

تهیه و شناسایی نوارهای شکسته‌بندی بر پایه پلی‌یورتان

Preparation and Characterization of Polyurethane Orthopaedic Bandages

مهدی باریکانی، پروین شکرالهی

مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۷۴/۹/۲۶، پذیرش: ۷۴/۱۱/۸

چکیده

به منظور غلبه بر پاره‌ای از مشکلات کار با گچ‌های شکسته‌بندی متداول، استفاده از نوارهای پلیمری رواج یافته است. این نوارها در مقایسه با گچ‌های معمول سبک‌ترند و مقاومت مکانیکی قابل قبولی دارند. در این پژوهش، ابتدا یک نمونه نوار وارداتی تجزیه و شناسایی شد. نتایج حاصل نشان داد که نوار شامل بستر الیاف با پوشش نازکی از پیش‌پلیمر پلی‌یورتان است و این پیش‌پلیمر از دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات و مخلوطی از پلی‌اولهای اتری تشکیل شده است. در مرحله بعد، پیش‌پلیمرهایی از پلی‌یورتان تهیه شد و زمانهای نگهداری و پخت آنها با استفاده از پایدارکننده و کاتالیزور مناسب پیمایش گردید. وزن مولکولی و ساختار پیش‌پلیمر با استفاده از روشهای کروماتوگرافی ژل تراوایی و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه مورد مطالعه قرار گرفت. با پوشش دهی یک لایه نازک از پیش‌پلیمر روی بستر بستی از پارچه، نوارهای آزمایشی تهیه شد. آن‌گاه، به کمک روش گرماسنجی پویایی تفاضلی - تجزیه گرماورزی رفتار گرمایی نوار مطالعه شد و با استفاده از روشهای متداول خواص مکانیکی، استحکام کششی و کششی، چسبندگی دو لایه و درصد ازدیاد طول معین گردید.

واژه‌های کلیدی: نوار شکسته‌بندی، پیش‌پلیمر ایزوسیانات، پوشش نم‌بختی، پلی‌یورتان، الیاف شیشه

key Words: orthopaedic bandage, NCO prepolymer, moisture-cure coating, polyurethane, glass fiber

مقدمه

استفاده از نوارهای گچی برای بی‌حرکت‌سازی استخوانهای آسیب دیده بدن به منظور فراهم آوردن امکان ترمیم آنها از دیرباز مرسوم بوده است. از اواخر دهه ۱۹۷۰ به دلیل برخی مشکلات کار با این نوارها مانند سنگینی، عدم مقاومت در برابر آب، شفاف نبودن در مقابل برنوائیکس در رادیولوژی و ایجاد احتلال در تنفس پوست جسنجو برای پانتن جایگزین پلیمری مناسب آغاز شد. پلیمرهایی که برای این جایگزینی در نظر گرفته شدند عبارتند از: پلی‌متیل متاکریلات [۱] و پلی‌یورتان که به دو شکل اسفنج سخت و پوششهای الاستومری روی بستی از الیاف شیشه کشیده می‌شود.

در سالهای ۱۹۸۶ و ۱۹۸۷ انواع اولیه این نوارها به بازار ارائه شد [۲-۴]. پوشش مورد استفاده در تهیه این نوارها معمولاً رزین پلی‌یورتان بر پایه پلی‌اترپلی‌اول و یک دی‌ایزوسیانات است. این رزین از نوع نم‌بختی است و نوار پوشش یافته با آن قبل از استفاده با آب خیس می‌شود و سپس روی عضو آسیب دیده قرار می‌گیرد. طی زمان کوتاهی پخت رزین انجام می‌شود و نوار حداکثر سختی و استحکام خود را به دست می‌آورد.

واکنش تهیه الاستومرهای پلی‌یورتان از نوع واکنشهای مرحله‌ای است که براساس فعالیت گروه‌های واکنش دهنده انجام می‌شود. فرایند رایج در تهیه یورتانهای نم‌بختی، ساخت پیش‌پلیمر

است. پیش پلیمر مخلوطی است که در آن یکی از اجزای سازنده (پلی اول یا ایزوسیانات) به میزانی بیش از نسبت استوکیومتری وجود دارد. چنانچه نسبت مولی ایزوسیانات به هیدروکسیل از ۳ بزرگتر باشد محصول شبه پلیمر نامیده می شود، زیرا تنها جزئی از ایزوسیانات مصرفی در تهیه پیش پلیمر مصرف شده است [۵].

سیتیک و اکش دی ایزوسیانات با دی اول از درجه دوم است و سرعت آن به نسبت مولی اجزای سازنده بستگی دارد [۶]. بدین ترتیب، تهیه پیش پلیمرهایی با گروه انتهایی مورد نظر و وزن مولکولی دارای توزیع دلخواه میسر می شود. پیش پلیمرهای دارای مقدار اضافی ایزوسیانات پلیمرهای NCO نامیده می شوند که از دیدگاه تکنولوژیکی اهمیت بسیار زیادی دارند. این مواد از واکنش ترکیبات دی یا پلی هیدروکسیل با مقدار اضافی دی یا پلی ایزوسیانات تهیه می شوند و محصول، مخلوط یکخواهی است که مقداری ایزوسیانات اضافی (بین ۳ تا ۳۰ درصد) دارد. با زیاد شدن درصد ایزوسیانات، پایداری پیش پلیمر افزایش می یابد و گرانروی آن در حلال با غلظت مشخص کم می شود.

گرانروی را می توان با تغییر نوع ترکیبات هیدروژن دهنده مصرفی در فرمولبندی کنترل کرد [۷]. شیمی یورتانهای نیم پختی شامل واکنش دی ایزوسیانات با ترکیبات هیدروژن دهنده تا حدی است که مقداری ایزوسیانات اضافی برای واکنش با رطوبت اتمسفر باقی بماند. این گروههای ایزوسیانات اضافی با رطوبت موجود واکنش داده و گروههای اوره و یوره یک و دو استخلافی تشکیل می دهند [۸].

مهمترین مزیت استفاده از رزینهای نیم پختی یک جزئی بودن آنهاست. در مصرف این مواد نیازی به اختلاط، اندازه گیری، توزین یا افزودن اجزای اضافی نیازی نیست.

