

JUSTYNA KUCIŃSKA-LIPKA^{*)}, HELENA JANIK, ADOLF BALASPolitechnika Gdańska, Wydział Chemiczny
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Synteza, budowa chemiczna i właściwości sieciowanych styrenem poli(estro-eterouretanów) otrzymanych z nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli i 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu

Streszczenie — Metodą dwuetapową, w reakcji syntezy wytworzonych uprzednio oligo(alkilenoestro-etero)dioli (OAEE) z 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu (MDI) otrzymano nowe nienasycone poli(estro-eterouretany) (NPEEUR), które następnie poddano sieciowaniu styrenem wobec inicjatorów polimeryzacji rodnikowej: nadtlenu metyloetyloketonu (MEKPO) i 2-etylocykloheksanianu kobaltu (EtHCo). Usieciowane PEEUR scharakteryzowano na podstawie badań wytrzymałości mechanicznej, analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), analizy termogravimetrycznej (TG) oraz obserwacji mikroskopowych (TEM). Budowę potwierdzono metodą FT-IR. Wytrzymałość na rozciąganie uzyskanych poli(estro-eterouretanów) mieści się w przedziale 8—29 MPa, twardość w zakresie 24,9—28,3 °Sh D, odporność termiczna wyrażona wartością temperatury ubytku 10 % masy próbki zawiera się w przedziale 298—333 °C, a temperatura β -relaksacji mechanicznej przybiera wartości od 50 °C do 76 °C. Ocena mikroskopowa wykazała, że otrzymane materiały są jednorodne w skali mikrometrycznej.

Słowa kluczowe: nienasycone oligo(alkilenoestro-etero)diole, poli(estro-eterouretany), sieciowanie styrenem, właściwości.

SYNTHESES, CHEMICAL STRUCTURES AND PROPERTIES OF POLY(ESTER-ETHERURETHANE)S CROSSLINKED WITH STYRENE, SYNTHESIZED FROM UNSATURATED OLIGO(ALKYLENE ESTER-ETHER)DIOLS AND 4,4'-DIPHENYLMETHANE DIISOCYANATE

Summary — The new poly(ester-etherurethane)s (PEEUR) were prepared in two stage syntheses from formerly obtained oligo(alkylene ester-ether)diols (OAEE) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI). PEEUR samples were subjected to crosslinking with styrene in the presence of radical polymerization initiators: methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO) or cobalt 2-ethyl cyclohexanoate (EtHCo) (Table 1). Crosslinked PEEUR were characterized by their mechanical strength properties, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), thermogravimetric analysis (TG) (Table 2) and transmission electron microscopy (TEM) (Fig. 2). The structures were confirmed by FT-IR method (Fig. 1). Tensile strength of poly(ester-etherurethane)s prepared was in the range 8—29 MPa, hardness: 24.9—28.3 °Sh D, thermal stability (expressed as temperature of 10 % weight loss) in the range 298—333 °C and glass transition temperature was 50—76 °C. Microscopic observations showed that the materials obtained were homogeneous in micrometric scale.

Key words: unsaturated oligo(alkylene ester-ether)diols, poly(ester-etherurethane)s, crosslinking with styrene, properties.

Tradycyjne sieciowanie poliuretanów (PUR) przebiega kosztem obecnych w łańcuchu grup izocyjanianowych lub trójfunkcyjnych dioli. Wykorzystanie grup izocyjanianowych może prowadzić do różnie usieciowanych poliuretanów. W przypadku, gdy diizocyjaniany trójfunkcyjne reagują z grupami hydroksylowymi trójfunkcyjnych dioli sieciowanie następuje poprzez ugrupowania uretanowe [1—3]. W odpowiednich warunkach diizocyjaniany ulegają reakcji samoaddycji, w której powstają węzły sieciujące w postaci pierścieni uretidienowych lub izocyjanurowych [4], niezwiązane

grupy izocyjanianowe mogą natomiast reagować z aktywnymi atomami wodoru grup uretanowych lub ugrupowań mocznikowych prowadząc do utworzenia wiązań allofaniańskich i/lub biuretowych.

