

JUSTYNA KUCIŃSKA-LIPKA^{*)}, HELENA JANIK, ADOLF BALAS

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Synteza, budowa i właściwości chemiczne nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli

Streszczenie — Przeprowadzono serie reakcji polikondensacji nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli (OAEE) z udziałem komonomerów kwasowych [kwasu adypinowego (KA), bezwodnika maleinowego (BM), bezwodnika ftalowego (BF)] oraz komonomerów glikolowych [glikolu dietylenowego (DG), glikolu etylenowego (EG), glikolu 1,3-propylenowego (PG), α,ω -dihydroksy[oligo(oksyetylenu)] (POE), a także α,ω -dihydroksy[oligo(oksytetrametylenu)] (PTMG)], bez użycia katalizatora. Aby uzyskać nienasycone OAEE zakończone grupami hydroksylowymi, w syntezach stosowano nadmiar substratów glikolowych. Przebieg procesu kontrolowano na drodze pomiaru liczby kwasowej. Otrzymane OAEE charakteryzowano metodą FT-IR oraz analizy elementarnej, oznaczano wartość liczby hydroksylowej (L_{OH}) oraz liczby jodowej (L_I), na podstawie L_{OH} obliczano ciężar cząsteczkowy a także termogravimetrycznie oceniano odporność termiczną produktów. Stwierdzono, że nienasycone OAEE wytworzone przy użyciu nadmiaru PG odznaczają się największym ciężarem cząsteczkowym i dobrą odpornością termiczną.

Słowa kluczowe: nienasycone oligo(alkilenoestro-etero)diole, polikondensacja, budowa chemiczna, właściwości termiczne.

SYNTHESES, STRUCTURES AND CHEMICAL PROPERTIES OF UNSATURATED OLIGO(ALKYLENE-ESTER-ETHER)DIOLS

Summary — The series of polycondensation reactions of unsaturated oligo(alkylene-ester-ether)diols (OAEE) with acidic comonomers [adipic acid (KA), maleic anhydride (BM), phthalic anhydride (BF)] and glycol comonomers {diethylene glycol (DG), ethylene glycol (EG), 1,3-propylene glycol (PG), α,ω -dihydroxy[oligo(oxyethylene)] (POE) and α,ω -dihydroxy[oligo(oxytetramethylene)] (PTMG)} were carried out without catalysts (Table 1). An excess of glycol substrates was used to obtain unsaturated OAEE terminated with hydroxyl groups. The course of the process was controlled *via* measurements of acid value (L_k) (Fig. 1, 2). OAEE obtained were characterized by FT-IR spectroscopy (Fig. 3) and elemental analysis (Table 2). The values of hydroxyl number (L_{OH}) and iodine number (L_I) were determined. Molecular weight was calculated on the basis of L_{OH} (Table 3) and thermal stability was evaluated thermogravimetrically (Table 4, 5). It has been found that unsaturated OAEE prepared with an excess of PG showed the largest molecular weight and good thermal stability.

Key words: unsaturated oligo(alkylene-ester-ether)diols, polycondensation, chemical structure, thermal properties.

Nienasycone poli(estro-etero)diole stanowią nową grupę polimerów charakteryzujących się cechami zarówno poli(estro)dioli, jak i poli(etero)dioli [1—6]. W literaturze można znaleźć wyczerpujące informacje dotyczące nienasyconych poli(estro)ów [7—9], nasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli [10, 11] i kopolimerów poli(estro-eterowych) [12, 13], jednak dane o nienasyconych oligo(estro-etero)diolach zawierają jedynie patenty z lat 1999—2002 [2—6] oraz pojedyncze pozycje literaturowe dostępne w czasopismach anglojęzycznych [1].

