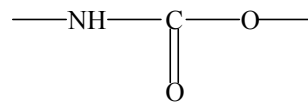


# *Pianki Poliuretanowe*

**P. Parzuchowski, A. Szymańska**

Poliuretany są grupą polimerów o wszechstronnych właściwościach i najszerszym wachlarzu zastosowań przemysłowych. Podstawowym surowcem do syntezy poliuretanów są izocyjaniany, otrzymane po raz pierwszy w 1849 r przez Wurtza. Reakcje izocyjanianów ze związkami zawierającymi aktywne atomy wodoru (zwłaszcza oligomerami) prowadzące do syntezy polimerów, wykorzystał w 1937r Bayer, który ze współpracownikami stworzył podstawy chemii i technologii poliuretanów. Pierwsze poliuretanowe tworzywa piankowe otrzymał Bayer w 1947r. Poliuretany są stosowane prawie we wszystkich dziedzinach życia i gospodarki. Ogólnie przyjęta nazwa poliuretany jest w rzeczywistości skrótem myślowym i może być myląca, gdyż nie są to polimery powstałe przez polimeryzację monomerów uretanowych. Zależnie od składu surowców i warunków reakcji w skład polimeru mogą wchodzić grupy eterowe, estrowe, uretanowe, mocznikowe, allofanianowe i inne.

Poliuretany są to liniowe lub usieciowane polimery zawierające w łańcuchu głównym grupy uretanowe o następującej strukturze:



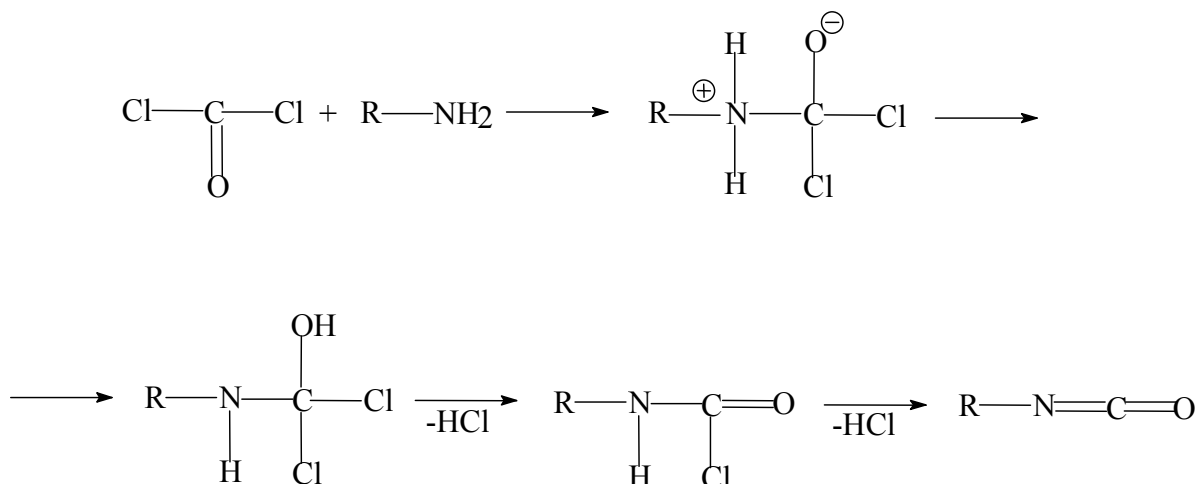
Poliuretany wytwarza się i stosuje zarówno jako termoplasty jak i tworzywa reaktywne poliaddycyjne i polikondensacyjne chemo- i termoutwardzalne. Przetwarzane są zarówno klasycznymi metodami jak i energooszczędną metodą wtrysku reaktywnego.

Poliuretany otrzymuje się przez poliaddycję di- lub triizocyjanianów ze związkami zawierającymi wolne grupy wodorotlenowe typu polioli (poliestry lub polietyry).

