

MAREK CYPRYK^{*)}, JULIAN CHOJNOWSKI, KRZYSZTOF KAŻMIERSKI, JAN KURJATACentrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Mechanizm kationowej polimeryzacji cyklosiloksanów z otwarciem pierścienia — interpretacja nowych wyników

MECHANISM OF THE CATIONIC RING OPENING POLYMERIZATION OF CYCLOSILOXANES — INTERPRETATION OF NEW RESULTS

Summary — Mechanism of the cationic ring opening polymerization of cyclosiloxanes is still not fully understood. For example, the role of tertiary silyloxonium ions as the intermediates in this process is still controversial. Formation of trisilyloxonium ions generated from hexamethylcyclotrisiloxane, D₃, and octamethylcyclotetrasiloxane, D₄, was observed by ²⁹Si NMR spectroscopy at low temperatures and the ring opening polymerization (ROP) of these monomers in the presence of such ions was demonstrated. Kinetics of the polymerization of cyclic oxymultisilylene, [(Me₂Si)₂O]₂, ²D₂, and the direct observation of trisilyloxonium ions in the polymerization system under low nucleophilic conditions is in favour of this mechanism [equations (3), (4), (8)]. The results of sequence analysis in the polymer formed by cationic ROP of cyclotrisiloxanes, containing different siloxane units in the molecule (Markov statistics — Table 1, Schemes B and C), were interpreted in terms of the chain extension mechanism involving reversible deactivation, in which the cyclic trisilyloxonium ion is not a persistent active propagation center but only a transient intermediate in each act of monomer addition. Polymerizations of strained cyclotrisiloxanes (such as D₃), unstrained cyclotetrasiloxanes (such as D₄) and cyclic oxymultisilylenes (such as ²D₂) seem to proceed according to the common mechanism. The differences in kinetics and thermodynamics of the polymerization of these monomers can be explained by the differences in the ring strain and in the nucleophilicity of these monomers relative to that of the oxygen atoms in a polymer.

Key words: cyclosiloxanes, cationic ring opening polymerization, active center structure, trisilyloxonium ion, propagation mechanism.

Kationowa polimeryzacja cyklosiloksanów z otwarciem pierścienia jest interesująca z punktu widzenia technologicznego ze względu na szybki przebieg procesu w temperaturze pokojowej oraz możliwość zastosowania łatwego do usunięcia katalizatora; ponadto stanowi ona alternatywę polimeryzacji anionowej w przypadku kiedy podstawniki przy atomie krzemu są nieodporne na zasady. Z tych powodów kationowa polimeryzacja cyklosiloksanów już od kilkudziesięciu lat jest przedmiotem badań, które wykazały, że proces ten jest skomplikowany i składa się z wielu reakcji elementarnych, nie do końca rozpoznanych.

Najbardziej istotne cechy kationowej polimeryzacji cyklosiloksanów stanowią następujące charakterystyczne zjawiska [1—3]:

— powstawanie jednocześnie z polimerem, niezależnie od użytego monomeru, znacznej ilości cyklicznych oligomerów, co jest największą wadą tej metody;

— dominacja na kontrolowanym kinetycznie etapie polimeryzacji naprężonych cyklotrisiloksanów (R₂SiO)₃ pierścieni będących wielokrotnością monomeru (R₂SiO)_{3n};

— proporcjonalny wzrost stężenia polimeru i produktów cyklicznych w polimeryzacji nienaprężonych cyklosiloksanów [(R₂SiO)_n gdzie n ≥ 4], aż do osiągnięcia stanu równowagi;

— utrzymywanie się aktywności kwasu (inicjatora) w ciągu całego procesu (ciągłe inicjowanie);

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: mcypryk@bilbo.cbmm.lodz.pl

— występowanie zjawisk asocjacyjnych (poprzez wiązania wodorowe), co powoduje skomplikowanie kinetyki polimeryzacji [wysoki rząd względem kwasu (2—3), ujemny lub bliski zeru rząd zewnętrzny względem monomeru, złożony wpływ wody na szybkość reakcji] [4—7];