زمان پخت یورتانهای نیم پختی به رطوبت نسبی محیط وابسته است. بهترین رطوبت محیط برای پخت رزین ۴۰ تا ۷۵ درصد است. در کمتر از این مقدار سرعت پخت کم است و در بیشتر از آن، سطح پوشش حباب دار می شود.

رزین مورد استفاده در تهیه این نوارها باید دارای خواص مورد نظر باشد. از جمله این خواص می توان به زمانهای نگهداری، کاری، پخت و ژل شدن و استحکامهای کششی و خمشی اشاره کرد. برای بهینه سازی هر یک از خواص یاد شده باید نوع مواد اولیه و مقدار آنها را در فرمولبندی به دقت انتخاب کرد.

پارچه ای که به عنوان بستر برای تهیه نوار بکار گرفته می شود، باید ضمن داشتن استحکام مکانیکی قابل قبول دارای بافت مناسب باشد تا هم پوشش دهی روی آن به خوبی صورت گیرد و هم پس از سخت شدن نوار به پوست اجازه تعریق و تنفس دهد.

در این مقاله، نتایج شناسایی و ساخت رزین پلی یورتان مناسب

برای پوشش دهی پارچه های خاص به منظور تهیه نوارهای پلیمری گزارش می شود.

تجربی

مواد

چون پلی اولهای اتری در مقایسه با پلی اولهای استری در برابر آبکافت مقاومت بیشتری دارند، در ساخت رزین از پلی اولهای اتری استفاده شد. پلی اتیلن گلیکول (PEG) با وزنهای مولکولی ۴۰۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و گلیسرین از شرکت مرک و پلی تراهیدروفوران (THF) با وزن مولکولی ۱۰۰۰ و روغن کرچک به ترتیب از شرکتهای BASF آلد ریچ تهیه شدند. آب گلیسرین مصرفی کمتر از ۱ درصد بود که دمای ۷۰°C در آن خلاء گرفته شد. برای افزایش مقاومت مکانیک محصول، رزین ایزوسیانات نوع دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) ساخت شرکت مرک مصرف شد. پایدار کننده مورد استفاده از نوع انیدریداسیدهای آلی و کاتالیزورها نیز پتاسیم کربنات، فریک استیل استونات و تری اتیل آمین بودند که همگی از شرکت مرک تهیه شدند. توجه به وجود گروههای هیدروکسیل در پلی اولها، این مواد پسند نمی گیرند. همچنین سایر مواد مصرفی نیز تا حدودی آب جذب می کنند آب موجود در مواد اولیه با ایزوسیانات وارد واکنش شده و ضمن انجا واکنشهای ناخواسته موجب تولید حباب در رزین و پخت زودرس آن می شود. بنابراین، پیش از شروع هر آزمایش مواد اولیه در آن خلاء آزادی شدند [۹]. دمای آن با توجه به شرایط ساختاری هر ماده انتخاب شد. حلال با استفاده از الکک مولکولی و به مدت ۴۸ ساعت آزادی شد.

دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده برای شناسایی نمونه شاهد و تعیین خواص رزین و نوار تهیه شده عبارتند از: دستگاه اندازه گیری کشش اینسترو مدل ۶۰۲۵، گرماسنج پوششی تفاضلی - تجزیه گرماورزی (DSC-TG) پلیمر لاب مدل STA-۶۲۵، کروماتوگراف ژل تراوای (GPC) میلی پور مدل واترز C-۱۵۰، طیف سنج زیر قرمز فیلیس مدل ۹۷۱۲ PU طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه مدل بروکر IFS-۴۸ میکروسکوپ الکترون پوششی (SEM) کمبریج مدل S ۳۶۰

روشها

شناسایی نمونه شاهد

در نخستین مرحله این پژوهش نمونه شاهد تجزیه شد تا اجزای آن

شناسایی شود. بدین ترتیب که درصد باقیمانده مواد معدنی نمونه‌ای از نوار سخت شده معین و با استفاده از روشهای طیف‌سنجی زیر قرمز، تجزیه پرتو ایکس و میکروسکوپی شناسایی شد. مقداری از نوار سخت شده پیرولیز و pH بخارات حاصل معین گردید و طیف زیر قرمز محصول بدست آمد.

طیف زیر قرمز یک نمونه از رزین قبل از پخت برداشت شد. همچنین نوع ایزوسیانات مصرفی، رفتار گرمایی نوار، انحلال پذیری رزین و مقدار ایزوسیانات اضافی آن معین گردید.

تهیه نمونه

بر اساس مطالعات نظری و نتایج حاصل از تجزیه نوار شاهد، نخستین نمونه تهیه و نسبت مولی ایزوسیانات به هیدروکسیل در فرمولبندی مطابق با نتیجه تجزیه انتخاب شد. نوع ایزوسیانات در اغلب آزمونها یکسان بود. در مورد پلی‌اول، ابتدا به طور جداگانه از پلی‌اولهای با وزن مولکولی کم، متوسط یا زیاد در فرمولبندیها استفاده شد و سپس مخلوطهایی از دو یا چند پلی‌اول با عاملیت یکسان یا متفاوت تهیه گردید. برای هر فرمولبندی افزودنیهای لازم، که مهم‌ترین آنها کاتالیزور و پایدار کننده‌اند، در نظر گرفته شد.

در آزمایشهای انجام شده، ابتدا مخلوط پلی‌اولها همراه با پایدار کننده و نیمی از حلال وارد راکتور شد و ضمن اختلاط مکانیکی بسبب واکنش، دما تا $45 \pm 5^\circ C$ افزایش یافت. آن‌گاه، مخلوط برای پک‌واخت شدن در همین شرایط به مدت ۱ ساعت باقی ماند و مخلوط ایزوسیانات و بقیه حلال بتدریج طی ۲۰ تا ۳۰ دقیقه، درحالی که مخلوط بهم می‌خورد، به آن اضافه شد. طی این مدت گاز نیتروژن خشک در راکتور جریان داشت و دمای این ناحیه ثابت نگه داشته شد.

تعیین پایان واکنش

برای تعیین زمان پایان واکنش از کاهش ارتفاع نوار جذبی گروه هیدروکسیل نسبت به نوار جذبی گروه CH در 2890 cm^{-1} در ناحیه زیر قرمز استفاده شد. برای این منظور در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه از هنگامی که یک 3380 cm^{-1} در حداقل خود ثابت ماند واکنش کامل شده است که برای اغلب آزمونها این زمان حدود ۱ ساعت بود.

