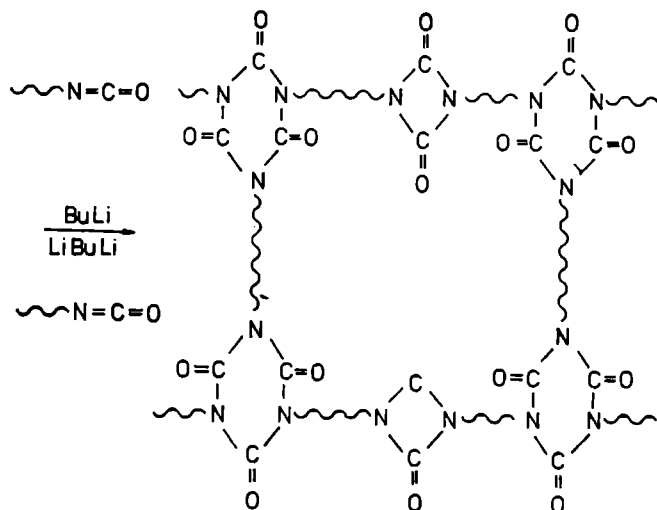
Występowanie wielu pasm absorpcji w analizowanym za-kresie wykazuje, że grupy karbonylowe w strukturze otrzy-manych przez nas elastomerów znajdują się w różnych ugrupowaniach. Dowodzi to zarazem, że przemiana wyjścio-wego prepolimeru w stałe usieciowane PUR pod wpływem n-butylo-litu i 1,4-butylenodwulitu zachodzi z udziałem róż-nych reakcji, prowadzących do tworzenia się ugrupowań chemicznych zawierających różnocoenne grupy karbonylowe.

Pod wpływem używanych przez nas katalizatorów wolne grupy izocyjanianowe wyjściowego prepolimeru ulegają po-limeryzacji. Przebieg tej reakcji prowadzącej do tworzenia się sieciujących wiązań typu N-podstawionego amidu, za-wierających grupę karbonylową można schematycznie przedstawić:

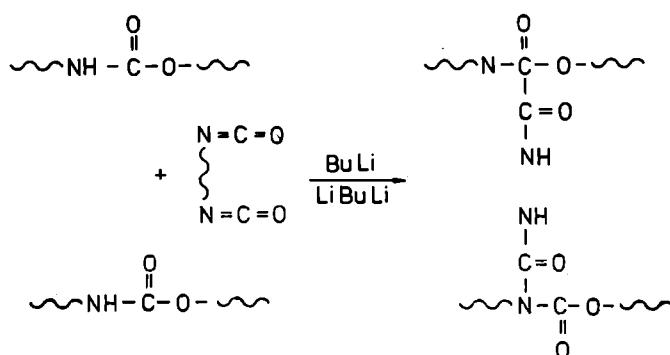


N-butylohit i 1,4-butylenodwulit katalizuje również cyklopolimeryzację wolnych grup izocyjanianowych wyjściowego prepolimeru.

Przebieg wymienionej reakcji, prowadzącej do tworzenia się węzłów sieciowych w postaci pierścieni uretidinowych i izocyjanurowych zawierających grupy karbonylowe, można w uproszczeniu przedstawić:



Zastosowane związki litoorganiczne katalizują również tworzenie się sieciujących wiązań allofanianowych, zawierających także karbonylowe. Schematycznie przebieg tej reakcji można przedstawić następująco:



W strukturze tak otrzymanych elastomerów również znajdują się grupy karbonylowe w ugrupowaniach uretanowych, pochodzących od wyjściowego prepolimeru.

Wymienione reakcje wskazują, że grupy karbonylowe w strukturze PUR występują w różnych ugrupowaniach: uretanowym, allofanianowym, N-podstawionego amidu oraz w pierścieniach uretidinowych i izocyjanurowych. Grupy te są różnocoenne i w związku z tym, w widmach podczerwieni będą dawać pasma absorpcji o różnej i zarazem charakterystycznej częstotliwości.

Duża liczba pasm absorpcji w zakresie 1660–1740 cm^{-1} widm otrzymanych przez nas elastomerów dowodzi jednoznacznie, że wymienione reakcje rzeczywiście zachodzą podczas przemiany wyjściowego prepolimeru pod wpływem n-butylohitu i 1,4-butylenodwulitu w stałe produkty.