Duża wrażliwość grup izocyjanianowych na działanie wilgoci jest powodem, dla którego poszukuje się innych metod sieciowania PUR wykorzystujących wiązania nienasycone pozwalające na sieciowanie na drodze polimeryzacji rodnikowej, inicjowanej chemicznie lub radiacyjnie [5].

Z doniesień literaturowych wynika, iż badaniami objęto trzy grupy nienasyconych poliuretanów, mianowicie poliuretany, które otrzymano wprowadzając do ich

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: justyna@uretan.chem.pg.gda.pl

struktury nienasycone przedłużacze łańcuchów (olej rycynowy lub 3-alliloksy-1,2-propanodiol) [6, 7], poliuretany zawierające w swej budowie wiązania nienasycone pochodzące od użytych do ich syntezy monomerów akrylowych bądź metakrylowych [poli(uretano-mocznikoakrylanów) lub poli(epoksy-uretanoakrylanów)] [8—13], oraz poliuretany typu wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (IPN) syntetyzowane z prepolimerów uretanowych i nienasyconych poliesterów [14—18] albo z prepolimerów uretanowych i oleju rycynowego [19—21]. Proces wytwarzania tej grupy polimerów przebiega wieloetapowo, w reakcji poliaddycji w masie lub w roztworze. Poliuretany typu IPN są najszerzej opisane w literaturze. Badania przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały, iż mają one strukturę dwufazową. Stwierdzono ponadto, że ich temperatura zeszklenia ulega obniżeniu wraz ze wzrostem zawartości prepolimeru uretanowego w otrzymanych kompozycjach, wytrzymałość mechaniczna zaś w tym samym kierunku rośnie. W literaturze brak natomiast doniesień na temat syntezy nienasyconych poli(esterouretanów) (NPEEUR).

Niniejsza publikacja dotyczy właśnie syntezy i charakterystyki fizykochemicznej tej nowej grupy materiałów poliuretanowych o cechach chemoutwardzalnych żywic konstrukcyjnych, mogących stanowić osnowę kompozytów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Kwas adypinowy (KA) cz., ciężar cząsteczkowy 146,06 (Aldrich), bezwodnik maleinowy (BM) cz.d.a., ciężar cząsteczkowy 98,06 (Aldrich), α,ω -dihydroksy[oligo-(oksyetylen)] (POE) cz., ciężar cząsteczkowy 300 (Aldrich), glikol dietylenowy cz.d.a., ciężar cząsteczkowy 106,12 (POCh, Gliwice), glikol etylenowy cz.d.a., ciężar cząsteczkowy 62,07 (POCh, Gliwice), glikol 1,3-propylenowy cz., ciężar cząsteczkowy 76 (POCh, Gliwice), 4,4'-diizocyjarian difenylometanu (MDI), ciężar cząsteczkowy 250 (Borsdochem, Węgry), styren (S) cz.d.a., ciężar cząsteczkowy 104,15 (Aldrich), 2-etylocykloheksanian kobaltu (EtHCo), roztwór w benzynie lakowej, zawierający 10 % kobaltu(II) (ILT, Murowana Goślina), nadtlenek etylo-metyloketonu (MEKPO), 36-proc. roztwór we ftalanie dimetylowym (ILT, Murowana Goślina).

Synteza poli(estro-eterouretanów) sieciowanych styrenem

Poli(estro-eterouretany) (PEEUR) syntetyzowano trój etapowo. Pierwszy etap polegał na syntezie nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli (OAEE) z kwasu adypinowego, bezwodnika maleinowego, POE oraz z glikolu etylenowego, 1,3-propylenowego bądź diety-

nowego [22]. W zależności od rodzaju użytego glikolu otrzymano trzy rodzaje OAEE. Na drugim etapie z OAEE i MDI wytworzono quasiprepolimery uretanowe (QPRE). Na trzecim etapie przedłużano QPRE zsyntetyzowanymi uprzednio OAEE, w temp. 80 °C w ciągu 1 h uzyskując prepolimery uretanowe (PRE), w których stosunek molowy niezwiązanych grup izocyjarianowych do hydroksylowych zawiera się w przedziale od 1,5/1 do 3,0/1. Tak otrzymane PRE poddano sieciowaniu w temperaturze pokojowej styrenem w ilości 25 % mas. w stosunku do masy OAEE, wobec MEKPO oraz EtHCo. Tabela 1 przedstawia udział użytych w syntezie PEEUR składników a schemat ich budowy chemicznej ilustruje wzór (I).

