

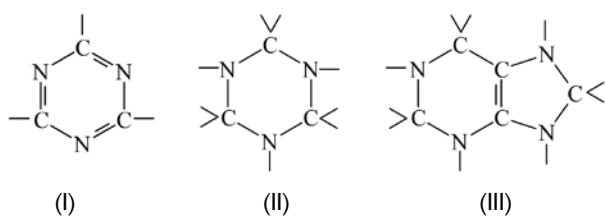
Metody syntezy oligoeteroli nadających się do otrzymywania niektórych polimerów o zwiększonej odporności termicznej

Jacek LUBCZAK – Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 4, 279-288

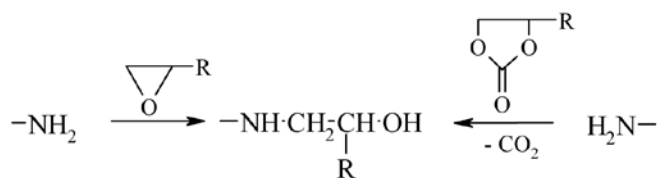
Wstęp

Wprowadzenie niektórych pierścieni heterocyklicznych z atomami azotu do struktury polimeru może wpływać na podwyższenie jego odporności termicznej. W wypadku typowych pianek poliuretanowych za obszar temperaturowy, w którym ich właściwości użytkowe nie ulegają jeszcze istotnym zmianom, przyjmuje się temperaturę 90–110°C [1, 2]. Ich odporność termiczną można zwiększać przez zastosowanie jako jednego z komponentów oligoeterolu zawierającego w swej strukturze termostabilny pierścień heterocykliczny z atomami azotu, np. 1,3,5-triazynowy (tzw. s-triazynowy) (I) [3], perhydro-1,3,5-triazynowy (II) [4] lub purynowy (III) [5]:



Uzyskane w ten sposób tworzywa poliuretanowe są odporne na temperaturę dochodzącą do 200°C i mogą pracować stale w temp. 140–150°C, a chwilowo (do 30 min) nawet w temp. 800°C [2]. Wbudowanie wspomnianych wyżej pierścieni w strukturę innych polimerów, np. poliestrów [6–8] i żywic epoksydowych [9] poprawia także ich odporność termiczną; zwiększa też odporność chemiczną uzyskiwanych z nich tworzyw.

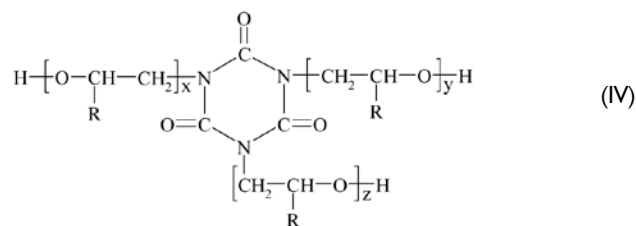
Oligoeterole z pierścieniami azacyklicznymi otrzymuje się najczęściej w wyniku hydroksyalkilowania odpowiednich związków heterocyklicznych, np. kwasu izocyjanurowego [10], melaminy [11–15] lub ich niektórych pochodnych [3, 16, 17] nadmiarem oksiranów i/lub formaldehydem. Stosuje się także węglany alkilenowe jako czynniki hydroksyalkilujące [18]. Należy tu nadmienić, że reakcje grup aminowych z oksiranami i odpowiednimi węglanami alkilenowymi prowadzą do tej samej struktury produktów:



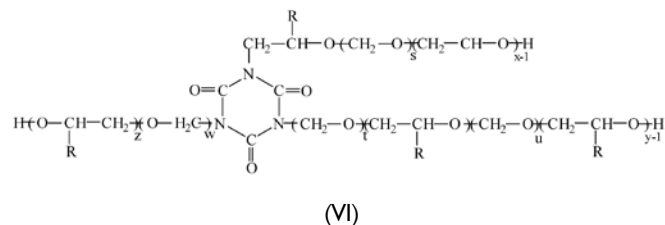
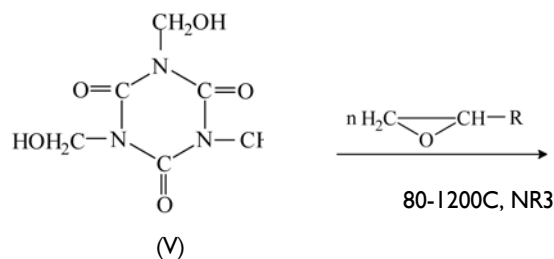
gdzie: R = -H, -CH₃