Aleksandrovic i współpr. [1] opisali proces otrzymywania poli(estro-eterów). Reakcję polikondensacji tere-

ftalanu dimetylowego (DMT) i fumaranu dimetylowego (DMF) z 1,4-butanodiolem oraz oligo(oksytetrametyleno)diolem (PTMO, $M_n = 1000$) prowadzono w masie, w temp. 230 °C, pod obniżonym ciśnieniem w obecności katalizatora — tytanianu tetra-*n*-butylu. Uzyskane nienasycone poli(estro-etero) charakteryzowały się ciężarem cząsteczkowym 4360—9700. Na kolejnym etapie procesu poddawano je sieciowaniu. Wprowadzenie do polikondensacji kwasu fumarowego jako nośnika wiązań nienasyconych zmniejszyło wskaźnik szybkości płynięcia produktu w temperaturze pokojowej.

Autorzy zgłoszenia patentowego [2] wytwarzali nienasycone poli(estro-etero), zawierające liczne reszty kwasu tereftalowego. Omawiane poli(estro-etero) otrzy-

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

mywano wobec octanu cynku jako katalizatora z poli(tereftalanu etylenu) (PET), 2-metylo-1,3-propanodiolu, bezwodnika maleinowego oraz polieterolu o ciężarze cząsteczkowym od 400 do 1000. Uzyskane produkty o liczbie kwasowej (L_K) 30—50 mg KOH/g próbki poddawano sieciowaniu styrenem. Stwierdzono, że wzrost udziałów bezwodnika maleinowego i kwasu tereftalowego w składzie usieciowanych polimerów prowadzi do zwiększenia ich wytrzymałości na rozciąganie; maksymalne wartości, tj. 110 MPa i 130 MPa odnoszą się do zawartości wymienionych merów, odpowiednio, 25 % i 30 %.

W patentach [3, 4] zastrzeżono proces wytwarzania różnych odmian nienasyconych poli(estro-eterów) odpornych na czynniki chemiczne oraz wodę. Otrzymywano je z glikolu propylenowego, bezwodnika maleinowego i oligo(oksypropyleno)diolu, w temp. 195 °C pod obniżonym ciśnieniem. Produkty reakcji charakteryzowały się wartością L_K z przedziału 10—53 mg KOH/g próbki, w zależności od czasu syntezy, rodzaju i ilości użytych komonomerów. Z uzyskanych kompozycji poli(estro-eterowych) otrzymywano chemo- i wodoodporne laminaty.

W patentach amerykańskich [5, 6] opisano otrzymywanie nienasyconych poli(estro-eterów) z oligo(oksypropyleno)diolu, oligo(oksyetyleno)diolu, kopolimerów tlenku etylenu i tlenku propylenu oraz bezwodników maleinowego, bursztynowego bądź ftalowego lub nienasyconych kwasów dikarboksylowych. Uzyskane niescharakteryzowane polimery zastosowano jako półprodukty do wytwarzania laminatów napełnianych włóknami.

Publikacje [1—4] dotyczą nienasyconych poli(estro-eterów) zsyntetyzowanych w dwuetapowym procesie (drugi etap reakcji realizowano pod obniżonym ciśnieniem) w obecności różnych katalizatorów (kwasu *p*-toluenosulfonowego, octanu cynku, tytanianu tetra-*n*-butylu) otrzymując produkty końcowe o liczbie kwasowej mieszczącej się w przedziale 10—84 mg KOH/g próbki. Wykorzystano je w charakterze osnowy kompozytów oraz składników farb poddawanych inicjowanej rodnikowo reakcji sieciowania z monomerami winylowymi i allilowymi.

Z danych literaturowych wynika zatem, że nienasycone poli(estro-etry) otrzymuje się na drodze polikondensacji bezwodników, najczęściej maleinowego lub ftalowego, kwasów dikarboksylowych, glikoli (1,4-butano-diolu, glikolu etylenowego, dietylenowego i propylenowego) oraz polieteroli, cechuje je liczba kwasowa o wartości z przedziału 10—84 mg KOH/g próbki i znajdują zastosowanie jako składniki farb oraz laminatów.