T a b e l a 1. Udział składników w syntezie utwardzanych styrenem PEEUR

T a b l e 1. Components parts in the syntheses of PEEUR hardened with styrene

Symbol próbki ^{a)}	Rodzaj glikolu użytego do syntezy OAEE	Ilość, % mas.		
		OAEE	MDI	styren
PEEUR-D-1,5/1	dietylenowy	61,4	18,1	20,5
PEEUR-D-2,0/1		58,6	21,9	19,5
PEEUR-D-2,5/1		56,1	25,2	18,7
PEEUR-D-3,0/1		53,9	28,1	18,0
PEEUR-P-1,5/1	propylenowy	58,1	22,6	19,3
PEEUR-P-2,0/1		53,7	28,5	17,8
PEEUR-P-2,5/1		52,1	30,6	17,3
PEEUR-P-3,0/1		51,1	31,8	17,1
PEEUR-E-1,5/1	etylenowy	68,3	9,0	22,7
PEEUR-E-2,0/1		64,8	13,6	21,6
PEEUR-E-2,5/1		63,4	15,5	21,1
PEEUR-E-3,0/1		61,3	18,3	20,4

^{a)} Litera D, P lub E w symbolu próbki oznacza glikol, z jakiego został otrzymany OAEE, odpowiednio, dietylenowy, propylenowy, etylenowy, a liczby po myślniku to stosunek molowy NCO/OH.

Metodyka badań

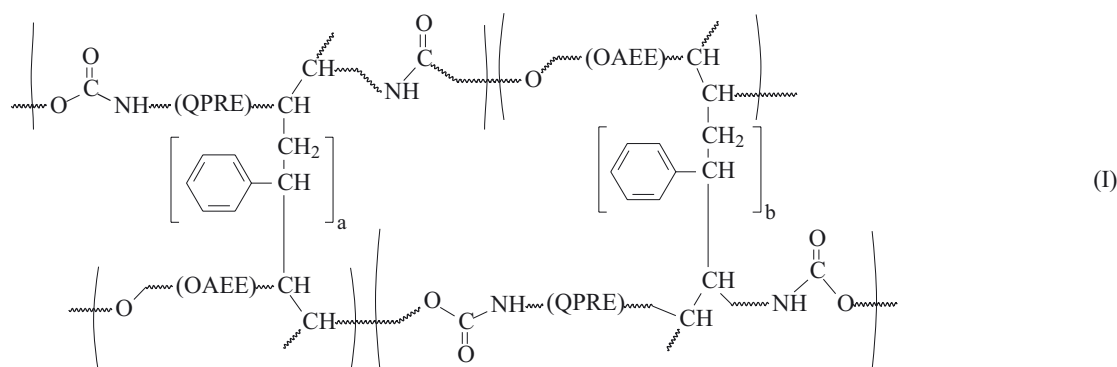
— Niezwiązane grupy izocyjarianowe w prepolimerze oznaczano metodą standardową, polegającą na reakcji prepolimeru z 0,5 N roztworem *N,N*-dibutyloaminy w chlorobenzenu. Po całkowitym rozpuszczeniu prepolimeru do mieszaniny reakcyjnej dodawano aceton a nadmiar *N,N*-dibutyloaminy odmiareczkowano 0,1 N roztworem HCl wobec błękitu bromofenyloвого.