Hydroksyalkilowanie oksiranami

Najczęściej spotykane oksirany, takie jak tlenek etylenu, tlenek propylenu oraz etery glicydylowe, reagują w kolejnych reakcjach następczo-równoległych z kwasem izocyjanurowym tworząc jako końcowe produkty podstawienia izocyjanurany 1,3,5-tris(hydroksyalkilowe) (IV, x = y = z = 1) [19]:

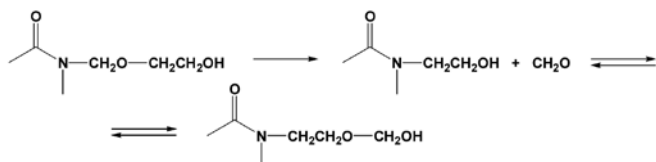


W reakcjach kwasu izocyjanurowego lub jego pochodnych z nadmiarem tlenku etylenu lub tlenku propylenu otrzymuje się trójfunkcyjne oligoeterole (IV, x + y + z = n, n – liczba moli przyłączonego oksiranu/mol kwasu izocyjanurowego) [20, 21] zawierające w swej strukturze termoodporny pierścień s-triazynowy, nadające się do otrzymywania pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej. Wadą tej metody otrzymywania oligoeteroli jest brak dobrych rozpuszczalników kwasu, w których można by prowadzić wspomniane reakcje. W celu uniknięcia tych trudności w pracy [22] zaproponowano inną metodę syntezy oligoeteroli, stosując w miejsce kwasu izocyjanurowego jego dobrze rozpuszczalną pochodną – izocyjanuran 1,3,5-tris(hydroksymetylu) (V). W celu całkowitego wyeliminowania rozpuszczalnika do izocyjanuranu 1,3,5-tris(hydroksymetylu) dodawano 5% wag. wody, uzyskując w ten sposób półstałą żywicę bardzo dobrze rozpuszczalną w oksiranach i reagującą z nimi w kierunku oczekiwanych oligoeteroli (VI) w podwyższonej temperaturze (80–120°C) w obecności trzeciorzędowych amin jako katalizatorów [23]:



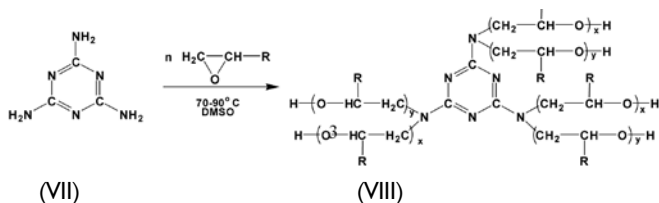
gdzie: R = -H, -CH₃, s + t + u + w = 3, x + y + z = n

Stwierdzono, że formaldehyd zablokowany chemicznie przy azocie pierścienia przez jedną grupę hydroksyalkilową powstałą w wyniku reakcji z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu jest związany nietrwale i w roztworach lub pod wpływem ogrzewania ulega eliminacji, przemieszczając się na koniec łańcucha [22]:



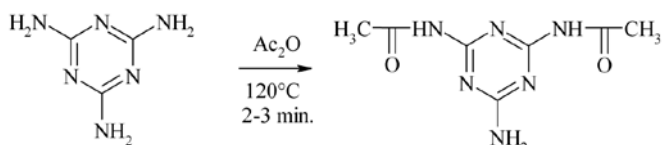
Trwale zablokowanie formaldehydu uzyskuje się w reakcji 1 mola grup N-hydroksymetylowych z dwoma molami oksiranu.