## Izocyjaniany

Przemysłowe metody otrzymywania izocyjanianów

Najbardziej rozpowszechniona metoda fosgenowania pierwszorzędowych aromatycznych lub alifatycznych amin oparta jest na następującym mechanizmie:



Ze względu na wielką toksyczność fosgenu, metoda ta jest zastępowana nowymi, bardziej ekonomicznymi i bezpiecznymi metodami:

Należą do nich syntezy oparte na:

- 1) addycji kwasu izocyjanowego do alkenu
- 2) karbonylowaniu nitrozwiązków
- 3) dehydrogenacji N-alkilenoformamidów
- 4) reakcji amin z cyklicznymi węglanami

### **UWAGA**

**Podczas pracy z izocyjanianami należy zachować wszelkie środki ostrożności, gdyż substancje te są toksyczne i wiążą się ze związkami wchodzącymi w skład organizmów żywych takimi jak woda, białko, kwasy itp. Najczęściej do organizmu przedostają się drogami oddechowymi i dlatego najbardziej niebezpieczne są wieloizocyjaniany małowczątkowe jak np. diizocyjanian tolilenu. Pary izocyjanianów są silnie toksyczne, działają drażniąco na skórę, błony śluzowe oczu i gardła. Mogą wywoływać alergię, przejawiającą się kaszlem, dusznościami, astmą lub egzemą.**

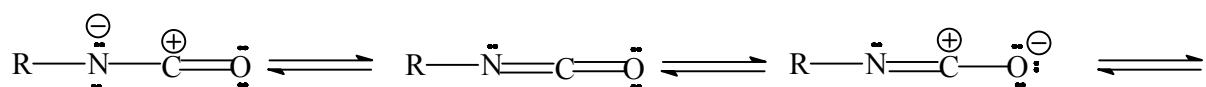
Prace z izocyjanianami należy prowadzić pod sprawnie działającym wyciągiem. W razie rozlania, izocyjaniany usuwa się za pomocą wodnych roztworów amoniaku.

**Do ćwiczenia dopuszczone zostaną wyłącznie osoby posiadające fartuch, okulary ochronne i rękawiczki !!!**

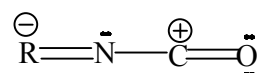
## Charakterystyka grupy izocyjanianowej

Izocyjaniany organiczne należą do grupy najbardziej reaktywnych połączeń. Reaktywność ta wynika z faktu, że grupy izocyjanianowe zawierają skumulowane wiązania podwójne  $-N=C=O$ .

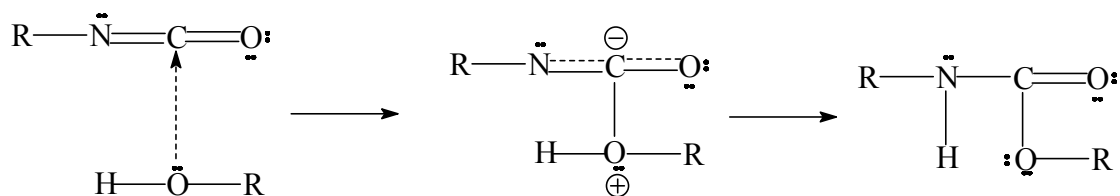
Struktura elektronowa grupy izocyjanianowej wskazuje na możliwość tworzenia przez nią różnych stanów rezonansowych, które przedstawia się za pomocą czterech następujących granicznych struktur mezomerycznych:



oraz gdy R oznacza grupę arylową



Stąd możliwość reakcji grupy izocyjanianowej z grupami będącymi donorami i akceptorami elektronów. Donory elektronów atakują atom węgla grupy karbonylowej, akceptory atakują atom tlenu lub azotu. Prawdopodobny mechanizm reakcji można przedstawić na przykładzie reakcji izocyjanianu z alkoholem według schematu:

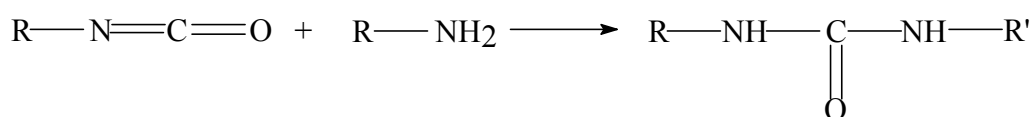


Na podstawie przedstawionych struktur rezonansowych grupy izocyjanianowej można zaproponować dwa główne typy reakcji izocyjanianów:

- 1) z rozerwaniem wiązania podwójnego i polimeryzacją
- 2) z addycją protonu do atomu azotu i przyłączenia się reszty cząsteczki do atomu węgla.