Referowana praca dotyczy natomiast nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli (OAEE) będących półproduktami do wytwarzania poliuretanów zdolnych do sieciowania przy użyciu monomerów winylowych lub allilowych wobec inicjatorów reakcji rodnikowej. W tym przypadku, aby zapobiec reakcji grup karboksylowych

z izocyjanianowymi (prowadzącej do spieniania produktu) dąży się do uzyskania OAEE o małej liczbie kwasowej (ok. 1 mg KOH/g).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Substraty do syntezy nienasyconych OAEE stanowiły:

Kwas adypinowy (KA) cz., $M = 146,06$, bezwodnik maleinowy (BM) cz.d.a., $M = 98,06$, bezwodnik ftalowy (BF) cz.d.a., $M = 148,12$, α,ω -dihydroksy[oligo(oksyetylen)] (POE) cz., $M = 300$, α,ω -dihydroksy[oligo(tetrametylen)] (PTMG) cz., $M = 1000$ — wszystkie z firmy Aldrich.

Glikol dietylenowy cz.d.a. (DG), $M = 106,12$, glikol etylenowy cz.d.a. (EG), $M = 62,07$, glikol 1,3-propylenowy cz. (PG), $M = 76$ — wszystkie z firmy Poch Gliwice.

Synteza nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli

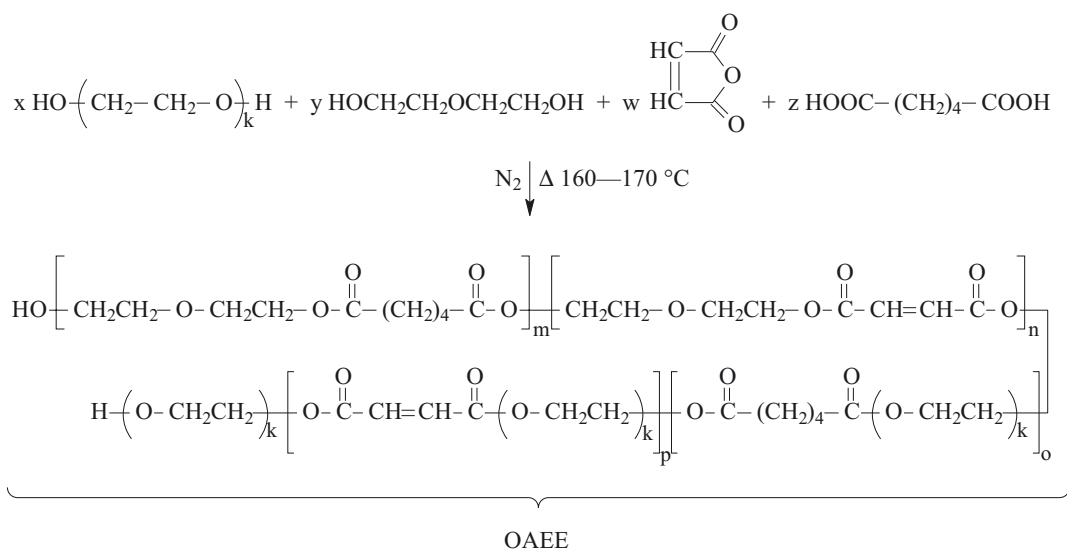
W celu wytworzenia nienasyconych OAEE substraty mieszano w temperaturze pokojowej. Reakcję polikondensacji prowadzono w atmosferze azotu, pod ciśnie-

T a b e l a 1. Ilości komonomerów (mol) w syntezie nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli (OAEE)

T a b l e 1. Amounts of comonomers (mol) used in the syntheses of unsaturated oligo(alkylene-ester-ether)diols; symbols explanations — see text