تعیین خواص محصول

پس از تهیه پیش پلیمر، طیفهای FTIR محصول بلافاصله پس از تهیه و ۴ ساعت پس از مرطوب شدن آن برداشت شد. در مرحله بعد زمانهای پخت، تشکیل یک لایه نازک فیلم در سطح و زل شدن رزین اندازه‌گیری شد که معیاری از زمانهای پخت شدن، کاری و نگهداری نوار است.

برای اندازه‌گیری زمانهای پخت و تشکیل لایه نازک فیلم در سطح، لایه‌ای از رزین به ضخامت ۴ میلی‌متر روی سطح صاف شیشه کشیده شد و مرطوب گردید. زمان مرطوب شدن فیلم تا زمانی که تمام فیلم پخت شود به عنوان زمان پخت اندازه‌گیری شد و زمان تشکیل لایه نازک فیلم در سطح از لحظه مرطوب شدن نمونه تا زمانی در نظر گرفته شد که با کشیدن میله‌ای چوبی روی سطح رزین میله به رزین آغشته نشود. زمان زل شدن پیش پلیمر نیز بدین ترتیب معین شد که مقداری رزین به (ارتفاع ۲cm) به لوله‌های آزمایش با قطر ۱cm انتقال یافت و در دمای $60^\circ C$ قرار گرفت. در فواصل زمانی معین یک میله چوبی در رزین فرو برده شد. وقتی میله چوبی دیگر در رزین فرو نرفت، زمان زل شدن پیش پلیمر در نظر گرفته شد [۱۰].

همچنین پیش پلیمرهای تهیه شده در THF خشک حل و وزن مولکولی آنها با روش GPC اندازه‌گیری شد [۱۱]. رفتار گرمایی پیش پلیمرها نیز در دماهی ۲۰ تا $600^\circ C$ مورد مطالعه قرار گرفت. این بررسی روی فیلم رزین پخت شده به عنوان نمونه انجام شد.

برای پایداری سازی و افزایش زمان نگهداری پیش پلیمرهای تهیه شده سوکسینیک‌انیدرید به فرمولبندیها اضافه شد. برای مطالعه اثر کاتالیزور بر سرعت پخت رزین، تری‌اتیل آمین، فریک استیل استونات و پتاسیم کربنات در مقادیر کم مورد استفاده قرار گرفت.

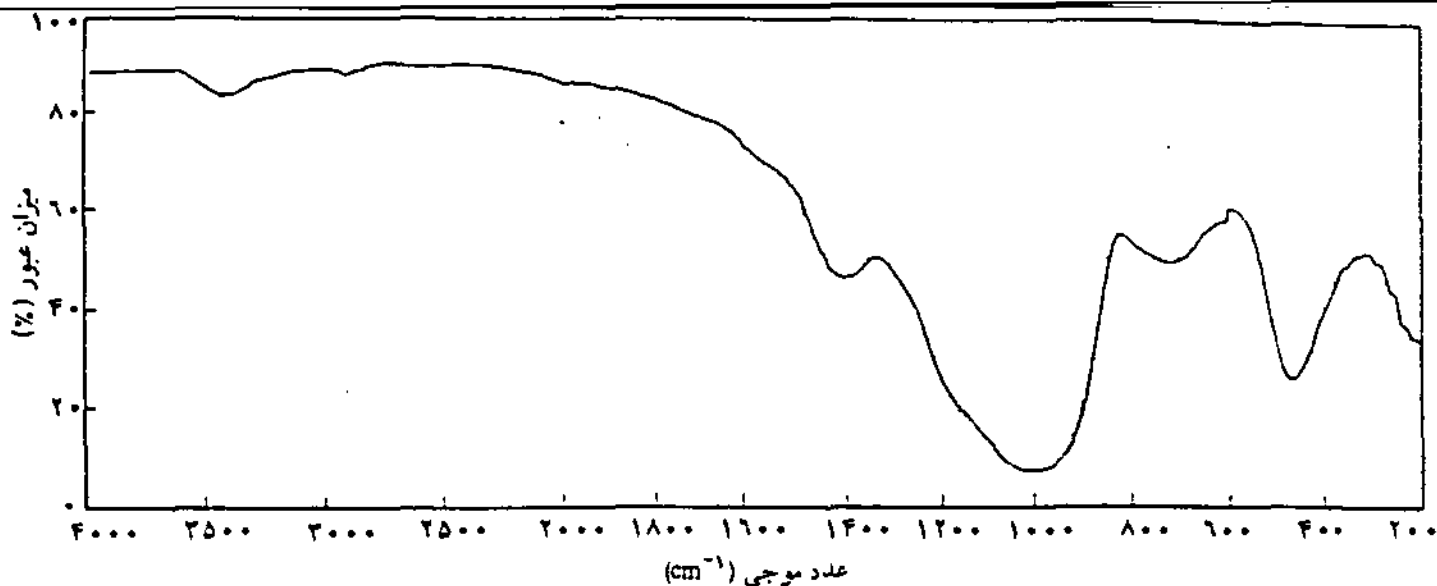
جهت بررسی خواص مکانیکی نوار، پارچه پلی‌استر با رزین پوشش داده شد و اندازه‌گیریها روی آن انجام گرفت. در فرمولبندی رزینهای مورد آزمایش، وزن هم‌ارز PEG ۱۰۰۰ و MDI ثابت و مقادیر PEG ۶۰۰ و روغن کرچک متغیر بود.

نمونه‌سازی برای آزمونهای کشش، خمش و نواربرداری (stripping) مطابق روش استاندارد انجام شد. بدین ترتیب که لایه‌هایی از پارچه با ابعاد استاندارد آماده شد و پس از مرطوب شدن برای آزمون کشش دو لایه [۱۲]، خمش ۶ لایه [۱۳] و نواربرداری دو لایه [۱۴] از آن روی یکدیگر قرار گرفت. برای هر فرمولبندی ۳ نمونه با روش یاد شده تهیه و پس از ۷۲ ساعت آزمایش شد.

نتایج و بحث

نتایج مطالعات طیف‌سنجی زیر قرمز (شکل ۱)، تجزیه انرژی تفکیکی پرتو ایکس (شکل ۲) و میکروسکوپی (شکل ۳) نوار شاهد نشان می‌دهد که بستر مورد استفاده در تهیه آن از جنس الیاف شیشه با بافت باز است.