Nieliczna literatura patentowa dotycząca reakcji oksiranów z melaminą (VII) skupia się głównie na otrzymywaniu związków o stopniu addycji oksiranu większym od sześciu [6 ÷ 8]:



gdzie: $x + y + z = n > 6$

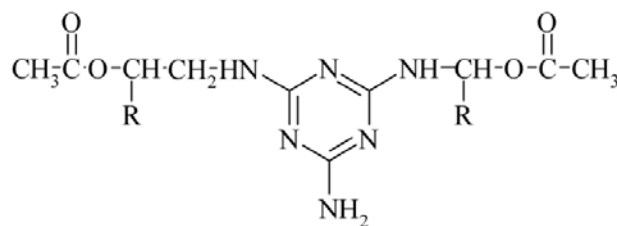
Jako produkty końcowe otrzymuje się ciekłe, żywcowate substancje (VIII) o liczbie hydroksylowej 200-300. Katalizatorami reakcji są tlenki i wodorotlenki metali I i II grupy głównej układu okresowego, a najczęściej wodorotlenek potasu. Nie jest on jednak zbyt efektywnym katalizatorem, ze względu na jego minimalną rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach organicznych (w tym również w DMSO, który jest najlepszym rozpuszczalnikiem melaminy); ponadto w jego obecności otrzymuje się ciemnobrunatne oligoeterole o dużej lepkości. Wspomniane niedogodności zostały usunięte, gdy jako katalizatory zastosowano wodorotlenki alkiloamoniowe, np. wodorotlenek tetrabutyl- [24] lub tetraetyloamoniowy [25], znacznie lepiej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych od stosowanego do tej pory wodorotlenku potasu, co pozwoliło opracować warunki syntezy oligoeteroli z melaminy i oksiranów (temp. 60° – 95°C, rozpuszczalnik DMSO lub DMF, czas reakcji 25 – 60 h) [26]. Liczba moli grup aminowych zablokowanych przez oksiran jest zawsze mniejsza od liczby moli reagującego oksiranu; wskazuje to na udział oksiranu w reakcjach następczych, tzn. w reakcjach z powstającymi grupami hydroksyalkilowymi. Wadą przedstawionej metody syntezy oligoeteroli jest niewielka rozpuszczalność melaminy w DMSO i DMF, ograniczająca szybkość jej reakcji z oksiranami. Poszukiwanie lepiej rozpuszczalnych pochodnych doprowadziło m.in. do zastosowania N,N'-dia-cetylo-melaminy (IX) do otrzymywania oligoeteroli s-triazynowych [16]. Otrzymuje się ją w reakcji 1 mola melaminy z 2 molami bezwodnika octowego [27]:



(IX)

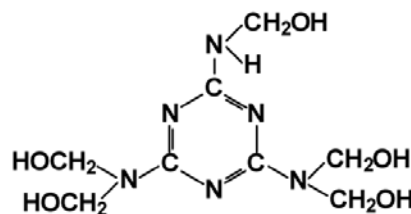
Reakcjom N,N'-diacetylomelaminy z tlenkami etylenu i propylenem towarzyszy wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie nukleofilowe prowadzące do zmiany struktury otrzymywanych oligoeteroli [28] w stosunku do początkowo przewidywanej na podstawie budowy N,N'-diacetylomelaminy [16]. W reakcji 1 mola N,N'-diacetylo-melaminy z 2 molami tlenku etylenu nie powstaje bowiem N,N'-diacetylo-N,N'-bis-(2-hydroksyetylo)melamina ale produkt jej przegrupowania

N,N'-bis(acetyloksyetylo)melamina (X, R = -H). Podobnie przebiega reakcja z tlenkiem propylenem (X, R = -CH₃).



(X)

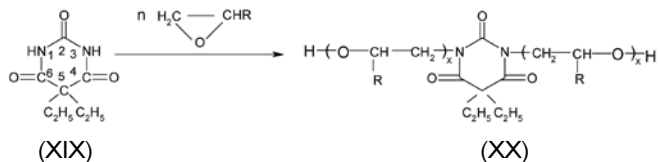
Zastosowanie N,N'-diacetylomelaminy, nieco lepiej rozpuszczalnej w DMSO i DMF od samej melaminy nadal nie rozwiązywało problemu uzyskania pochodnej melaminy o dobrej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych. Wiadomo, że rozpuszczalność melaminy można zwiększyć w reakcjach z formaldehydem, w których powstają (hydroksymetylo)melaminy (np. N,N,N',N',N' -pentakis(hydroksy-metylo)melamina, XI) bardzo dobrze rozpuszczalne w DMSO [29].