Trudno jednak przy tak złożonym układzie pasm absorpcji, w zakresie 1660–1740 cm^{-1} i braku substancji modelowych przypisać zaobserwowane pasma absorpcji grupom karbonylowym występującym w poszczególnych ugrupowaniach.

Trudności w szczegółowej interpretacji pasm absorpcji pogłębia dodatkowo fakt, że grupy karbonylowe obecne w tych różnorodnych ugrupowaniach, biorą udział w tworzeniu się wiązań wodorowych, z udziałem grup NH wiązań uretanowych. Spośród pasm absorpcji w zakresie 1660–1740 cm^{-1} , można szczegółowo przypisać jedynie pasmo ok. 1735 cm^{-1} . Pasma to pochodzi od grupy karbonylowej wiązań uretanowych. Wnioskujemy o tym na podstawie obecności pasma absorpcji przy ok. 1735 cm^{-1} w widmie wyjściowego prepolimeru.

W widmach otrzymanych przez nas elastomerów występuje przy ok. 1410 cm^{-1} po jednym paśmie absorpcji. Opierając się na pracach [6, 7, 16], absorpcję tę przypisujemy drganiom szkieletowym pierścieni uretidinowych i izocyjanurowych. Dowodzi to dodatkowo, a zarazem jednoznacznie, że wolne grupy izocyjanianowe wyjściowego prepolimeru ulegają podczas przemiany cyklopolimeryzacji, prowadzącej do powstawania pierścieni uretidinowych i izocyjanurowych.

Przy zakresie ok. 2250 cm^{-1} w widmach PUR nie następuje absorpcja. Oznacza to, że otrzymane przez nas elastomery nie zawierają wolnych grup izocyjanianowych. Występowanie zaś tego pasma absorpcji w widmie wyjściowego prepolimeru wskazuje zarazem, że przemiana badanego prepolimeru w stałe usieciowane elastomery pod wpływem połączeń litoorganicznych następuje z udziałem wolnych grup izocyjanianowych.

W widmach absorpcyjnych elastomerów w podczerwieni przy ok. 3400 cm^{-1} występuje po jednym szerokim paśmie absorpcji. Znaczący to, że grupa NH wiązań uretanowych znajduje się w strukturze badanych elastomerów w postaci zasocjowanej.

Podsumowując badania w podczerwieni można stwierdzić, że dostarczyły one przekonujących informacji o przebiegu reakcji zachodzących w czasie badanej przemiany wyjściowego prepolimeru w stałe usieciowane elastomery.

Tabela 4. WPŁYW 1,4-BUTYLENODWULITU NA STOPIEŃ USIECIOWANIA ELASTOMERÓW URETANOWYCH

Ilość katalizatora $\frac{[\text{LiBuLi}]}{[\text{NCO}]} \times 10^{-6}$	Rodzaj rozpuszczalnika									
	Benzen		Toluen		Czterowodorofuran		Sulfot enek metylu		Alkohol propylowy	
	$\nu \times 10^{-5}$ mol/cm ³	$\bar{M}_c$ g/mol	$\nu \times 10^{-5}$ mol/cm ³	$\bar{M}_c$ g/mol	$\nu \times 10^{-5}$ mol/cm ³	$\bar{M}_c$ g/mol	$\nu \times 10^{-5}$ mol/cm ³	$\bar{M}_c$ g/mol	$\nu \times 10^{-5}$ mol/cm ³	$\bar{M}_c$ g/mol
0,796	27,8	3965	31,2	3531	11,0	10020	21,1	5199	6,8	16210
3,56	—	—	32,7	3373	12,5	8818	19,3	5711	6,8	16210
5,36	32,7	3370	33,2	3319	14,0	7873	24,4	4517	9,7	11360
7,15	40,9	2690	38,9	2833	15,3	7204	32,0	3444	10,2	10806
8,89	42,7	2580	—	—	17,0	6484	32,8	3360	10,2	10806
11,45	45,2	2440	41,2	2675	22,1	4987	33,7	3270	12,1	9109
17,55	50,7	2170	49,2	2240	22,8	4834	33,0	3340	19,3	5711
26,80	54,2	2030	50,1	2199	23,3	4730	35,2	3131	21,3	5175
35,50	57,4	1920	51,3	2148	29,9	3686	41,3	2669	23,4	4710
44,40	62,4	1768	51,5	2140	41,2	2675	59,3	1858	28,5	3867