با توجه به طیفهای زیر قرمز محصول پیرولیز نوار شاهد (شکل ۴) و رزین پخت نشده (شکل ۵) و همچنین گرمانگاشت نوار (شکل ۶) مشخص می‌شود که رزین مصرفی در گروه پلیمرهای پورتانی قرار دارد. پورتان یاد شده بر پایه پلی‌استر و از نوع پلی‌پروپیلن گلیکول



شکل ۱- طیف IR خاکستر باقیمانده از سوزاندن نوار شاهد.

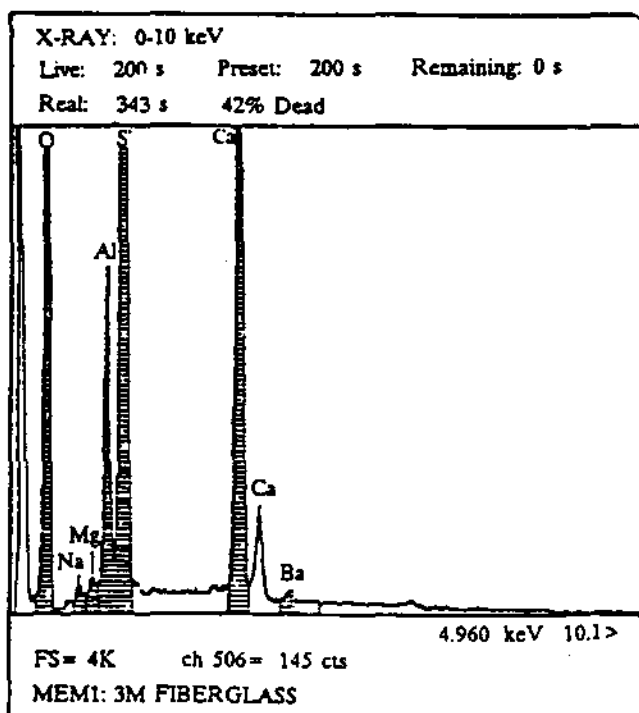
تعداد پیوندهای عرضی در رزین اتفاق می افتد. مقایسه گرمانگاشتهای نوارها بیانگر تخریب نمونه ها در ناحیه دمایی 300°C تا 340°C است. در منحنی TG پیک ناحیه دمایی 404°C تا 450°C به تخریب پارچه پلی استر مربوط است (شکل ۱۰). دمای تخریب پوشش یورتان با افزایش وزن هم ارز پلی اول ۲ عاملی با وزن مولکولی بیشتر در فرمولبندی کاهش می یابد. این پدیده به حساستر بودن

است. نتایج تجزیه نشان می دهد که رزین مقداری ایزوسیانات اضافی دارد و زمان تشکیل یک لایه نازک فیلم روی سطح رزین ۲ دقیقه است.

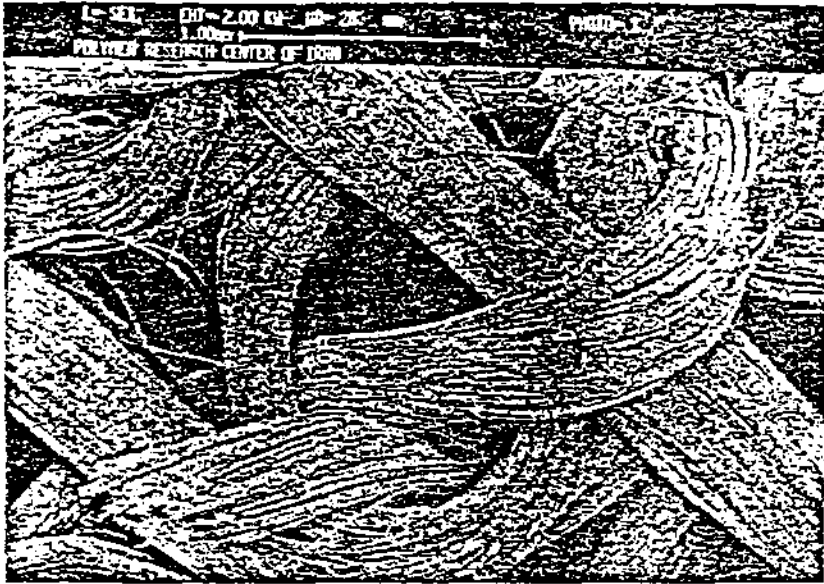
بررسی طیفهای FTIR محصول نشان می دهد که تقریباً یک ساعت پس از آغاز واکنش، شدت پیک مربوط به نوار جذبی گروه هیدروکسیل در ناحیه 3280 cm^{-1} به حداقل مقدار خود می رسد (شکل ۷) و شدت پیک مربوط به نوار جذبی $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ در 2290 cm^{-1} نیز کاهش می یابد. در همین زمان پیکهای مربوط به جذب گروه $\text{C}=\text{O}$ در 1742 ، $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ در 1225 ، $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ در 1118 و $\text{C}=\text{O}$ در 598 cm^{-1} با شدتهای قابل ملاحظه ظاهر می شوند که دلیلی بر تشکیل پیش پلیمر یورتان است. ۵ ساعت پس از مرطوب کردن رزین تشکیل شده پخت آن کامل می شود و با توجه به حذف کامل نوار جذبی ناحیه 2290 cm^{-1} در شکل ۸ مسئله نباید می شود.

اگر از پلی اولهای ۲ عاملی با وزن مولکولی کم در فرمولبندی استفاده شود، زمان پخت کمتر از حالتی است که همین نوع پلی اول با وزنهای مولکولی بیشتر مصرف شود.

مقایسه زمانهای پخت، زل شدن و تشکیل لایه نازک فیلم روی سطح برای فرمولبندیهای مورد مطالعه نشان می دهد که با افزودن پلی اول با عاملیت بالاتر از ۲ سرعت پخت به میزان قابل ملاحظه ای زیاد می شود و با اضافه شدن وزن مولکولی این نوع پلی اول سرعت پخت کاهش می یابد. بررسی نتایج اندازه گیری وزن مولکولی نشان می دهد که با افزایش وزن هم ارز پلی اولهای با عاملیت بالاتر از ۲ در فرمولبندی، وزن مولکولی رزین اضافه می شود (شکل ۹). این پدیده در اثر زیاد شدن



شکل ۲- طیف EDXA خاکستر باقیمانده از سوزاندن نوار شاهد.