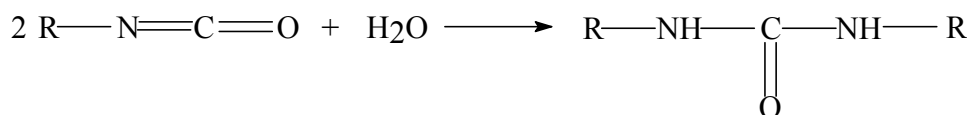
Oprócz reakcji z alkoholami grupy izocyjanianowe reagują:

z aminami



mocznik podstawiony

z wodą



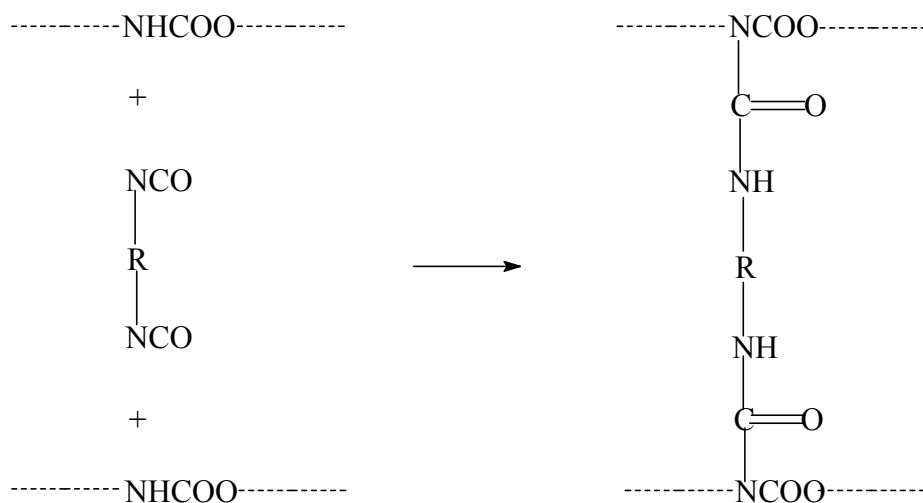
mocznik

z kwasem karboksylowym



amid kwasowy

Sieciowanie łańcuchów zachodzi przez reakcję wiązań uretanowych z diizocyjanianami wg. schematu;

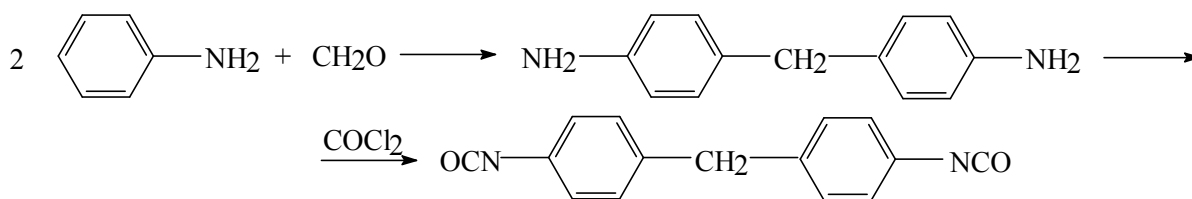


### Izocyjaniany stosowane do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych

Sztywne pianki poliuretanowe otrzymuje się z diizocyjanianu toluilenu (TDI) lub diizocyjanianu difenylometanu (MDI).

Diizocyjanian toluilenu otrzymuje się w postaci ciekłej mieszaniny izomerów 2,4 i 2,6 diizocyjanianu toluilenu o procentowym składzie zależnym od drogi ich otrzymywania. Podstawową metodą jego produkcji jest fosgenowanie mieszaniny toluilenodiamin.

Diizocyjanian 4,4-difenylometanu otrzymuje się w reakcji aniliny z formaldehydem, a następnie przez fosgenowanie powstałego 4,4-diaminofenylometanu według schematu:



Czysty MDI jest ciałem stałym w temperaturze pokojowej (t.top. 37-40,4°C). W handlu znajduje się również MDI modyfikowany wiązaniami karbodiimidowymi, ciekły w temperaturze pokojowej.

Rodzaj izocyjanianów wpływa na własności pianki. Obecność pierścieni aromatycznych w strukturze izocyjanianów wpływa na usztywnienie pianek zwiększając ich wytrzymałość i odporność mechaniczną.