Zawartość wolnych grup NCO obliczano wg równania (1):

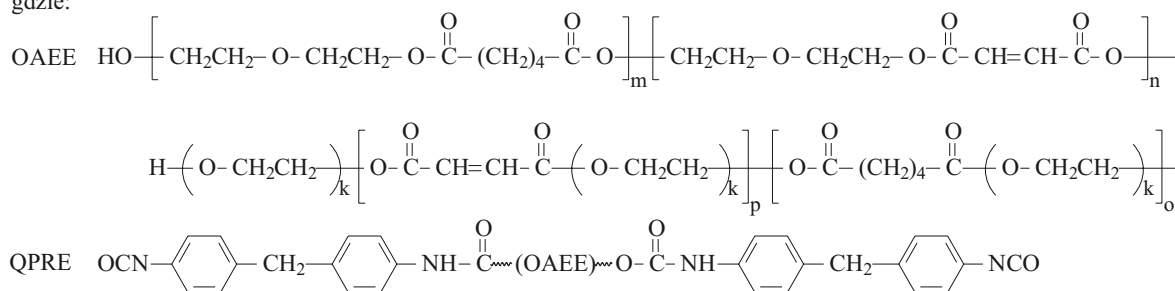
$$\% \text{ NCO} = \frac{0,42 \cdot (V_s - V)}{m} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie: V_s — objętość HCl zużyta na zmiareczkowanie ślepej próby (cm^3), V — objętość HCl zużyta na zmiareczkowanie oznaczanej próbki (cm^3), m — masa naważki prepolimeru (g).

— Widma w podczerwieni rejestrowano przy użyciu spektrofotometru FT-IR Nicolet 8700 firmy ThermoElectron Corporation stosując jednoodbiciową przystawkę



gdzie:



Specac Golden Gate z diamentowym elementem optycznym i grzanym stolikiem pomiarowym.

— Twardość w skali Shore'a D mierzono wg PN-71/C-04238.

— Wytrzymałość mechaniczną określano wg PN-EN ISO 527-1.

— Analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) prowadzono przy użyciu aparatu Dynamic Mechanical Thermal Analyzer Mk III firmy Polymer Laboratory (Anglia) w temperaturze z przedziału od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ze stałą szybkością ogrzewania wynoszącą $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

— Analizę termogravimetryczną wykonano za pomocą urządzenia firmy Perkin Elmer typ Pyris 1 TGA, w atmosferze azotu, w temperaturze z zakresu $50\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ i z szybkością ogrzewania $10\text{ deg}/\text{min}$.

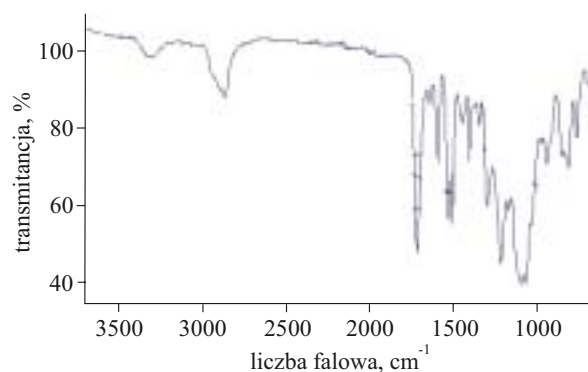
— Morfologię usieciowanych PEEUR badano metodą mikroskopii elektronowej stosując transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) Tesla BS 500, techniką replik dwustopniowych z kruchych przełamów [23].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 1 ilustruje widmo poli(estro-eteruretanu) sieciowanego styrenem (PEEUR) otrzymanego z MDI i OEAA D zawierającego w strukturze reszty glikolu dietylenowego, bezwodnika maleinowego, kwasu adypinowego oraz α,ω -dihydroksy[oligo(oksyetylenu)]. Można uznać, że widoczne pasma absorpcji o różnej intensywności i szerokości: 3500 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} i 1350 cm^{-1} pochodzą prawdopodobnie od drgań rozciągających grupy N-H i wiązań C-N. Oznacza to, że w strukturze syntetyzowanych PEEUR występują ugrupowania uretanowe powstające w reakcji grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi [24]. Obecne pasma absorp-

cji w zakresie liczb falowych $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się grupom C=O występującym w tworzących się grupach uretanowych oraz grupach estrowych pochodzących od OAE. Z analizy tego widma wynika, że nie wszystkie wiązania podwójne wzięły udział w reakcji kopolimeryzacji sieciującej. Świadczą o tym piki przy 1630 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=C. W widmie występują ponadto pasma 3000 cm^{-1} oraz 1600 i 1500 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających wiązań C=C i $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ wskazujące na obecność w PEEUR pierścienia aromatycznego MDI oraz styrenu.