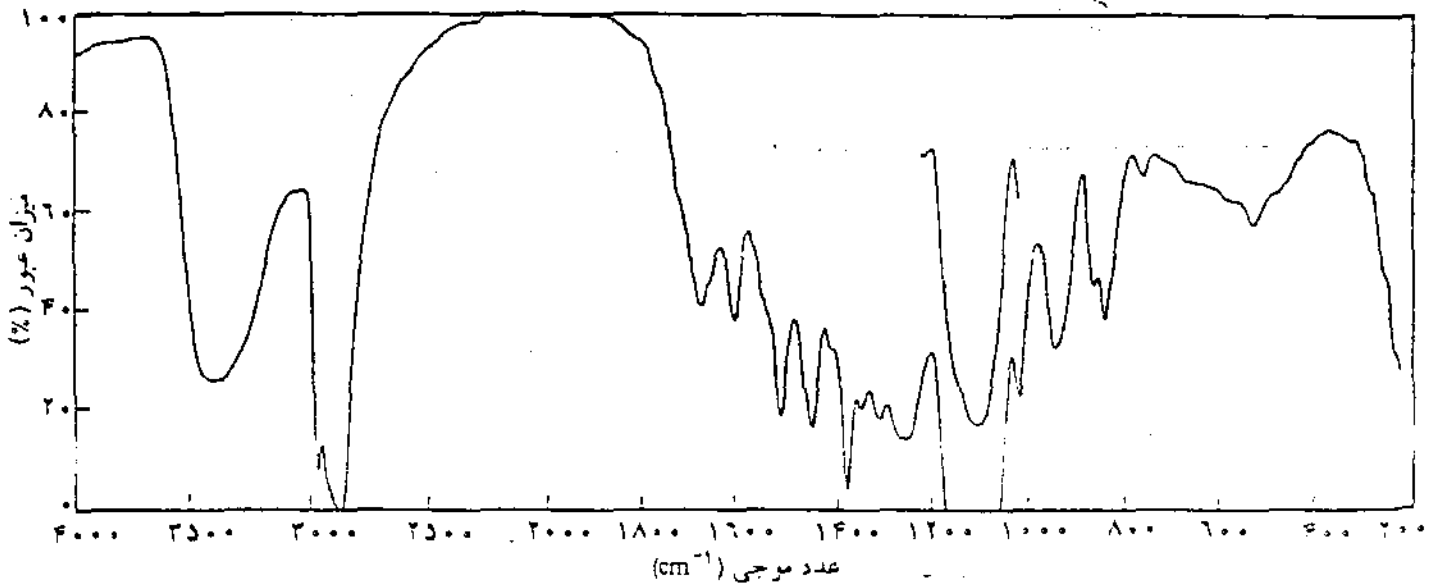
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی نوار شاهد پس از سوزاندن پوشش پلیمری آن.

روی زمان ژل شدن نیز اثر نامطلوب ندارند. شکل ۱۲ آثار تغییر غلظت سه کاتالیزور معرفت شده را در مقادیر مختلف نشان می‌دهد. تغییرات زمان ژل شدن پیش پلیمر با مقدار پایدار کننده در شکل ۱۳ ارائه شده است. با توجه به این شکل معلوم می‌شود که با افزایش غلظت پایدار کننده زمان ژل شدن نیز زیاد می‌شود. در ضمن، هر قدر اندازه ذرات پایدار کننده جامد کوچکتر باشد، خاصیت پایدار کنندگی آن بیشتر است.

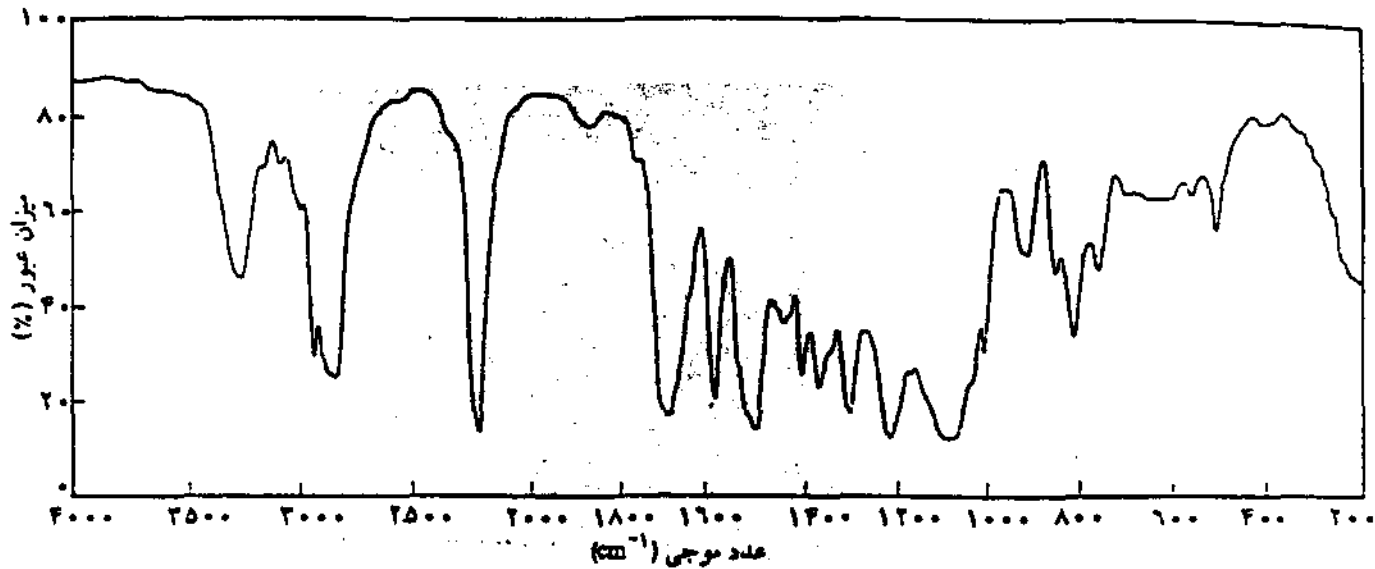
مقایسه فرمولندیهای مورد استفاده در آزمون کشش نشان می‌دهد که با زیاد شدن وزن هم‌ارز روغن کرچک، استحکام کششی

پیوندهای اتري در برابر پدیده تخریب مربوط می‌شود (شکل ۱۱). مطالعه زمانهای پخت پس از افزودن کاتالیزور نشان می‌دهد که کاتالیزور آمینی تری‌اتیل‌آمین سرعت پخت را به میزان زیادی افزایش می‌دهد، به طوری که زمانهای به دست آمده از زمان کاری مورد نیاز برای مصرف نوار کمتر است. در همین حال زمان ژل شدن پیش پلیمر به شدت کاهش می‌یابد و نگهداری دراز مدت نوار قبل از مصرف ناممکن می‌شود.