ν — efektywna gęstość usieciowania

$\bar{M}_c$ — masa cząsteczkowa odcinków między węzłami sieci

Wyniki pomiarów stopnia usieciowania

Zestawione w tabeli 4 gęstości usieciowania i długości odcinków łańcuchów pomiędzy węzłami sieci PUR wskazują, że 1,4-butylenodwulit wpływa na strukturę sieci przestrzennej tworzących się produktów. Powiększenie ilości wymienionego katalizatora w badanym zakresie powoduje wzrost stopnia usieciowania elastomerów uretanowych i tym samym skrócenie długości łańcuchów pomiędzy węzłami sieci. Prawidłowość ta występuje niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika.

Zbadane zależności wykazują wysokie stopnie pewności, gdyż dla ich ustalenia celowo wzięto pod uwagę wiele rozpuszczalników cechujących się różnymi stałymi dielektrycznymi.

Podobne zależności wzrostu gęstości usieciowania i skrócenia łańcuchów pomiędzy węzłami sieci uzyskano również powiększając dodatek n-butyloolitu (tabela 5).

Tabela 5. WPŁYW N-BUTYLOLITU NA STOPIEŃ USIECIOWANIA ELASTOMERÓW URETANOWYCH

Ilość katalizatora [BuLi] [NCO] × × 10 ⁻³	Rodzaj rozpuszczalnika					
	Benzen		Toluen		Alkohol propylowy	
	ν × 10 ⁻⁵ mol/cm ³	M _C g/mol	ν × 10 ⁻⁵ mol/cm ³	M _C g/mol	ν × 10 ⁻⁵ mol/cm ³	M _C g/mol
1,02	18	5967	13	7889	9,29	11039
2,05	16	6409	17	6032	—	—
4,09	25	4102	22	4661	24,8	4128
6,14	19	5397	24	4273	30,7	3411
8,18	27	3798	36	2848	37,7	2719
10,23	39	2629	49	2093	39,9	2573
15,34	72	1424	52	1972	—	—
20,46	82	1250	70	1465	—	—
30,68	—	—	81	1266	49	2092

ν — efektywna gęstość usieciowania

Rezultaty pomiarów stopnia usieciowania w świetle przedstawionych uprzednio reakcji pozostają uzasadnione. Zachodzące w badanych układach reakcje polimerizacji i cyklopolimerizacji wolnych grup izocyjanianowych wyścięgowego prepolimeru oraz tworzenie się sieciujących wiązań allofaniowych będą prowadzić do różnej struktury sieci przestrzennej i tym samym do zmian gęstości usieciowania elastomerów. Wynika to stąd, że każda z wymienionych reakcji w czasie przemiany wyjściowego prepolimeru w stałe elastomery uretanowe prowadzi do różnej struktury sieci przestrzennej i tym samym różnej gęstości usieciowania produktów.

Polimerizacja wolnych grup izocyjanianowych powoduje tworzenie się krótkich wiązań sieciujących typu N-podstawionego amidu. Powstające z udziałem tej reakcji elastomery uretanowe będą charakteryzować się dużą gęstością usieciowania.

Cyklopolimerizacja wolnych grup izocyjanianowych prowadząca do powstawania pierścieni uretidionowych i izocyjanurowych będzie z kolei powodować powstawanie luźniejszej struktury sieci przestrzennej. Otrzymywane z udziałem tej reakcji elastomery uretanowe będą mieć mniejszą gęstość usieciowania.

Obserwowane zmiany gęstości usieciowania wyraźnie dowodzą, że stężenie katalizatorów wywiera istotny wpływ na przebieg reakcji podczas przemiany badanego prepolimeru. Przy małym stężeniu katalizatorów powstają głównie stosunkowo długie sieciujące wiązania allofaniowe oraz pierścienie uretidionowe. Nadaje to elastomerom dość roz-

luźnioną strukturę, a więc porównawczo biorąc mniejszą gęstość usieciowania.

Wyniki pomiarów w podczerwieni dowodzą wprawdzie, że przy małym stężeniu związków litoorganicznych zachodzi również reakcja tworzenia się pierścieni izocyjanurowych i krótkich wiązań sieciujących typu N-podstawionego amidu, ale udział tych reakcji — jak wynika z pomiarów stopnia usieciowania — jest niewielki.