## **Poliiole**

Podstawowymi surowcami w syntezie poliuretanów obok izocyjanianów są związki polihydroksylowe zwane poliolami. Poliiole stanowią około 2/3 składu poliuretanów. Są substancjami o długich elastycznych łańcuchach, o ciężarze cząsteczkowym od 500 do 9000 j.m.a. zakończone co najmniej dwiema grupami hydroksylowymi. Związki te nadają poliuretanom elastyczność i miękkość oraz odporność na niskie temperatury, są zwykle najtańszymi składnikami poliuretanów.

Ze względu na budowę chemiczną poliiole można podzielić na dwie grupy:

- polieterole
- poliestrole

## **Polieterole**

Polieterole otrzymuje się przez działanie na związki zawierające aktywny atom wodoru (polialkohole, wieloaminy i inne) tlenkami alkilenowymi np. tlenkiem etylenu, propylenu, epichlorowcohydrynami, tetrahydrofuranem lub mieszaniną tych związków. Jako związki z czynnym atomem wodoru mogą być stosowane: glikole, pentaerytryt, sorbit, sacharoza, fenole, aminy i inne.

Polieterole stosowane w technologii to przeważnie politlenki propylenu lub kopolimery tlenku propylenu, i etylenu z glikolami lub poliolami.



zawierającymi grupy wodorotlenowe są przeważnie etano-, propano-, butano-, heksano- i heptanodiole, pentano-, i heksanotriole, gliceryna, pentaerytryt, tlenki alkilenowe i epichlorohydryna.

Poliestrole można otrzymać jedną z następujących metod:

1. W wyniku estryfikacji kwasów wielokarboksylowych alkoholami dwu- lub wielofunkcyjnymi
2. Na drodze przeestryfikowania estrów kwasów wielokarboksylowych za pomocą polioli
3. W wyniku polikondensacji kwasów wielokarboksylowych z glikolami
4. Na drodze polimeryzacji laktonów
5. W wyniku kopolimeryzacji tlenków alkilenowych z bezwodnikami kwasów dikarboksylowych

### **Katalizatory**

Największe zastosowanie przy produkcji poliuretanów znalazły katalizatory aminowe głównie aminy III-rz. np. trietyloamina, trietylenodwuamina, N-metylomorfolina. Katalizatory powyższe dodane w ilości 0,1-2% powodują znaczne przyspieszenie reakcji z izocyjanianami. Działanie katalizatorów aminowych polega na regulowaniu przebiegu reakcji spieniania i sieciowania. Drugą grupę katalizatorów stanowią związki cyny, kobaltu, ołowiu, miedzi np. naftenian miedziowy, naftenian kobaltowy, kaprylan cynowy. Związki powyższe katalizują reakcje polimeryzacji. Równocześnie operowanie obydwoma typami katalizatorów wpływa na osiągnięcie niezbędnej równowagi pomiędzy szybkością wzrostu polimeru a stopniem spieniania.

Porównanie aktywności katalitycznej niektórych związków przyspieszających reakcję izocyjanianów z alkoholami podano w tabeli II-7.

**Tabela II-7.** Aktywności niektórych katalizatorów w reakcji izocyjanianów z alkoholami

| Katalizator            | Stężenie [% mol] | Względna szybkość reakcji w przeliczeniu na 1% mol katalizatora |
|------------------------|------------------|---|
| Bez kat.               | -                | 1   |
| Trietyloamina          | 1,0              | 11  |
| Naftenian kobaltowy    | 0,93             | 23  |
| Chlorek cynawy         | 0,70             | 68  |
| Tetrabutylamina        | 1,01             | 82  |
| Chlorek cynowy         | 0,30             | 99  |
| Octan tributylowy      | 0,10             | 500   |
| Trichlorobutylamina    | 0,20             | 830   |
| Dilaurynian dibutylowy | 0,0094           | 37000   |