Wyniki badań zestawione w tabeli 2 wskazują, iż twardość i wytrzymałość na rozciąganie syntetyzowanych PEEUR zależą od stosunku molowego niezwiązanych grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych (NCO/OH) oraz od rodzaju użytego OAE. Najmniejszą twardość ($24,9\text{ }^{\circ}\text{Sh D}$) wykazują PEEUR zawierające w swej budowie reszty glikolu etylenowego (PEEUR-E) a wśród nich poliuretany o najmniejszym stosunku molowym NCO/OH = 1,5/1 mają twardość mniejszą niż



Rys. 1. Widmo FT-IR sieciowanego styrenem PEEUR-D
Fig. 1. FT-IR spectrum of PEEUR-D crosslinked with styrene

ich zsyntetyzowane analogi. Świadczy to o tym, iż w procesie sieciowania PEEUR brały udział wiązania nienasycone a jednocześnie powstały sieciujące wiązania allofaniańowe.

T a b e l a 2. Wybrane właściwości wytworzonych PEEUR

T a b l e 2. Selected properties of PEEUR obtained

Symbol próbki	Wytrzymałość na rozciąganie R_r , MPa	Twardość °Sh D	T_B °C	tg δ	$T_{5\%}^{*)}$ °C	$T_{10\%}$ °C
PEEUR-D-1,5/1	9	25,2	63	0,5	294	332
PEEUR-D-2,0/1	16	26,3	67	0,5	290	329
PEEUR-D-2,5/1	17	26,9	72	0,5	282	330
PEEUR-D-3,0/1	18	27,5	76	0,5	278	322
PEEUR-P-1,5/1	16	26,6	59	0,4	298	333
PEEUR-P-2,0/1	25	27,8	67	0,3	298	330
PEEUR-P-2,5/1	23	28,1	74	0,4	297	328
PEEUR-P-3,0/1	29	28,1	74	0,3	286	324
PEEUR-E-1,5/1	8	24,9	50	0,3	287	311
PEEUR-E-2,0/1	16	26,0	63	0,3	286	304
PEEUR-E-2,5/1	17	27,8	65	0,4	282	301
PEEUR-E-3,0/1	19	28,3	65	0,4	231	298

^{*)} $T_{5\%}$ — oznacza temperaturę, w której następuje 5-proc. ubytek masy próbki, $T_{10\%}$ — oznacza temperaturę, w której następuje 10-proc. ubytek masy próbki.

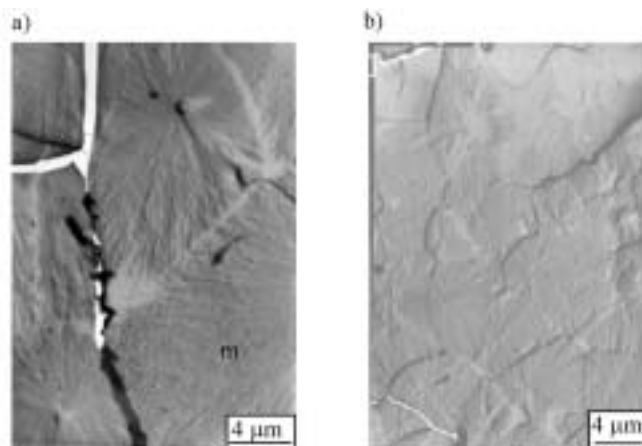
Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) uzyskanych PEEUR wzrasta wraz ze wzrostem stosunku molowego NCO/OH i osiąga swoje maksimum w przypadku PEEUR-P (NCO/OH = 3,0/1). Nadmiar grup izocyjanianowych umożliwia dodatkowe sieciowanie polimeru wiązaniami allofaniańowymi powstającymi w wyniku reakcji grup izocyjanianowych z grupami uretanowymi znajdującymi się w łańcuchach głównych.