(XI)

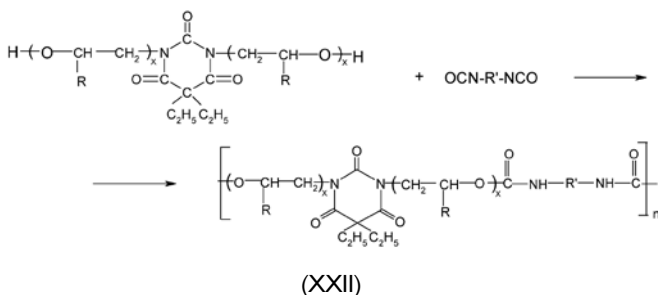
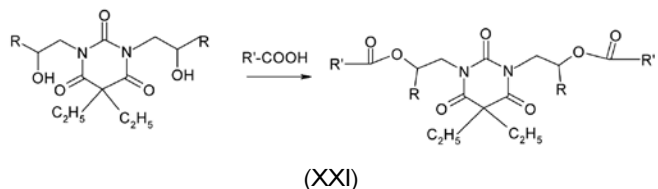
Badania przeprowadzone w pracy [30] wykazały, że jednocześnie z addycją (hydroksymetylo)melamin do tlenku etylenu i tlenku propyleny w środowisku DMSO i DMF zachodzi kondensacja grup hydroksymetylowych, która może prowadzić niekiedy do powstawania produktów usieciowanych. Ilość produktu usieciowanego zależy od rodzaju hydroksymetylowej pochodnej i oksiranu, wyjściowego stosunku molowego reagentów i warunków reakcji [31]. Przyczyną kondensacji jest katalityczny wpływ produktów addycji oksiranu [32 ÷ 34]. Formaldehyd zablokowany w grupie hydroksymetylowej przez jedną cząsteczkę oksiranu może być łatwo uwalniany nawet w temperaturze 40°C z jednoczesnym rozkładem łańcucha eterolowego, przemieszczaniem się cząsteczki formaldehydu na koniec tego łańcucha i tworzeniem nietrwałych grup półcetalowych zdolnych do rozpadu z wydzieleniem formaldehydu [17]. Do syntezy oligoeteroli nadają się pochodne melaminy zawierające 4 i więcej grup hydroksymetylowych w cząsteczce. Użycie „niższych” (hydroksymetylo)melamin sprzyja powstawaniu struktur usieciowanych i produktów zawierających nieprzereagowane grupy aminowe. Stosując się do powyższych zaleceń opracowano warunki syntezy oligoeteroli s-triazynowych z N,N,N',N',N' -pentakis(hydroksymetylo)melaminy i oksiranów (temp. 45-75°C, czas reakcji 25-47 h) [34].

Wadą metody otrzymywania oligoeteroli z (hydroksymetylo)melamin była konieczność usuwania wysokowrzącego rozpuszczalnika po zakończeniu reakcji. W celu uniknięcia wspomnianych trudności poszukiwano pochodnej melaminy, która dobrze rozpuszczałaby się w oksiranie. Stwierdzono, że takie możliwości stwarza reakcja blokowania grup hydroksymetylowych metanolem, prowadząca do powstawania (metoksymetylo)melamin, które poddane z kolei reakcji z glikolem etylenowym dają produkty rozpuszczalne w oksiranach. Metodę syntezy oligoeteroli s-triazynowych na tej drodze opisano w pracy [3]. Przedstawiono ją poniżej na fragmencie struktury hydroksymetylowej pochodnej melaminy:



gdzie: $2x = n$

Pochodne te wykorzystano następnie do otrzymywania estrów (XXI) i poliuretanów (XXII) z pierścieniem pirymidynowym [46, 47]:



Zbadano strukturę poliuretanów oraz ich przemiany fizyczne i fazowe. Stwierdzono, że charakteryzują się one zwiększoną odpornością termiczną w porównaniu do klasycznych tworzyw poliuretanowych. Z kolei w reakcjach polimeryzacji odpowiednich akrylanów i metakrylanów otrzymano nowe polimery z pierścieniem pirymidynowym również o zwiększonej odporności termicznej [46].