### Środki spieniające

Środkami spieniającymi w poliuretanach jest woda lub niskowrzące, obojętne rozpuszczalniki zwykle chlorowcopochodne. Woda reaguje z grupami izocyjanianowymi wydzielając  $\text{CO}_2$ , zaś niskowrzące rozpuszczalniki odparowują podczas egzotermicznej reakcji powstawania poliuretanów tworząc pory. Rozpuszczalnikiem najczęściej stosowanym do spieniania poliuretanów jest monofluorotrichlorometan  $\text{CFCl}_3$  (freon) ciecz o temperaturze wrzenia 296,8K (23,8°C). Rozpuszcza się on dobrze w mieszaninie reakcyjnej monomerów natomiast nie rozpuszcza się w poliuretanie. Podczas spieniania freon częściowo odparowuje a częściowo jest zamykany w porach poliuretanu. Ze względów ekonomicznych i ekologicznych fluorochlorometany próbuje się zastępować przez chlorek metylenu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o temperaturze wrzenia 314 K (37°C) lub inne lotne związki nie zawierające fluoru. W niniejszym ćwiczeniu rolę środka spieniającego będzie pełnił dwutlenek węgla, wydzielający się w wyniku hydrolizy ugrupowań izocyjanianowych.



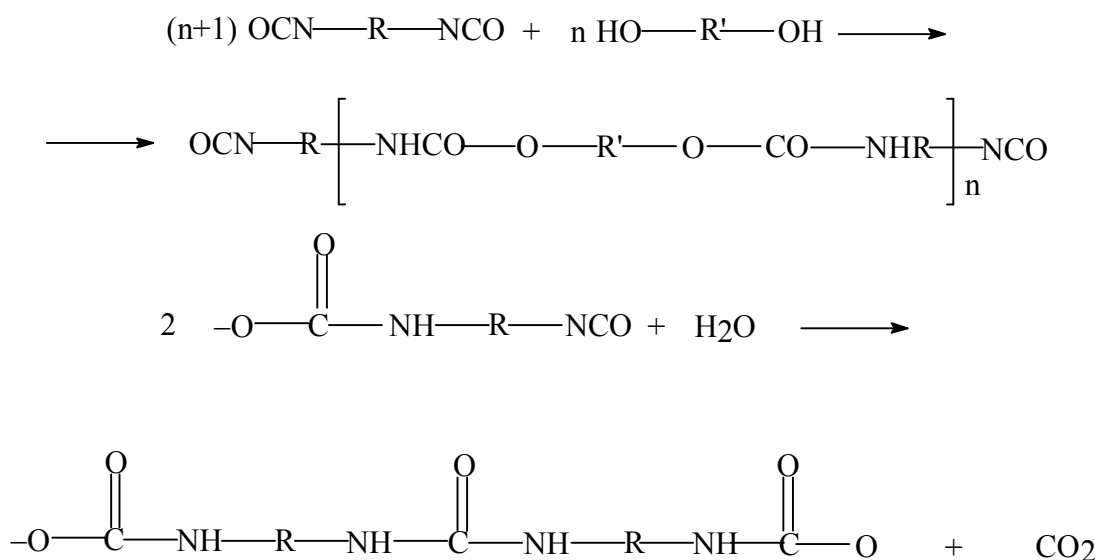
## Zastosowanie poliuretanów

### Pianki

Podstawowym surowcem do produkcji pianek poliuretanowych są poliole, poliestry lub polietery, zawierające w cząsteczce dwie lub więcej grup wodorotlenowych. Często stosowany jest również olej rycynowy i jego pochodne. Do produkcji pianek elastycznych stosuje się mieszaniny poliole zawierające więcej składników dwufunkcyjnych, a do produkcji pianek sztywnych stosuje się większe dodatki poliole trój- lub więcej funkcyjnych. Od charakteru i funkcyjności poliolu zależą przede wszystkim właściwości pianki, takie jak wytrzymałość i odporność chemiczna.

Pianki poliuretanowe otrzymuje się metodą prepolimerową lub jednoetapową. Metoda prepolimerowa polega na prowadzeniu procesu w dwu etapach. W pierwszym poliol reaguje wstępnie z umiarkowanym nadmiarem diizocyjanianu w stosunku do grup wodorotlenowych poliolu. Izocyjanian przyłącza się do grup końcowych poliolu z utworzeniem produktu zawierającego wolne grupy izocyjanianowe. Powstały prepolimer w drugim etapie poddaje się spienianiu mieszając z wodą i ewentualnymi aktywatorami. Woda reaguje z grupą izocyjanianową z wydzieleniem dwutlenku węgla, który jest czynnikiem spieniającym oraz z utworzeniem grupy aminowej, zdolnej do dalszej reakcji z grupą izocyjanianową następnego łańcucha. Powstaje wówczas wiązanie mocznikowe.