Temperatura beta relaksacji mechanicznej (T_B) jest stosunkowo niska, zbliżona do temperatury zeszklenia otrzymanych PEEUR i mieści się w przedziale 50—76 °C. Zjawisko to jest spowodowane obecnością w łańcuchu polimeru długich segmentów estrowych i eterowych pochodzących od użytych do syntezy OAE. W przypadku badanych PEEUR nie obserwuje się oddzielnych pików beta relaksacji mechanicznej fragmentów łańcuchów oligo(alkilenoestro-etero)dioli oraz styrenu, co dowodzi jednorodności układu. Stwierdzono stopniowy wzrost T_B wraz ze zwiększającym się stosunkiem NCO/OH w każdej serii próbek, co można tłumaczyć obecnością pierścieni aromatycznych w strukturze diizocyjanianu.

Wszystkie otrzymane odmiany PEEUR charakteryzują się bardzo podobną zdolnością do pochłaniania i rozpraszania energii mechanicznej, o czym świadczą niewielkie różnice wartości tangensa kąta stratności (tg δ = 0,3—0,5).

Stabilność termiczna PEEUR syntetyzowanych w warunkach nadmiaru grup izocyjanianowych jest mniejsza ($T_{5\%}$ = 278 °C i $T_{10\%}$ = 322 °C) niż próbek o

stosunku molowym NCO/OH = 1,5/1 ($T_{5\%}$ = 294 °C i $T_{10\%}$ = 332 °C). Powodem tego może być rozpad wiązań uretanowych następujący w temperaturze niższej niż rozpad wiązań estrowo-eterowych. Zastosowanie glikolu etylenowego (o krótkim łańcuchu) powoduje dodatkowe zmniejszenie odporności cieplnej produktów, gdyż w takim przypadku w łańcuchu PEEUR znajduje się większa liczba grup uretanowych w porównaniu z ich liczbą w łańcuchach pozostałych uzyskiwanych poli(estro-eterouretanów) [25].



Rys. 2. Obrazy TEM PEEUR-P: a — NCO/OH = 1,5/1, b — NCO/OH = 3,0/1

Fig. 2. TEM images of PEEUR-P: a) NCO/OH = 1.5/1, b) NCO/OH = 3.0/1

Rysunek 2 przedstawia przykładowe obrazy powierzchni przelomów PEEUR. Badania TEM struktury przelomów syntetyzowanych poli(estro-eterouretanów) wykazały, iż są one jednorodnymi w skali mikrometrycznej materiałami co jest zgodne z uzyskaną metodą DMTA jedną wartością T_B w odniesieniu do wszystkich próbek. Stwierdzono występowanie jednego typu morfologii pękania na powierzchniach przelomów badanych próbek. Są to struktury promieniste (figury w postaci wielokątów zawierających promieniste elementy rozchodzące się od jednego punktu), które wg danych literaturowych są charakterystyczne dla przelomów usieciowanych poliuretanów [26, 27]. Zwiększanie stosunku molowego NCO/OH prowadzi do stopniowych zmian w strukturze przelomów tych materiałów polegających na zmniejszaniu się wymiarów wielokątów promienistych. Mianowicie, w przypadku stosunku NCO/OH = 1,5/1 wymiar tych elementów wynosi 30 nm a gdy NCO/OH = 3/1 wymiar jest równy 4 nm.

PODSUMOWANIE

Ustalono warunki i przeprowadzono trój etapowe syntezy nowych PEEUR otrzymywanych w reakcji nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli i 4,4'-diizocy-

janianu difenylometanu. Metodą FT-IR potwierdzono obecność w strukturze nienasyconych PEEUR ugrupowań uretanowych powstających w reakcji grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi. Występujące w łańcuchach polimerów wiązania nienasycone wskazują na możliwość sieciowania ich większą od zastosowanej ilości styrenu. Właściwości mechaniczne wytworzonych poliuretanów zależą od stosunku molowego wolnych grup izocyjanianowych do hydroksylowych, co świadczy o tym, iż są one dodatkowo sieciowane wiązaniami allofianianowymi powstającymi w wyniku reakcji grup izocyjanianowych z uretanowymi znajdującymi się w łańcuchach głównych. Stabilność termiczna PEEUR maleje wraz ze wzrostem zawartości MDI. Badania struktury przełomów poli(estro-eterouretanów) wykazały, iż otrzymane PEEUR są jednorodnymi materiałami w skali mikrometrycznej.