دو کاتالیزور فریک استیل استونات و پتاسیم کربنات آثار مشابهی روی سرعت پخت دارند. تأثیر این دو کاتالیزور ملایم است و



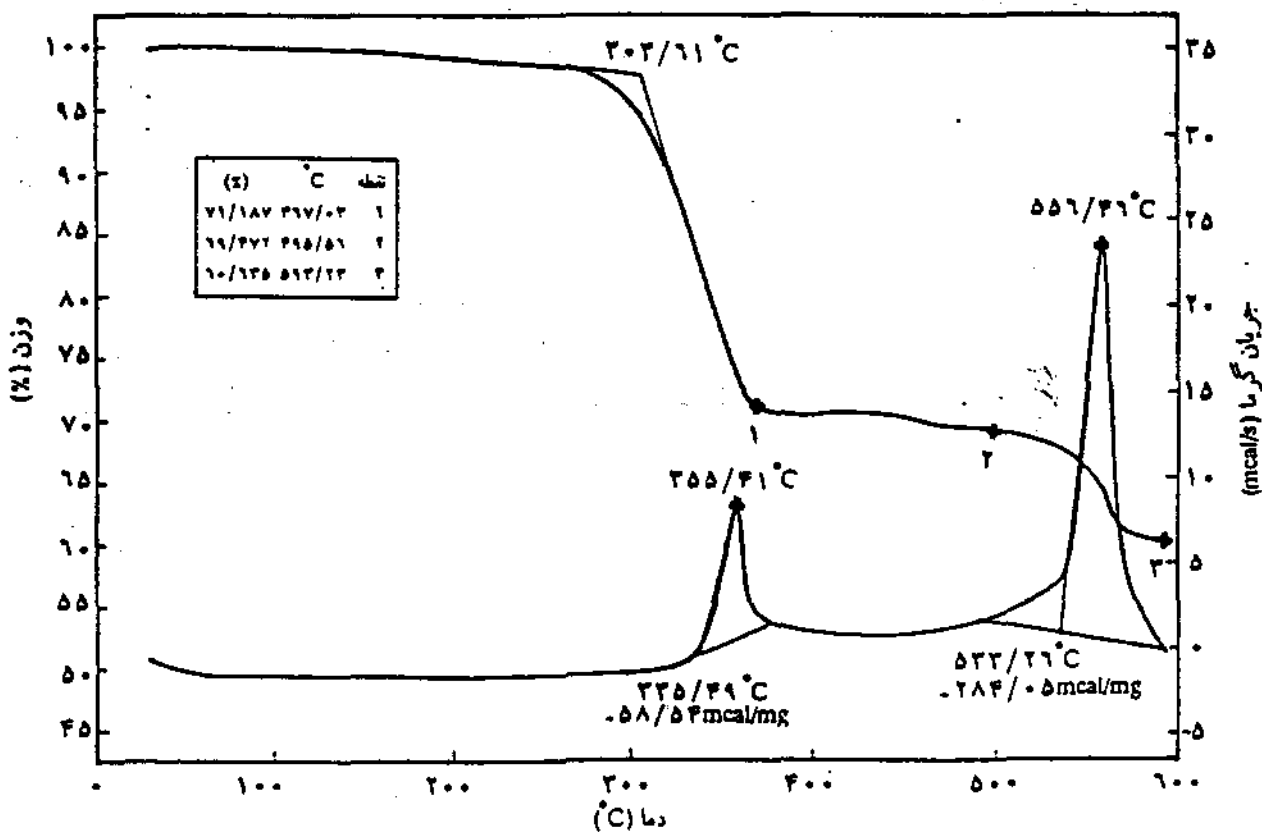
شکل ۴- طیف IR محصول پیرولیز نوار شاهد.



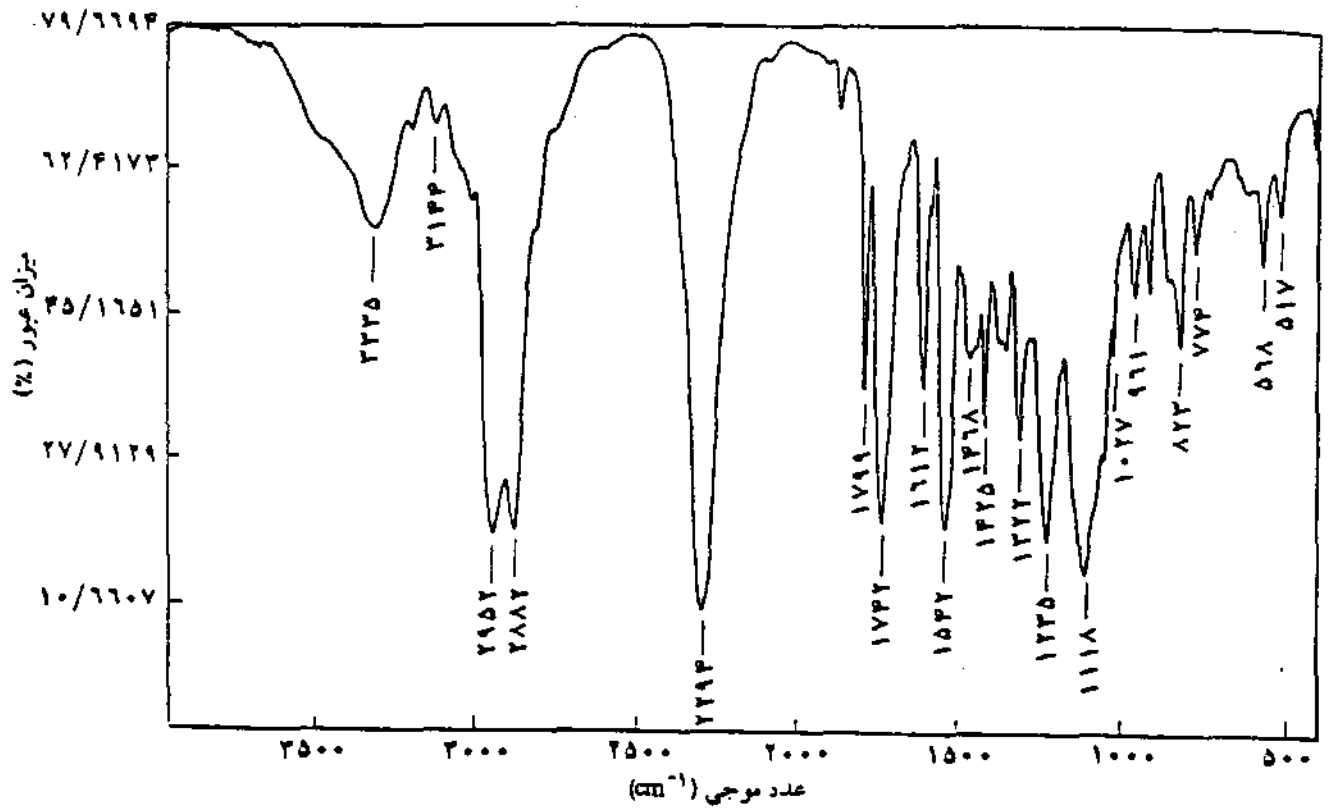
شکل ۵- طیف IR رزین قبل از پخت.