Schemat zachodzących reakcji:



Metody prepolimerowe stosuje się wtedy kiedy wymagana jest większa lepkość początkowa polimeru.

W metodzie jednoetapowej miesza się wszystkie składniki równocześnie i proces może być prowadzony sposobem periodycznym lub ciągłym.

Elastyczne pianki poliuretanowe mają zastosowanie w przemyśle odzieżowym, tapicerskim, samochodowym i lotniczym, jak również do sporządzania filtrów powietrza, wykładzin, uszczelnień, zabawek i opakowań.

Pianki sztywne wytwarza się podobnie jak elastyczne. Poliestry i polietera stosowane do ich otrzymywania powinny zawierać większą liczbę grup wodorotlenowych niż w przypadku pianek elastycznych. Im pianka zawiera więcej tri- i tetrawodorotlenowych polioli, tym jej struktura jest sztywniejsza i odznacza się większą wytrzymałością.

## **Kauczuki**

Elastomery poliuretanowe są stosowane przede wszystkim w przemyśle gumowym, zastępując w wielu przypadkach kauczuki dienowe.

Elastomery poliuretanowe otrzymuje się podobnie jak inne poliuretany przez reakcję addycji diizocyjanianów z wielkocząsteczkowymi alkoholami lub innymi związkami zawierającymi czynne atomy wodoru. Otrzymywanie elastomerów poliuretanowych prowadzi się tak, aby zapewnić uzyskanie odpowiednio długich i usieciowanych łańcuchów. Surowcami są oligomeryczne poliestry lub polietera zakończone grupami wodorotlenowymi oraz diizocyjaniany. Obecność pierścieni aromatycznych, a także zwiększenie liczby wiązań uretanowych w cząsteczce poliuretanu wpływa na usztywnienie jej łańcucha, a więc zwiększenie wytrzymałości przy równoczesnym zmniejszeniu elastyczności, natomiast obecność wiązania eterowego oraz rozgałęzienie łańcucha zwiększają elastyczność poliuretanu, a zmniejszają jego wytrzymałość.

Produkcja elastomerów poliuretanowych składa się z trzech następujących etapów:

- otrzymywania prepolimeru,
- przedłużenia łańcucha prepolimeru,
- sieciowania.

## Lakiery

Poliuretany znalazły szerokie zastosowanie jako doskonałe powłoki antykorozyjne ochronne do metali, drewna, jako powłoki wodoszczelne do betonu, jako powłoki elastyczne do skóry, gumy i innych tworzyw oraz jako powłoki uszczelniające tkaniny i papier.

W zależności od sposobu sieciowania rozróżnia się dwie zasadnicze metody nakładania powłok:

- 1) dwuskładnikową, która polega na mieszaniu dwu komponentów reagujących ze sobą, przechowywanych osobno i łączonych bezpośrednio przed stosowaniem;
- 2) jednoskładnikową, polegającą na stosowaniu kompozycji, która wytwarza powłokę, polimeryzując pod wpływem pary wodnej lub tlenu z powietrza.

Wadą dotychczas stosowanych powłok poliuretanowych wywodzących się z izocyjanianów aromatycznych było ich żółknięcie w czasie użytkowania. W ostatnich latach wady te wyeliminowano przez zastosowanie alifatycznych di- lub triizocyjanianów. Przykładem takiego związku jest heksametylenodiizocyjanian.

## Kleje

Kleje poliuretanowe można podzielić ogólnie na trzy grupy

- poliizocyjanianowe, zawierające triizocyjaniany, które reagują z wodą zawartą w powietrzu lub z aktywnym ugrupowaniem,
- prepolimerowe jednokomponentowe, do których otrzymywania stosowane są polietera, poliestry, olej rycynowy, glikole i diaminy,
- prepolimerowe dwuskładnikowe złożone z dwóch podstawowych składników: polioli i diizocyjanianów, które w chwili zmieszania reagują ze sobą z równoczesnym usieciowaniem spoiny klejowej.