Wytrzymałość mechaniczna nowych poli(estro-eterouretanów) sieciowanych styrenem zależy także od rodzaju glikolu użytego do syntezy, przy czym im dłuższy łańcuch węglowy ma zastosowany glikol, tym wytrzymałość mechaniczna oraz odporność termiczna produktu lepsza. Uzyskane materiały są jak dotąd niedostępne na rynku i mogą być alternatywą powszechnie znanych, zdolnych do sieciowania w temperaturze pokojowej, nienasyconych żywic poliestrowych.

LITERATURA

1. Janik H., Vansco G. J.: *Polimery* 2005, **50**, 139.
2. Paik-Sung C. S., Smith T. W., Sung N. H.: *Macromolecules* 1980, **13**, 117.
3. Praca zbiorowa: „The Polyurethanes Book (red. Randall D., Lee S.), Huntsman International LLC — John Wiley & Sons, 2002.
4. Allport D. C., Janes W. H.: „Block Copolymers”, Applied Science Publisher Ltd., London 1973.
5. Szycher M.: „Szycher’s Handbook of Polyurethanes”, CRC Press, 1999.
6. Masiulanis B., Szelest-Lewandowska A.: *Elastomery* 2002, **6**, 3.
7. Masiulanis B., Brzeska J., Tercjak A.: *Elastomery* 2000, **4**, 3.
8. Oprea S., Vlad S., Stanciu A., Ciobanu C., Macoveanu M.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 1269.
9. Oprea S., Vlad S., Stanciu A.: *Polymer* 2001, **42**, 7257.
10. Oprea S.: *Polym. Deg. Stab.* 2001, **75**, 551.
11. Oprea S., Vlad S., Stanciu A.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 2409.
12. Oprea S., Vlad S., Stanciu A.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 373.
13. Tarasiuk B., Bartnicki A.: „Synteza i właściwości uretano-epoksy akrylanów utwardzalnych promieniowaniem UV”, XVII Konferencja Naukowa „Modyfikacja polimerów”, Wrocław—Kudowa Zdrój, 12—15 września 2005 r., materiały konferencyjne.
14. Król P., Wojturska J.: *Polimery* 2006, **51**, 242.
15. Król P., Wojturska J.: *Elastomery* 2000, **4**, 3.
16. Cherian Benny A., Abraham Beena T., Thachil Elby T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 449.
17. Ludovic V., Chin-Pin H.: *Polymer* 1999, **40**, 2059.
18. Ramis X., Cadenato A., Morancho J. M., Salla J. M.: *Polymer* 2001, **42**, 9469.
19. Nayak P. L., Lenka S., Panda S. K., Pattnail T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **47**, 1089.
20. Hong-Quan Xie, Jun Shi Guo: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 2271.
21. Eren T., Colak S., Kusefoglu S. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 2947.
22. Kucińska-Lipka J., Balas A.: „Wpływ małowcząsteczkowych glikoli na przebieg syntezy nienasyconych oligo(alkilenoestroetero)dioli”, XLVIII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Poznań, 18—22 września 2005, materiały konferencyjne.
23. Rutkowska M., Jastrzębska M., Janik J.: *Reactive Funt. Polym.* 1998, **38**, 27.
24. Janik H., Pałys B., Petrovic Z. S.: *Macromol. Rapid Commun.* 2003, **24**, 265.
25. Kłosowska-Wolkowicz Z., Królikowski W., Penczek P.: „Żyvice i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1969.
26. Janik H.: *Roy. Microscop. Soc. Proc.* 1996, **31**, 139.
27. Janik H.: *Macromol. Sci. Phys.* 1999, **B38**, 981.

Otrzymano 23 IX 2008 r.