Kwas barbiturowy, podobnie jak inne omawiane tu związki azacykliczne reaguje z formaldehydem [47]. Reakcje te są również wygodnym sposobem modyfikacji struktury tego kwasu pozwalającej na otrzymanie wielofunkcyjnych oligoeteroli z pierścieniem pirymidynowym [48 ÷ 51], niemożliwych do uzyskania w bezpośredniej reakcji tego kwasu z oksiranami ze względu na jego tautomerizację do formy trójnolowej.

Hydroksyalkilowanie węglanami alkilenowymi

Jak już o tym wspomiano, oligoeterole można otrzymać bezpośrednio w reakcjach związków azacyklicznych z węglanami alkilenowymi, takimi jak węgiel etylenu (WE) i węgiel propylenu. Ze względu na bardzo ograniczoną rozpuszczalność omawianych tu związków azacyklicznych w rozpuszczalnikach organicznych występowały trudności przeprowadzania syntezy takich oligoeteroli i w budowywania termostabilnych pierścieni z atomami azotu w strukturę nie tylko poliuretanów ale i innych polimerów. Większość bowiem wspomnianych azacykli związków rozpuszcza się tylko w DMSO i/lub w wodzie. W praktyce reakcje z oksiranami prowadziło najczęściej w DMSO, gdyż oksirany reagują łatwo z wodą tworząc jako produkty uboczne glikole i poliglikole. Po zakończeniu reakcji, w trakcie usuwania przez destylację wysokowrzącego DMSO, rozkładał się on zanieczyszczając oligoeterole produktami swojego rozkładu i nadawał im nieprzyjemny zapach. Dodatkową wadą było również to, że oksirany są związkami niskowrzącymi, toksycznymi, łatwopalnymi oraz tworzącymi z powietrzem mieszaniny wybuchowe, co znacznie utrudniało prowadzenie reakcji i stwarzało niebezpieczeństwo pożaru i wybuchu [52]. Zastosowanie w miejsce związków azacyklicznych ich hydroksymetylowych pochodnych ułatwiało prowadzenie reakcji z oksiranami wskutek lepszej rozpuszczalności tych pochodnych w rozpuszczalnikach organicz-

nych, a nawet niekiedy w samych oksiranach. Podstawową wadą tej metody było uwalnianie się formaldehydu zablokowanego przez jedną cząsteczkę oksiranu i jego przegrupowywanie się na koniec łańcucha eterolowego; stąd konieczność stosowania większego nadmiaru tych oksiranów podczas otrzymywania oligoeteroli z hydroksymetylowych pochodnych niż w bezpośrednich reakcjach związków azacyklicznych z oksiranami. Poszukiwania innych metod syntezy oligoeteroli, nie wymagających stosowania rozpuszczalnika, w których reakcja zachodziłaby bezpośrednio między związkiem azacyklicznym a czynnikiem hydroksyalkilującym doprowadziły do zastosowania węglanów alkilenowych do syntezy wspomnianych oligoeteroli. Dodatkową zaletą stosowania węglanów alkilenowych jest ich niepalność, nietoksyczność oraz bardzo duża polarność [53], dzięki czemu mogą one częściowo rozpuszczać w sobie wspomniane związki azacykliczne; są więc równocześnie reagentami i rozpuszczalnikami, których nie trzeba usuwać po zakończeniu reakcji, bowiem wchodzi one całkowicie w reakcje ze związkami azacyklicznymi. Pierwsze sugestie dotyczące możliwości wykorzystania węglanów alkilenowych do syntezy oligoeteroli z pierścieniami azacyklicznymi pochodzą z pracy [54] z roku 1993, w której wskazywano, że węglany alkilenowe nadawałyby się do otrzymywania oligoeteroli w reakcjach z melaminą.

W celu otrzymania oligoeteroli z pierścieniem perhydro-1,3,5-triazynowym należy prowadzić reakcje kwasu izocyjanurowego (KI) z odpowiednim nadmiarem węgla etylenu, bowiem jak wykazano w pracy [55] produkty o charakterze żywic, pozbawione niższych N-(2-hydroksyetylowych) pochodnych kwasu, które są ciałami stałymi, otrzymuje się dopiero przy stosunku molowym KI : WE 1 : > 5. Reakcje z udziałem węgla etylenu prowadzi się w temperaturze 155-160°C w ciągu 3 godzin stosując węgiel potasu jako katalizator. Reakcji otrzymywania oligoeteroli z kwasu izocyjanurowego i węgla propylenu nie należy prowadzić w obecności węgla potasu jako katalizatora, gdyż po zakończeniu reakcji w produkcie pozostaje zawsze niewielka ilość stałego izocyjanuranu potasu tworząca podczas syntezy oligoeteroli. Najlepszym katalizatorem tych reakcji jest 1,4-diazobicyklo[2.2.2]oktan lub wodorotlenek tetrabutylamoniowy, a proces należy prowadzić w temperaturze 175-180°C [56].