Kleje poliuretanowe mają zastosowanie do łączenia metali z metalami i tworzywami sztucznymi, do sklejanie gumy z włókninami, tkaninami i metalami, do klejenia drewna, porcelany, skóry oraz do przyklejania pianki poliuretanowej do tkanin, betonu i metali.

## **Włókna**

Obecnie produkuje się dwie grupy włókien poliuretanowych różniących się budową strukturalną i właściwościami fizykomechanicznymi: włókna o krystalicznej budowie liniowej i wysokoelastyczne włókna segmentowe typu Spandex.

Wysokokrystaliczne, włóknotwórcze poliuretany liniowe mają budowę zbliżoną do poliamidów. Zawierają w makrocząsteczce ugrupowania uretanowe  $-NH-CO-O-$  łatwo tworzące wiązania wodorowe, wskutek czego między łańcuchami polimeru występują duże siły wzajemnego oddziaływania. W odróżnieniu od poliamidów zawierających grupę amidową  $-NH-CO-$  w łańcuchu poliuretanów znajduje się jeszcze jeden atom tlenu. Obecność tlenu wpływa na zwiększenie giętkości makrocząsteczki i jej ruchliwości, zwiększa skłonności do krystalizacji, obniża temperaturę mięknienia polimeru i zmniejsza chłonność wilgoci.

Włókna wykonane z krystalicznych poliuretanów liniowych charakteryzują się dużą sztywnością i użytkowane są w postaci żyłki do wyrobu szczotek, a w postaci przędzy jako materiał izolacyjny.

## **Syntetyczna skóra**

Jednym z ważniejszych zastosowań poliuretanów jest produkcja mikroporowatej skóry syntetycznej. Pierwszą technologię wytwarzania tego typu skóry opracowała firma Du Pont (USA) w latach sześćdziesiątych. Nowy materiał o nazwie handlowej Corfam ma ładny wygląd zewnętrzny, bardzo dobrą przepuszczalność powietrza i pary wodnej, podobną do naturalnej skóry strukturę włóknisto-porowatą, bardzo dobrą elastyczność, nieprzemakalność, doskonałe właściwości mechaniczne i odporność na wielokrotne zginanie.

Proces otrzymywania mikroporowatej skóry syntetycznej polega na impregnacji roztworem elastomeru poliuretanowego włókniny z cienkich włókien poliestrowych, poliamidowych lub innych. Otrzymany impregnat zanurza się w wodnej kąpeli koagulacyjnej, w której następuje wmywanie rozpuszczalnika oraz wytrącanie poliuretanu na włókninie. Rozpuszczalnikiem jest najczęściej dimetyloformamid, który dyfundując stopniowo spomiędzy włókniny i warstwy strąconego polimeru tworzy strukturę otwartych mikroporów w zaimpregnowanej włókninie. Surowy produkt, dokładnie odmyty od resztek rozpuszczalnika, suszy się i przecina na warstwy grubości 0,8 - 1,2 mm, które są podłożem skóry syntetycznej. Podłoże to pokrywa się jednomilimetrową warstwą roztworu poliuretanu, a następnie wprowadza się do kąpeli koagulacyjno-myjącej, w której następuje wymycie dimetyloformamidu i utworzenie

mikroporowatej powłoki poliuretanowej. Otrzymaną surową skórę syntetyczną suszy się, a następnie poddaje się ją jeszcze operacjom barwienia i wykańczania w sposób podobny do wykańczania skór naturalnych.

## Wykonanie ćwiczenia

### Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowych

Należy wykonać dwie pianki różniące się zawartością wody oraz porównać ich ciężar właściwy. Ilości reagentów należy obliczyć na 50 g mieszaniny polioli.

Odczynniki:

| Składnik pianki                                | Części wagowe |
|--|---------------|
| Daltolac R200; liczba hydroksylowa 380 mgKOH/g | 70            |
| Daltolac R251; liczba hydroksylowa 250 mgKOH/g | 30            |
| TCPP (antypiren)                               | 15            |
| Struksilon 8002 (stabilizator piany)           | 1,5           |
| DMCHA (katalizator)                            | 1             |
| Woda   | 4 i 6         |
| Suprasec 5005 (polimeryczny MDI)               | wg obliczeń   |

#### *Przygotowanie mieszaniny polioli.*

Do naczynia o odpowiedniej objętości odważa się:

- a) Daltolac R200      70 cz.w.
- b) Daltolac R251      30 cz.w.
- c) Woda                3-6 cz.w.

Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w suszarce, w temperaturze 60°C przez 30 minut, a następnie miesza za pomocą mieszadła przez 10 minut. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, dodaje się do niej kolejne składniki:

- c) TCPP                                15 cz.w.
- d) Struksilon 8002 g) Freon 11      1,5 cz.w.

Całość ponownie miesza się i następnie oblicza średnią liczbę hydroksylową ( $LOH_{\text{sr}}$ ) dla otrzymanej przedmieszki polioliowej wg. wzoru:

$$LOH_{\text{sr}} = LOH_1 * b_1/100 + LH_2 * b_2/100 \dots$$

LOH - liczba hydroksylowa polioliu

b - zawartość poszczególnych polioli w % wagowych

Następnie wyznacza się ilość potrzebnego izocyjanianu (x) według wzoru:

$$x = \left( \frac{a * LOH_{\text{sr}}}{56,1 * 1000} + \frac{y}{R_w} \right) * R_{iz}$$

gdzie: a = ilość składnika a (przedmieszka polioliowa) [g]

$LOH_{\text{sr}}$  = średnia ilość grup OH w przedmieszce [mg KOH/100 g]

y = ilość wody [g]

$R_w$  - równoważnik wagowy wody

$R_{iz}$  - równoważnik wagowy izocyjanianu

$$R_w = 9$$

$$R_{iz \text{ Suprasec5005}} = 135$$

Wyliczona ilość izocyjanianu określa stechiometryczną ilość potrzebną do otrzymania pianki poliuretanowej. W praktyce stosuje się nadmiar izocyjanianu określany indeksem izocyjanianowym, który dla pianki sztywnej wynosi 1,05-1,7. Dlatego wyznaczoną ilość izocyjanianu należy pomnożyć przez odpowiedni współczynnik. **Dla badanego układu należy przyjąć wartość indeksu izocyjanianowego równą 1,1.**

Spienianie pianki przeprowadza się metodą jednoetapową. Do odważonej przedmieszki polioliowej z wodą i katalizatorem dodaje się obliczoną ilość izocyjanianu, miesza się mieszadłem szybkoobrotowym przez 3 sekundy i szybko przelewa do przygotowanej formy. W trakcie spieniania sztywnej pianki poliuretanowej należy zmierzyć czas kolejnych etapów procesu: **Czas startu** - zaczyna się z chwilą zmieszania składników przedmieszki polioliowej z izocyjanianem, a kończy gdy mieszanina zaczyna powiększać swoją objętość. **Czas żelowania** - jest to czas powiększania przez mieszaninę objętości do momentu wyciągania żelowanych włókienek z pianki. **Czas suchego lica** - jest to czas mierzony do momentu, gdy powierzchnia pianki nie klei się przy dotknięciu.

## Otrzymywanie pólelastycznej pianki poliuretanowej

| Składnik pianki                          | Części wagowe |
|--|---------------|
| petol 48; liczba hydroksylowa 48 mgKOH/g | 20            |
| G1000; liczba hydroksylowa 160 mgKOH/g   | 80            |
| TCPP (antypiren)                         | 20            |
| Struksilon 8002 (stabilizator piany)     | 1,8           |
| DMCHA (katalizator)                      | 1,5           |
| Woda                                     | 13            |
| Suprasec 5005 (polimeryczny MDI)         | 110           |

Piankę należy przygotować analogicznie do przepisu podanego dla pianki sztywnej stosując 50g mieszaniny polioli.

### Badanie ciężaru właściwego pianek poliuretanowych

Z pianki poliuretanowej wycina się pięć próbek w kształcie sześciątów o wymiarach 50x50x50. Następnie próbki waży się na wadze analitycznej i dokładnie mierzy za pomocą suwmiarki. Ciężar właściwy wyznacza się ze stosunku masy do objętości próbki.

### Literatura

1. J. Pielichowski, A. Puszyński "Technologia Tworzyw sztucznych" WNT Warszawa 1992
2. Wiesław Olczyk "Poliuretany" WNT Warszawa 1968
3. Z. Wirpsza "Poliuretany" WNT Warszawa 1992
4. R W Dyson "Specjalty Polymers" Blackie USA: Chapman and Hall, New York