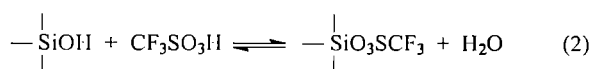
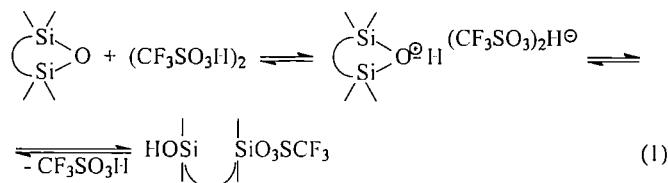
— proporcjonalny wzrost wraz z konwersją monomeru stężenia polimeru i produktów cyklicznych;

— proporcjonalny wzrost liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru (\bar{M}_n) z konwersją w połączeniu ze względnie szerokim rozrzutem \bar{M}_w/\bar{M}_n (1,6—2,0) [1—3, 8, 9].

W niniejszym opracowaniu przedstawimy najnowsze poglądy na temat złożonego i nie do końca wyjaśnionego mechanizmu tego procesu.

INICJOWANIE

Często stosowanym inicjatorem kationowej polimeryzacji cyklosiloksanów jest kwas trifluorometanosulfonowy (kwas triflatowy) ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Inicjowanie polega na acydolitycznym rozerwaniu wiązania siloksanowego [równanie (1)]. Na podstawie badań kinetycznych stwierdzono, iż aktywnymi postaciami kwasu w tej reakcji są jego homokompleksy wodorowe (dimery i trimery) [10].



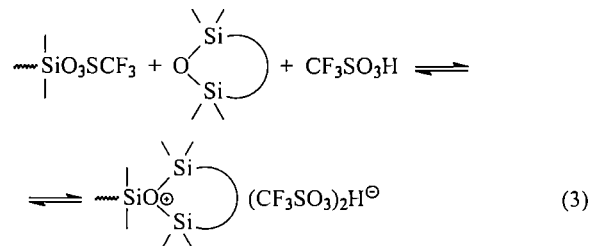
Grupy końcowe ulegają szybkiej wymianie [równanie (2)] [8, 11]. W konsekwencji łańcuch polimeru rośnie w obydwu kierunkach.

MECHANIZM CYKLIZACJI W POLIMERYZACJI NAPRĘŻONYCH CYKLOTRISILOKSANÓW

Na kinetycznym etapie polimeryzacji naprężonych cyklotrisiloksanów (R_2SiO)₃ oprócz liniowego polimeru tworzą się znaczne ilości pierścieni (R_2SiO)_{3n} będących wielokrotnością monomeru. Inne rodzaje pierścieni występują w znikomych ilościach. Wykluczony jest *back-biting* jako podstawowy proces tworzenia oligomerów cyklicznych, w takim bowiem przypadku rozkład pierścieni byłby proporcjonalny do obserwowanego w stanie równowagi. Analiza statystyczna (statystyka gaussowska) rozkładu produktów cyklicznych wyklucza także mechanizm ekspansji pierścienia. Przyjmuje się więc, że cyklizacja jest wynikiem wewnątrzcząsteczkowej kondensacji końców łańcucha [12].

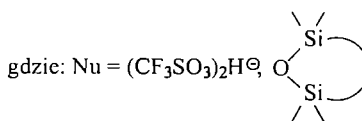
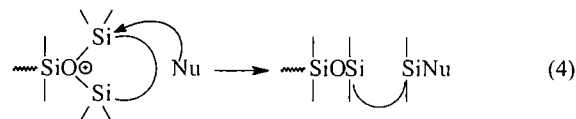
MECHANIZM WZROSTU ŁAŃCUCHA

Struktura aktywnego ośrodka propagacji wciąż budzi kontrowersje. Analogicznie do mechanizmu polimeryzacji cyklicznych eterów i acetalu [13, 14], powszechnie przyjmuje się, że w wyniku nukleofilowego ataku monomeru na zaktywowany kwasem estrowy koniec łańcucha powstaje jon trisiloksoniowy o strukturze cyklicznej [równanie (3)] [15]. O tej właśnie strukturze aktywnego ośrodka świadczy fakt, że jony takie udało się

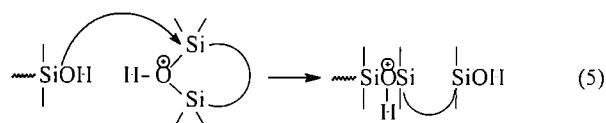


zaobserwować w widmach ²⁹Si NMR w niskiej temperaturze w reakcji generowanego *in situ* kationu silileniowego z siloksanami w środowisku o małej nukleofilowości. Wykazano również, że w tych warunkach zachodzi polimeryzacja cyklosiloksanów [16].