Badania wykazały, że przy stosunku molowym melaminy do węglanów alkilenowych 1 : < 12 w obecności katalizatorów proponowanych w patencie [57], tj. węgla i wodorotlenku potasu powstają produkty żywcowate zanieczyszczone stałymi, niższymi hydroksyalkilowymi pochodnymi i melaminą, zatem proponowane katalizatory są nieefektywne. Dobrym katalizatorem reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi okazał się również 1,4-diazobicyklo[2.2.2]oktan [58, 59]. Produkty żywcowate pozbawione stałych zanieczyszczeń otrzymuje się już przy stosunku molowym melaminy do węgla etylenu 1 : 6. Reakcje otrzymywania oligoeteroli prowadzi się w temperaturze 160-165°C z węglanem etylenu i 175-180°C z węglanem propylenu.

Badania reakcji kwasu moczowego z węglanami alkilenowymi wykazały, że przy nadmiarze węglanów etylenu i propylenu następuje powolne roztwarzanie kwasu i powstają oligoeterole zawierające w swej strukturze pierścień purynowy [60, 61]. Reakcje otrzymywania tych oligoeteroli z udziałem węgla etylenu prowadzi się w temperaturze ok. 180°C stosując 1,4-diazobicyklo[2.2.2]oktan jako katalizator. Oligoeterole z kwasu moczowego i węgla propylenu otrzymuje się w obecności wodorotlenku tetrabutylamoniowego i wodorotlenku potasu jako katalizatorów, w temperaturze ok. 185°C [61]. Uzyskane oligoeterole wykazują większą stabilność termiczną niż otrzymane z hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego i oksiranów, ponieważ w strukturze tych ostatnich występują nietrwałe ugrupowania oksymetylenowe, które mogą obniżać termoodporność otrzymywanych tworzyw. Podobnie odporność termiczna pianek poliuretanowych uzyskanych z tych oligoeteroli i izocyjanianów jest większa w porównaniu z piankami uzyskiwanymi z oligoeteroli otrzymywanych z hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego.

Wstępne badania autora wykazują, że węglany alkilenowe mogą być dobrymi czynnikami hydroksyalkilującymi takich nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych związków azacyklicznych, jak izocyjanuran melaminy, melam lub melem. Zwłaszcza ten ostatni charakteryzuje się bardzo dużą odpornością termiczną, gdyż rozkłada się w temperaturze czerwonego żaru (powyżej 660°C), co prawdopodobnie stwarza możliwość otrzymywania materiałów polimerowych o jeszcze większej odporności termicznej niż uzyskiwano na omówionych tu związkach azacyklicznych.

Niestety, kwas barbiturowy nie może być bezpośrednio użyty do otrzymywania oligoeteroli w reakcjach z węglanami alkilenowymi, bowiem podobnie jak pod wpływem oksiranów, następuje jego tautomerizacja do formy trójnolowej, nierozpuszczalnej w środowisku reakcji i praktycznie nie reagującej z węglanami. To jest przyczyną, że w literaturze przedmiotowej nie spotyka się informacji na temat wykorzystania kwasu barbiturowego do otrzymywania oligoeteroli w reakcjach z węglanami alkilenowymi. Do niedawna jedyną drogą pozwalającą na ich otrzymanie były reakcje kwasu barbiturowego z formaldehydem a następnie z oksiranami, w których nie tworzyła się forma trójnolowa. Ostatnio zaproponowano bardzo dobrą metodę syntezy takich oligoeteroli w reakcjach kwasu barbiturowego z glicydolem. W podwyższonej temperaturze kwas rozpuszcza się częściowo w glicydolu i reaguje z nim dając hydroksyalkilowe pochodne tego kwasu, zdolne do bezpośredniej reakcji z oksiranami i węglanami alkilenowymi w kierunku powstawania oligoeteroli z pierścieniem pirymidynowym, nadających się następnie do produkcji pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej [62, 63].