شکل ۱۶ پیداست که با افزودن همزمان پلی اول ۲ عاملی با وزن مولکولی کمتر و پلی اول با عاملیت بیشتر از ۲ استحکام خمشی افزایش می یابد.

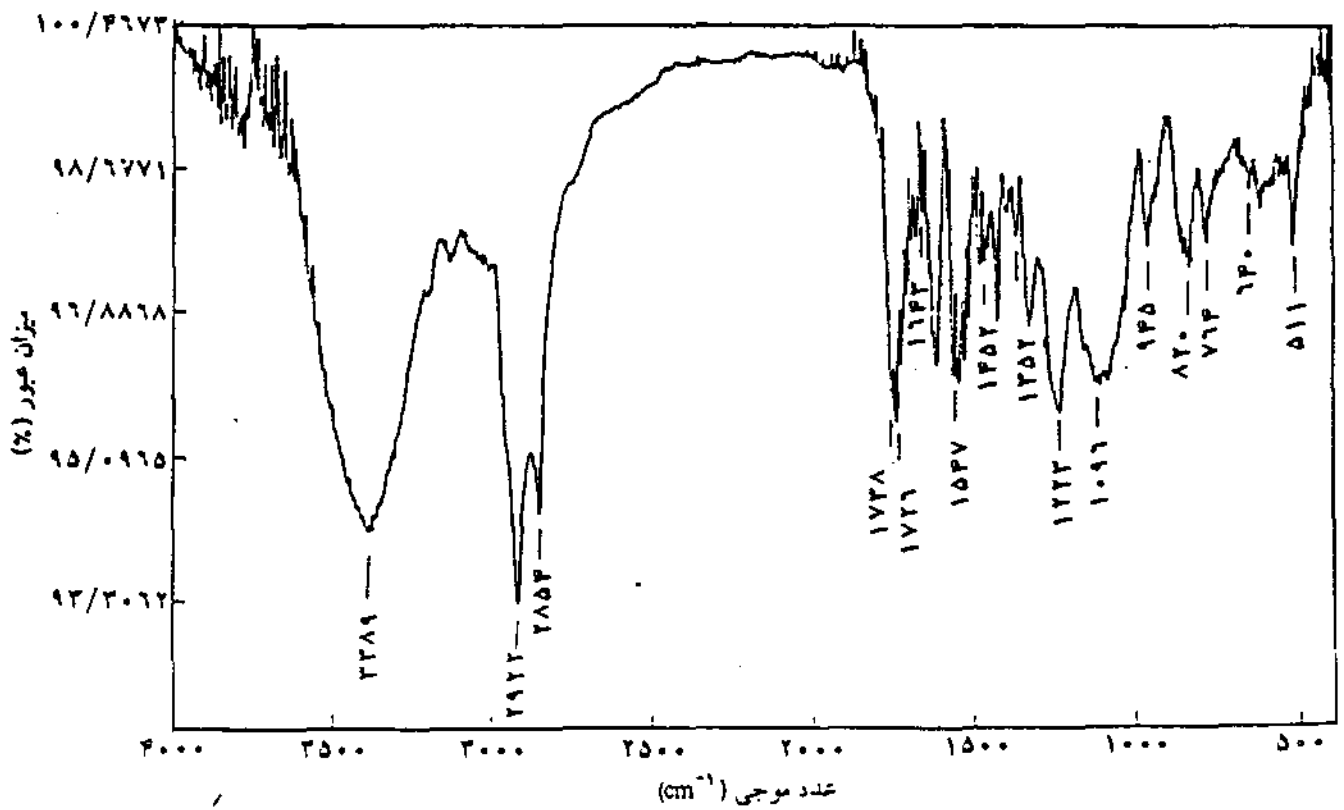
نوار افزایش می یابد (شکل ۱۴). در عین حال میزان ازدیاد طول نوار کم می شود (شکل ۱۵). این پدیده از زیاد شدن تعداد پیوندهای عرضی در مجاورت مقادیر بیشتر پلی اول با عاملیت بالاتر از ۲ ناشی می شود. از



شکل ۶- گرمانگاشت نوار شاهد.