Sym-bol próbki	Komonomery kwasowe ^{*)}			Komonomery glikolowe ^{*)}				
	BM	BF	KA	PTMG	POE	glikol		
						dietylenowy (DG)	1,3-propylenowy (PG)	etylenowy (EG)
1D	0,89	—	0,89	—	1,19	1,19	—	—
2D	0,88	—	0,88	—	1,52	0,76	—	—
3D	1,52	—	0,47	—	1,31	1,31	—	—
4D	1,09	—	1,09	—	0,94	1,89	—	—
5D	1,44	—	1,44	—	—	3,75	—	—
1P	0,96	—	0,96	—	1,24	—	1,24	—
2P	1,10	—	1,10	—	0,96	—	1,92	—
3P	0,88	—	0,88	—	1,53	—	0,76	—
4P	1,40	—	0,70	—	1,36	—	1,36	—
5P	1,59	—	0,53	—	1,38	—	1,38	—
6P	1,71	—	0,43	—	1,38	—	1,38	—
1E	0,84	—	0,84	—	1,09	—	—	1,09
2E	1,15	—	1,15	—	1,00	—	—	2,00
3E	0,58	—	0,58	—	1,00	—	—	0,50
1PT	0,46	—	0,46	0,59	—	—	0,59	—
2PT	0,55	—	0,55	0,36	0,36	—	0,71	—
1FT	0,51	0,51	0,51	—	1,00	—	—	1,00
2FT	0,38	0,77	0,38	—	1,00	—	—	1,00

^{*)} Wyjaśnienia symboli w tekście.



gdzie: $y = m + n$, $w = p + n$, $x = p + o$, $z = m + o$, k — liczba merów w łańcuchach użytych oligomeroli

Schemat A. Reakcja syntezy nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli
Scheme A. Reaction of unsaturated oligo(alkylene-ester-ether)diol synthesis

niem atmosferycznym w temp. 170 °C do chwili, gdy liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej osiągnęła wartość ok. 20—30 mg KOH/g próbki, po czym obniżano ciśnienie i kontynuowano proces. Syntezę przerywano, gdy L_K wynosiła ok. 1 mg KOH/g próbki.

Aby uzyskać nienasycone OAE zakończone grupami hydroksylowymi zastosowano nadmiar grup hydroksylowych -OH w stosunku do grup kwasowych -COOH.

Reakcję polikondensacji w masie realizowano bez użycia katalizatora, gdyż jego obecność w produkcie końcowym mogłaby powodować przedwczesne żelowanie prepolimerów uretanowych wytworzonych z udziałem otrzymanego OAE.

Według opisanej procedury przeprowadzono syntezę nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli różniących się składem chemicznym (tabela 1, schemat A).

Metody badań

— Liczbę kwasową (L_K) określano wg PN-EN ISO 2114 (2002).

Na podstawie wyznaczonej doświadczalnie wartości L_K obliczano stopień przemiany S , czyli stopień przereagowania użytych w reakcji polikondensacji monomerów kwasowych:

$$S = 100 - \frac{L_{K \text{ dośw.}} \cdot 100}{L_{K0}} [\%] \quad (1)$$

gdzie: $L_{K \text{ dośw.}}$ — liczba kwasowa oznaczona, L_{K0} — liczba kwasowa początkowa.

— Liczbę hydroksylową (L_{OH}) oceniano wg normy PN-EN ISO 2554 (2001).

Na podstawie wartości L_{OH} obliczano ciężar cząsteczkowy (\overline{M}_n) otrzymanych polimerów wg równania (2):

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 56,1 \cdot 1000}{L_{OH} + L_K} \quad (2)$$

— Liczbę jodową (L_J) oznaczano wg PN-87/C-04281.
— Widma FT-IR rejestrowano spektrofotometrem IFS66 firmy Bruker. Polimer w postaci cienkiego filmu nanoszono na płytkę wykonaną z NaCl i umieszczano w komorze aparatu.

— Analizę elementarną przeprowadzono za pomocą urządzenia Elementary Analyser EA 1108. Zawartość procentową węgla i wodoru określono metodą spalania błyskawicznego (Dumasa).