Podsumowanie

W wyniku nadmiarowego hydroksyalkilowania niektórych związków azacyklicznych lub ich hydroksymetylowych pochodnych uzyskuje się oligoeterole nadające się do otrzymywania tworzyw o zwiększonej odporności termicznej. Najczęściej stosowanymi czynnikami hydroksyalkilującymi są oksirany, takie jak tlenek etylenu i tlenek propylenu. W ostatnich latach coraz częściej stosuje się węglany alkilenowe jako czynniki hydroksyalkilujące. Podstawową trudnością występującą podczas syntezy oligoeteroli z użyciem tlenku etylenu i tlenku propylenu jest niska temperatura wrzenia tych oksiranów (14°C i 34°C), ich palność i łatwość tworzenia z powietrzem mieszanin wybuchowych. Wad tych można uniknąć, jeżeli w miejsce oksiranów wprowadzi się wysokowrzący, niepalny i nietoksyczny węgiel etylenu lub węgiel propylenu. Dodatkową zaletą stosowania wspomnianych węglanów jest możliwość ogrzewania mieszaniny reakcyjnej pod chłodnicą zwrotną bez konieczności stosowania reaktorów ciśnieniowych i rozpuszczalność w nich związków azacyklicznych w temperaturze prowadzenia procesu.