W miarę wzrostu stężenia n-butyloolitu i 1,4-butylenodwulitu coraz bardziej przeważa polimerizacja wolnych grup izocyjanianowych, prowadząca do tworzenia się krótkich sieciujących wiązań N-podstawionego amidu, oraz cyklopolimerizacja, powodująca powstawanie pierścieni izocyjanurowych.

Wzrastający wraz z powiększeniem stężenia związków litoorganicznych udział wymienionych reakcji w przemianie badanego prepolimeru, prowadzących do bardziej zwartej struktury sieci przestrzennej, powoduje wzrost stopnia usieciowania elastomerów.

Znaczy to zarazem, że wzrost stężenia związków litoorganicznych zmniejsza udział reakcji tworzenia się sieciujących wiązań allofaniowych i pierścieni uretidionowych w przemianie badanego prepolimeru.

Podsumowując nasze badania należy stwierdzić, że przemiana prepolimeru uretanowego z wolnymi grupami izocyjanianowymi pod wpływem n-butyloolitu i 1,4-butylenodwulitu ma bardzo złożony charakter. Struktura sieci przestrzennej powstała w wyniku konkurencyjnych reakcji ma również bardzo złożoną budowę.

Zmieniając ilość katalizatora możemy wpływać na strukturę elastomerów i tym samym ich własności. Złożoność struktury sieci przestrzennej PUR pogłębia jeszcze fakt występowania wiązań II rzędu.

Za występowaniem wiązań wodorowych oraz silnych oddziaływań typu Van der Waalsa świadczą mniejsze gęstości usieciowania oznaczone w rozpuszczalnikach polarnych (tabela 4, 5).

LITERATURA

1. Wright P., Cumming A.P.C.: „Solid Polyurethane Elastomers”. MacLaren a. Sons, London (1968).
2. Saunders H., Frisch K.C.: „Polyurethane Chemistry a. Technology”. Part. II. Interscience Publishers, New York (1963).
3. Balas A., Hera M., praca nie publikowana (1970).
4. Balas A., Lisowska R.: pat. PRL N 13 618.
5. Balas A., Lisowska R.: Materiały ze Zjazdu Naukowego PTCh, Warszawa (1976).
6. Shashana V.E.: J. Am. Chem. Soc. (1959), 81, 3156.
7. Togier R.P., Sarynina L.J., Entjelis S.G.: Usp. Chim. (1972), 61, 9.
8. Roth H.: Mikrochim. Acta (1958), 6, 766.
9. Gilman H., Cartledge U.F.: J. Organomet. Chem. (1968), 15, 1.
10. Pat. USA 3 278 617 (1968).
11. Flory P.J., Rehner J.: J. Chem. Phys. (1943), 11, 512.
12. Sergiejewa L.M., Lipatow J.S., Binkiewicz N.J.: Wysokomol. Sojed. (1967), A 12, 2672.
13. Conway B.E., Toug S.C.J.: J. Polym. Sci. (1960), 46, 113.
14. Cuff E.F., Gladding E.K., Pariser R.: J. Polym. Sci. (1960), 45, 341.
15. Infrared Structural Correlation. Vol. 5 Heyden Son Ltd. London (1963).
16. Lipatow Ju., Kjerca Ju., Siergiejewa L.: „Struktura i swojstwa poliuretanow”. Naukowa Dumka, Kijew 1970.

Otrzymano 6 XII 1980 r.

BIEŻĄCA INFORMACJA CHEMICZNA BICH

w dwóch seriach:

1. Tworzywa sztuczne i Kauczuki syntetyczne
 2. Przetwórstwo tworzyw sztucznych
- referuje artykuły z dziedziny tworzyw sztucznych na podstawie 73 czasopism zagranicznych i 8 polskich. Roczna prenumerata zł 4200,— za jedną serię.

Zamówienia należy kierować pod adresem: Instytut Chemii Przemysłowej, Branżowy Ośrodek Informacji Naukowej, Technicznej i Ekonomicznej Tworzyw Sztucznych, 01-793 Warszawa, ul. J. Rydygiera 8, dokonując wpłaty na konto Instytutu Chemii Przemysłowej nr 1108-84 w NBP X O/M Warszawa.

Roczniki z lat do 1981 r. w cenie zł 600,— za jedną serię są jeszcze do nabycia w Redakcji biuletynu BICH.