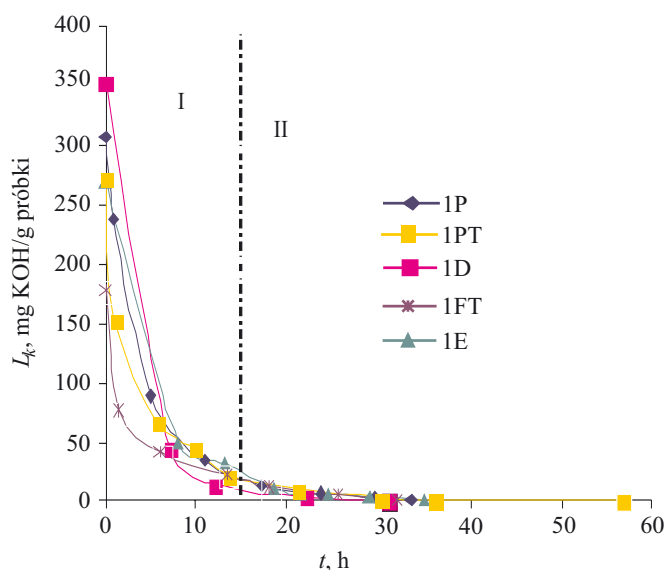
— Analizę termograwimetryczną w przedziale temperatury 50—600 °C wykonano z zastosowaniem aparatu Pyris 1 TGA firmy Perkin Elmer, w atmosferze powietrza lub azotu (gaz o wysokiej czystości 6,0). Szybkość ogrzewania badanych próbek wynosiła 10 deg/min.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

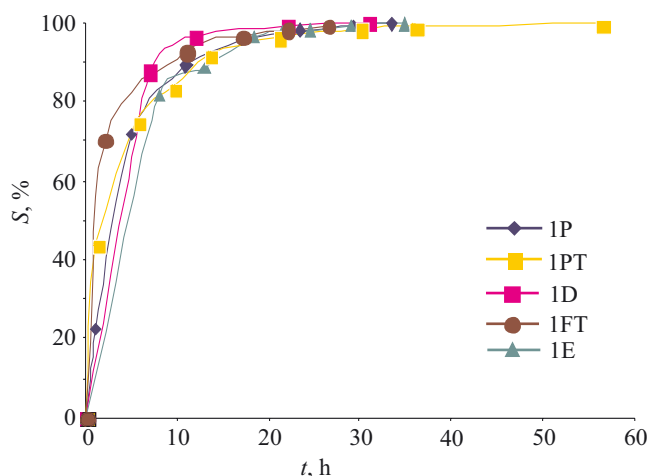
Przebieg syntezy

Proces polikondensacji nienasyconych OAE zakończonych grupami hydroksylowymi kontrolowano oznaczając zmiany liczby kwasowej, odpowiadającej zmianom stopnia przemiany kwasowych komonomerów (rys. 1, 2).

Na podstawie przebiegu krzywych (por. rys. 1), w procesie można wyróżnić dwa etapy różniące się szybkością zachodzących reakcji. Pierwszy etap trwający 5—15 h charakteryzuje się dość dużą szybkością polikondensacji, o czym świadczą dynamiczne zmiany liczby kwasowej a zatem i stopnia przemiany komonomerów kwasowych. Na drugim etapie obejmującym okres pomiędzy 15 i 56 godziną, następuje stopniowy spadek wartości tej szybkości będący konsekwencją zmniejsza-



Rys. 1. Zmiany liczby kwasowej (L_k) nienasyconych OAEE w funkcji czasu syntezy, oznaczenia próbek por. tabela 1
Fig. 1. Change of unsaturated OAEE acid value (L_k) versus time of synthesis; samples denotations as in Table 1



Rys. 2. Zmiany stopnia przereagowania (S) monomerów kwasowych nienasyconych OAEE w funkcji czasu syntezy, oznaczenia próbek por. tabela 1
Fig. 2. Change of conversion degree of (S) of acidic monomers of unsaturated OAEE versus time of synthesis; samples denotations as in Table 1

nia się stężenia komonomerów i wzrostu lepkości syntetyzowanych nienasyconych OAEE. Wydajność procesu polikondensacji nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli (stopień przereagowania kwasowych komonomerów) sięga niemal 100 % (por. rys. 2).