Literatura

- Śnieżek T., Montewski W., Wojciechowski J., Jagiełło R.: Pat. polski, 5892 I (1970).
- Wirpsza Z.: Poliuretany. WNT 1991, str. 254.
- Lubczak J., Chmiel E.: Polimery 1990, **35(6)**, 194.
- Kucharski M., Lubczak J.: Polimery, 1985, **30(9)**, 354.
- Cisek-Cicirko I., Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 2000, **77**, 2667.
- Day H. M., Patterson D.G.: Mod. Plastics, 1952, **29(11)**, 116.
- Mabley D.W., Lange D.J., Lee D.J.: Patent USA 4446300 (1984).
- Lindvay M.W., Knerr A. R., Sollner G.H.: Patent USA 4849465 (1989).
- Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: Żywność epoksydowa. WNT 1982, str. 462.
- Walles W. E., Davies J. J.: Patent USA 3265694 (1966).
- Lengsfeld W.: Patent RFN 21 18868 (1972).
- Kaiser D., Zane J.: Patent holend. 636694 (1964).
- Langrish J., Marklow R.: Patent GB 1049288 (1966).
- Kucharski M., Lubczak J.: Acta Polym. 1991, **42(4)**, 186.
- Kucharski M., Lubczak J.: Patent polski 166339 (1992).
- Lubczak J.: Acta Polym. 1990, **41(8)**, 464.
- Lubczak J.: Polimery 1995, **40(9)**, 509.
- Shaikh A.G., Sivaram S.: Chem. Rev. 1996, **96**, 951.
- Cummins R.W.: J. Org. Chem. 1963, **28**, 85.
- Frisch K., Tummers D., Nijenhuis A: Patent USA 4198505 (1980).
- Śnieżek T., Andrysiak E., Montewski W., Gniadowska H., Wojciechowski J.: Patent polski 69168 (1973).
- Kucharski M., Lubczak J., Rokaszewski E.: Chemia Stos. 1983, **27(1 2)**, 65.
- Kucharski M., Lubczak J., Rokaszewski E.: Patent polski 130 709 (1986).
- Kucharski M., Lubczak J.: Acta Polym. 1991, **42(4)**, 186.
- Kucharski M., Lubczak J.: Patent polski 166339 (1992).
- Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 1995, **58**, 559.
- Cason J.: J. Am. Chem. Soc. 1947, **69**, 495.
- Lubczak J.: Appl. Spectrosc. 1997, **51(3)**, 438.
- Sato K. Bull. Chem. Soc. Japan 1967, **40(6)**, 1547.
- Kucharski M., Lubczak J.: Polimery 1984, **29(7)**, 264.
- Lubczak J.: Polimery 1987, **32(8)**, 314.
- Lubczak J.: Indian J. Chem. 1994, **33B(2)**, 125.
- Lubczak J.: Indian J. Chem. 1994, **33B(7)**, 651.
- Lubczak J.: React. Funct. Polym. 1998, **38**, 51.
- Lubczak J., Kucharski M., Piątkowski W.: Patent polski 184977 (2003).
- Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 1997, **66**, 423.
- Katalog odczynników, Reagents Chemicals Diagnostics, Merc, 1996.
- Lubczak J., Cisek-Cicirko I., Myśliwiec B.: React. Funct. Polym. 2002, **53**, 113. 39. Wirpsza Z., Brzeziński J.: Aminoplasty. WNT, 1970, str. 106.
- Cisek-Cicirko I., Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 2002, **83**, 1955.
- Lubczak J., Mendyk E.: Heterocycl. Comm. 2008, **14**, 149.
- Firma CIBA-GEIGY: Patent GB 1290729 (1969).
- Batzer H., Basel-Land H., Habermeier J., Basel-Land A., Porret D.: Patent USA 3629263 (1971).
- Batzer H., Habermeier J., Porret D.: Patent USA 4161594 (1979).
- Kosterna J., Lubczak J.: Heterocycl. Comm. 2008, **14**, 199.
- Kosterna J., Lubczak J.: Polimery 2009, **54**, 581.
- Ślęczka A., Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 2006, **101**, 3468.
- Ślęczka A., Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 2007, **106**, 4067.
- Ślęczka A., Lubczak J.: e-Polymers, International Polymer Seminar Gliwice, 2005, P-027, 1.
- Ślęczka A., Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 2009, **112**, 1601.
- Ślęczka A., Lubczak J.: Polimery 2008, **53**, 760.
- Kijowska D.: Przemysł Chemiczny 2005, **84**, 678.
- Clements J. H.: Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates, Hunstman Petrochemical Corporation, Clements J. H., Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates, Hunstman Petrochemical Corporation, http://www.hunt-sman.com/performance_products/Media/Reactive_Applications_of_Cyclic_Alkylene_Carbonates.pdf.
- Lubczak J., *Polyethers obtained from melamine and alkylene carbonates*. Materiały XI Konferencji Naukowej MODYFIKACJA POLIMERÓW, Duszyniki Zdrój 1993, str. 159.
- Poplewska I., Węglowska E., Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci., 2004, **91**, 2750.
- Węglowska E., Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 2005, **98**, 2130.
- Dowbenko R., Christenson R.: Patent USA 3265668 (1966).
- Kucharski M., Kijowska D.: J. Appl. Polym. Sci. 2001, **80**, 1776.
- Kucharski M., Kijowska D.: J. Appl. Polym. Sci. 2003, **89**, 104.
- Lubczak J.: Polimery 2005, **50**, 15.
- Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci. 2006, **101**, 2482.
- Góra E., Lubczak J.: *Oligoeterole i pianki poliuretanowe z pierścieniem pirymidynowym*, Modyfikacja polimerów, Stan i perspektywy w roku 2011 Wydawnictwo TEMPO s. c. Wrocław 2011, str. 71.
- Lubczak J., Cyzio K., Góra E.: Zgłoszenie patentowe P-392698 (Polska).

Prof. dr hab. inż. Jacek LUBCZAK jest obecnie kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej PRz. Studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Stopień doktora nauk chemicznych nadała mu Rada Mat-Fiz-Chem UMCS w Lublinie. Tam również uzyskał stopień doktora habilitowanego w zakresie chemii organicznej i chemii polimerów W 2011 r. postanowieniem Prezydenta RP otrzymał tytuł naukowy profesora w dziedzinie nauk chemicznych. W dorobku ma 6 książek o charakterze dydaktycznym dla studentów i uczniów szkół średnich oraz ok. 100 artykułów w czasopiśmie naukowych i materiałach konferencyjnych krajowych i zagranicznych a także wiele wystąpień (ok. 170) na konferencjach naukowych. Prowadzi badania dotyczące hydroksyalkilowania trudno rozpuszczalnych związków azacyklicznych w kierunku otrzymywania oligo- i polieteroli nadających się do otrzymywania polimerów o zwiększonej odporności termicznej.