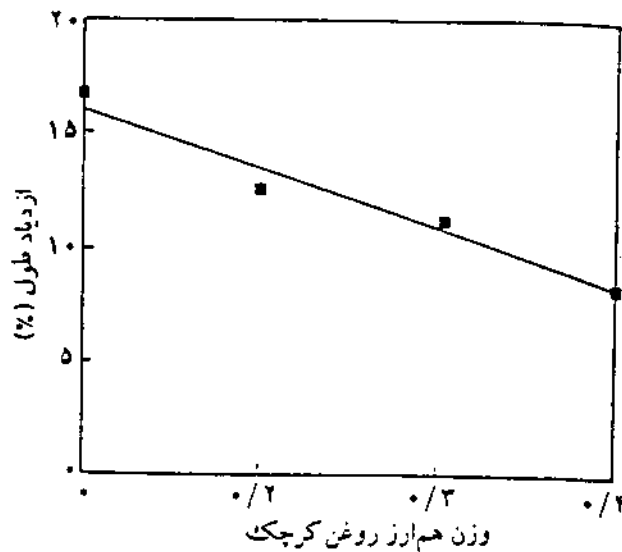
شکل ۷- طیف FTIR پیش پلیمر.



شکل ۸- طیف FTIR پیش پلیمر ۵ ساعت پس از مرطوب شدن.



شکل ۱۷- تغییر چسبندگی لایه های بانداژ با افزایش مقدار پلی اول ۳ عاملی.



شکل ۱۵- تغییر افزایش طول نوار با افزایش مقدار پلی اول ۳ عاملی.

نتیجه آزمون نواریردای نشان می دهد که چسبندگی لایه ها به

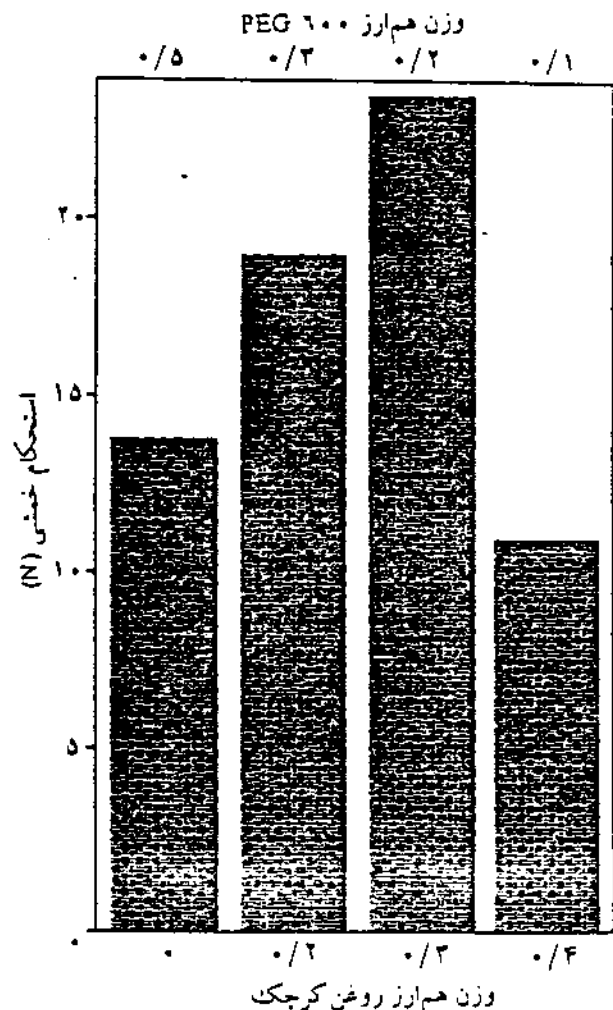
یکدیگر با افزایش مقدار روغن کرچک در فرمولندی زیاد می شود (شکل ۱۷). این تغییر به افزایش مراکز پی که می توانند در واکنش پخت شرکت کنند مربوط است.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از تجزیه یک نمونه نوار شاهد در این پژوهش نشان داد که نوار دارای بستر الیاف شبیه و پوشش پیش پلیمر یورتان است. همچنین مشخص شد که پیش پلیمر بر پایه پلی اکسی پروپیلن و دی فنیل استان دی ایزوسیانات بوده و دارای مقدار معینی ایزوسیانات اضافی است.

در آزمایشهای بعدی که روی پیش پلیمرهای تهیه شده از یورتان انجام گرفت، معلوم شد که با افزایش پایدار کننده ای نظیر سوکسینک انیدرید زمان ژل شدن این پیش پلیمرها به میزان ۶۰٪ افزایش می یابد و زمان پخت پیش پلیمرها با افزودن واکنشگرهای ۳ عاملی و کاتالیزور به ترتیب ۶۶/۷ و ۸۸٪ کاهش پیدا می کند. به علاوه، با افزودن پلی اول ۳ عاملی به فرمولندیها، استحکام خمشی به میزان ۶۱/۵٪ زیاد می شود و با اضافه کردن همزمان پلی اول ۲ عاملی با وزن مولکولی کم و پلی اول ۳ عاملی به فرمولندی استحکام خمشی ۷۰٪ افزایش می یابد.

به طور کلی، می توان نتیجه گرفت که نوار تهیه شده از نظر زمانهای ژل شدن، پخت و تشکیل لایه نازک فیلم در سطح، خواص گرمایی و ساختار کاملاً مشابه نوار شاهد است و خواص مکانیکی رضایت بخشی دارد.



شکل ۱۶- تغییر استحکام خمشی نوار با افزایش مقدار پلی اولهای ۲ و ۳ عاملی.

- 1987.
- 8 Stanfield R. F.; *Polymers Paint Colour J.*; 179, 4249, 791, 1989.
 - 9 Wilson D. and George M. H.; *Polym. Comm.*; 31, 90, 1990.
 - 10 ASTM D 2471, 1988.
 - 11 Kornbav N. D. and Ziegler D. C.; *Anal. Chem.*; 42, 11, 1290, 1970.
 - 12 ASTM D638, 1982.
 - 13 ASTM D790-81, 1981.
 - 14 ASTM D903-49, 1946.

- 1 Basu R.; *J. Reinforced Plast. Comp.*; 8,167, 1989.
- 2 Scholz M. T. and Bartizal D. C.; US. Patent 4667661; 1987.
- 3 Lee K. W. and Hedges W. L.; US. Patent 4594703; 1989.
- 4 Buckanin R.; US. Patent 4433680; 1989.
- 5 Frisch K. C. and Reegen S. L.; *Advances in Urethane Science and Technology*; 1, Technomic, USA 1971.
- 6 Ortel G.; *Polyurethane Handbook*; Hanser Verlag Munich, 1985.
- 7 Hepburn C.; *polyurethane Elastomers*; Applied Science;