Budowa chemiczna otrzymanych nienasyconych OAEE

Analiza elementarna wykazała, że zawartości węgla, wodoru i tlenu w syntetyzowanych oligo(alkilenoestro-etero)diolach są zbliżone do odpowiednich wartości ob-

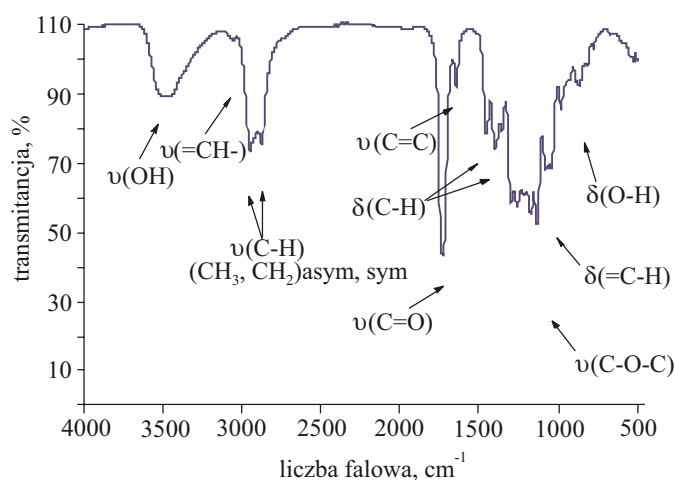
liczonych na podstawie składu użytych komonomerów i ich udziału w syntezie (tabela 2). Wniosek ten potwierdza skład wytworzonych OAEE.

Tabela 2. Wyniki analizy elementarnej uzyskanych nienasyconych OAEE

Table 2. Results of elemental analyses of unsaturated OAEE obtained

Symbol OAEE (por. tabela 1)	Zawartość pierwiastków, % mas.					
	obliczona			oznaczona		
	C	H	O	C	H	O
1D	46,95	8,01	45,04	46,96	8,00	45,04
2D	46,65	8,13	45,22	46,64	8,14	45,22
3D	46,86	7,70	45,44	46,69	7,66	45,65
1P	48,05	8,04	43,91	47,95	8,02	44,03
2P	48,18	8,37	43,45	48,06	7,95	43,99
3P	47,95	9,15	42,90	47,03	9,04	43,93
6P	53,32	8,15	38,53	53,07	7,56	39,37
1E	43,33	8,01	48,66	43,21	7,98	48,81
2E	44,51	7,72	47,77	44,52	7,68	47,80
3E	42,43	8,24	49,33	42,06	8,25	49,69

Obecne w widmie FT-IR (rys. 3) szerokie pasmo absorpcji przy liczbie falowej ok. 3461 cm^{-1} wskazuje, że łańcuchy badanych produktów są zakończone grupami hydroksylowymi. Dwa pasma absorpcji przy $\nu = 2872\text{ cm}^{-1}$ oraz dwa inne przy ν ok. 1455 cm^{-1} i 1351 cm^{-1} , pochodzące od symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających oraz drgań deformacyjnych wiązań C-H świadczą o tym, że otrzymane oligo(alkilenoestro-etero)diole zbudowane są z alifatycznych łańcuchów węglowych. W omawianym widmie występuje również intensywne pasmo absorpcji przy ν ok. 1731 cm^{-1} , które można przypisać drganiom wiązań C=O ugrupowań estrowych obecnych w łańcuchach zsyntetyzowanych



Rys. 3. Przykładowe widmo FT-IR nienasyconego oligo(alkilenoestro-etero)diolu (OAEE 1D)
Fig. 3. Example of FT-IR spectrum of unsaturated oligo(alkylene-ester-ether)diol (D1)

OAAE. Fakt ten potwierdza zachodzenie reakcji pomiędzy grupami kwasowymi i hydroksylowymi użytych komonomerów. Pasma absorpcji przy $\nu = 1137 \text{ cm}^{-1}$ i $\nu = 1041 \text{ cm}^{-1}$ pochodzące od drgań rozciągających ugrupowań -C-O-C-, również dowodzą tworzenia się w procesie polikondensacji grup estrowych, natomiast pasma 1645 cm^{-1} (drgania rozciągające wiązania -C=C-) i 988 cm^{-1} (drgania deformujące wiązań =C-H) świadczą o obecności w łańcuchach otrzymanych OAAE merów pochodzących od użytego w ich syntezie bezwodnika maleinowego.

Charakterystyka nienasyconych OAAE

W tabeli 3 zestawiono oznaczone wartości liczby kwasowej, jodowej i hydroksylowej oraz obliczone ciężary cząsteczkowe badanych nienasyconych OAAE.

T a b e l a 3. Liczby: kwasowa (L_K), hydroksylowa (L_{OH}) i jodowa (L_J) oraz ciężar cząsteczkowy (M_n) zsyntetyzowanych nienasyconych OAAE

T a b l e 3. Values of acid, hydroxyl, iodine (unsaturation degree) numbers and molecular weights of OAAE synthesized

Symbol próbki OAAE (por. tabela 1)	L_K mg KOH/ g próbki	L_{OH} mg KOH/ g próbki	\bar{M}_n	L_J , g I_2 /100 g	
				teoretyczna	oznaczona
1D	0,92	74	1510	32	32
2D	0,65	73	1530	30	28
3D	0,35	78	1270	51	45
4D	0,61	138	810	49	48
5D	0,70	169	660	37	35
1P	1,1	131	900	20	22
2P	0,8	104	1080	8	8
3P	1,3	43	2700	5	6
4P	0,9	95	1200	17	17
5P	1,2	72	1550	18	16
6P	1,7	65	1790	22	21
1E	0,4	72	1550	36	35
2E	1,1	75	1530	41	40
3E	0,8	65	1800	31	30
1PT	1,6	98	1140	15	16
2PT	2,25	89	1260	30	31
1FT	1,63	63	1650	17	17
2FT	1,46	72	2670	21	22

Jak widać stopień nienasycenia (wyrażony jako wartość liczby jodowej) mieści się w przedziale 6—48 g I_2 /100 g. Obliczona wartość L_J jest nieznacznie większa od oznaczonej, co wskazuje na niewielką liczbę wiązań podwójnych biorących udział w reakcjach addycji w toku polikondensacji. Ciężar cząsteczkowy otrzymanych nienasyconych OAAE zależy od stosunku molowego komonomerów, mianowicie najmniejszym ciężarem cząsteczkowym (660) charakteryzuje się OAAE 5D syntetyzowany przy użyciu bezwodnika maleinowego, kwasu adypinowego i glikolu dietylenowego bez

udziału α,ω -dihydroksy[oligo(oksyetylenu)], natomiast największy ciężar cząsteczkowy (2700) wykazuje oligomerol OAAE 3P uzyskany z kwasu adypinowego, bezwodnika maleinowego i α,ω -dihydroksy[oligo(oksyetylenu)] zastosowanego w nadmiarze stechiometrycznym w stosunku do glikolu 1,3-propylenowego.

Właściwości termiczne nienasyconych OAAE

Wybrane nienasycone OAAE wytworzone z zachowaniem równomolowego stosunku substratów (1P, 1E i 1D) wykazują wysoką stabilność termiczną w atmosferze azotu (tabela 4). Największą odpornością termiczną oszacowaną na podstawie wartości temperatury, w której następuje 5 % lub 10 % ubytek masy ($T_{5\%} = 312 \text{ }^\circ\text{C}$ i $T_{10\%} = 345 \text{ }^\circ\text{C}$) odznacza się OAAE 1P syntetyzowany z udziałem glikolu 1,3-propylenowego.

T a b e l a 4. Odporność termiczna wybranych nienasyconych OAAE otrzymanych w warunkach równomolowego stosunku substratów (PG:POE)

T a b l e 4. Thermal stability of selected unsaturated OAAE samples prepared at equimolar ratio of substrates (PG:POE)

Symbol próbki (por. tabela 1)	$T_{5\%}$, $^\circ\text{C}$	$T_{10\%}$, $^\circ\text{C}$
1E	303	336
1P	312	345
1D	308	338

T a b e l a 5. Wpływ stosunku molowego substratów (PG:POE) na odporność termiczną wytworzonych OAAE

T a b l e 5. Effect of molar ratio of substrates (PG:POE) on thermal stability of OAAE prepared

Symbol próbki (por. tabela 1)	$T_{5\%}$, $^\circ\text{C}$	$T_{10\%}$, $^\circ\text{C}$
1P (1:1)	312	345
2P (2:1)	321	352
3P (1:2)	311	340

Badania wpływu ilości użytego w syntezie glikolu 1,3-propylenowego na odporność termiczną nienasyconych OAAE wykazały, że próbka 1P kopolimeru zsyntetyzowanego z zastosowaniem największej ilości glikolu jest najbardziej odporna termicznie ($T_{5\%} = 321 \text{ }^\circ\text{C}$ i $T_{10\%} = 352 \text{ }^\circ\text{C}$, tabela 5).

PODSUMOWANIE

Otrzymano pięć grup nienasyconych oligo(alkileno-estro-etero)dioli o L_K ok. 1 mg KOH/g próbki różniących się składem oraz właściwościami chemicznymi. Produkty te mogą być wykorzystane do wytwarzania nienasyconych poli(estro-eterouretanów) zdolnych do sieciowania w temperaturze pokojowej monomerami winylowymi i allilowymi.

Ustalono, że w zależności od rodzaju użytych komonomerów czas trwania syntezy (bez użycia katalizatora)

nienasyconych OAEE o L_K ok. 1 mg KOH/g próbki wynosi 30—60 h. Najszybciej przebiegała polikondensacja OAEE uzyskanych z udziałem glikolu 1,3-propylenowego i pozostałych komonomerów (seria 1P—6P oraz 1PT i 2 PT).

Analiza widm FT-IR potwierdziła obecność w produktach ugrupowań pochodzących ze wszystkich stosowanych w syntezie substratów.

Ciężar cząsteczkowy obliczony na podstawie wartości liczby hydroksylowej wytworzonych OAEE mieścił się w przedziale 660—2700 i w istotnym stopniu zależał od ilości użytego do syntezy α,ω -dihydroksy[oligo(oksyetylenu)] (POE).

Uzyskane nienasycone OAEE charakteryzowały się korzystną odpornością termiczną.

Materiały tego typu nie są dostępne na rynku handlowym, sposób ich otrzymywania zgłoszono do opatentowania [14].

LITERATURA

1. Aleksandrovic V., Poleti D., Djonlagic J.: *Polymer* 2002, **43**, 3199.
2. *Pat. EP* 1 217 022 (2002).
3. *Pat. EP* 0 930 327 (1999).
4. *Pat. USA* 6 211 305 (2001).
5. *Pat. USA* 6 660 373 (2003).
6. *Pat. USA* 6 388 023 (2002).
7. Kicko-Walczak E., Jankowski P.: *Polimery* 2004, **49**, 747.
8. Pielichowski J., Penczek P., Bogdal D., Wolff E., Gorchyk J.: *Polimery* 2004, **49**, 763.
9. Penczek P., Abramowicz D., Rokicki G., Ostrysz R.: *Polimery* 2004, **49**, 767.
10. *Zgłosz. pat.* P-339 395 (2000).
11. Datta J., Balas J.: *J. Therm. Anal. Cal.* 2003, **74**, 615.
12. Pietkiewicz D., Roslaniec Z.: *Polimery* 2000, **45**, 70.
13. El Fray M., Słonecki J., Broza G.: *Polimery* 1997, **42**, 35.
14. *Zgłosz. pat.* P-381 426 (2005).

Otrzymano 9 IV 2008 r.