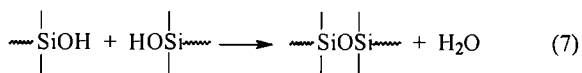
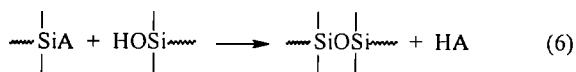
Wzrost łańcucha może następować w wyniku nukleofilowego ataku przeciwjonu na endocykliczny atom krzemu z jednoczesną dezaktywacją aktywnego ośrodka lub innej cząsteczki monomeru [równanie (4)]:



Jednak porównanie kinetyki polimeryzacji inicjowanej jonem sililoksoniowym i kwasem triflatowym pokazuje, że ta druga reakcja jest szybsza, co wg Sigwalta [17] przemawia za odmiennym mechanizmem obu polimeryzacji. Podobnie jak w polimeryzacji oksiranów w pewnych warunkach [13], nie można wykluczyć mechanizmu wzrostu poprzez aktywowany monomer — równanie (5):



Omówiona powyżej analiza mechanizmu cyklizacji wskazuje na możliwość udziału kondensacji międzycząsteczkowej na drodze homofunkcyjnej kondensacji grup silanolowych [równanie (6)] lub heterofunkcyjnej kondensacji grupy silanolowej z estrową [równanie (7)] [12]. Badania kinetyczne kondensacji siloksanoli w śro-



dowisku kwaśnym potwierdzają jej szybki przebieg [18].

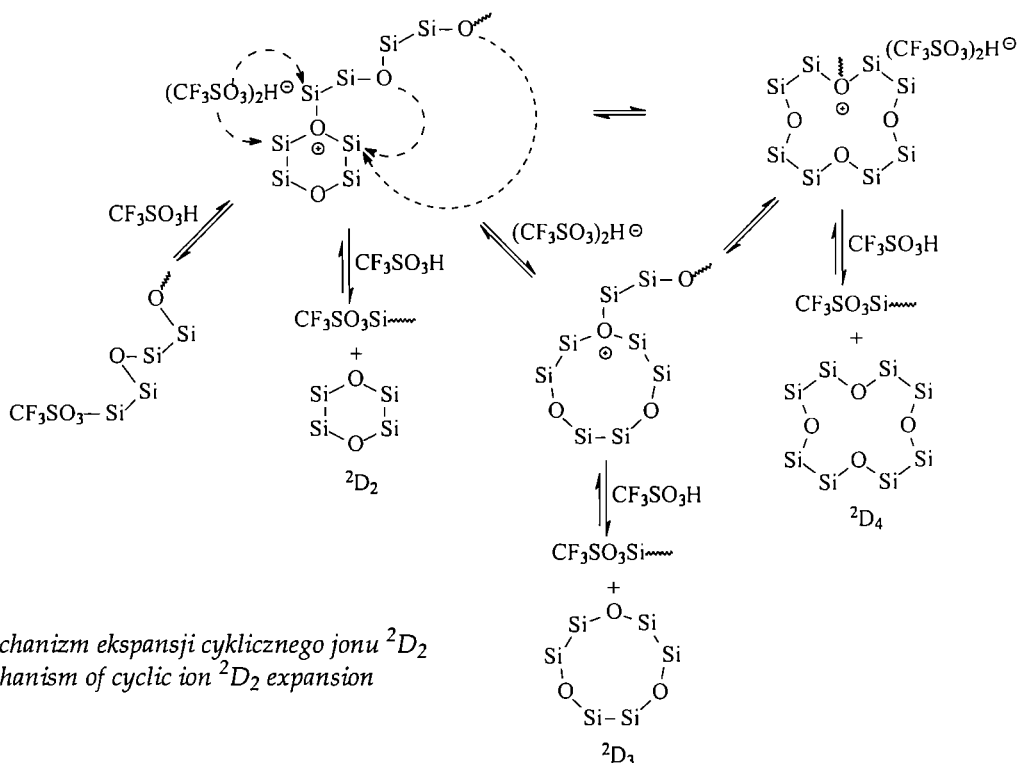
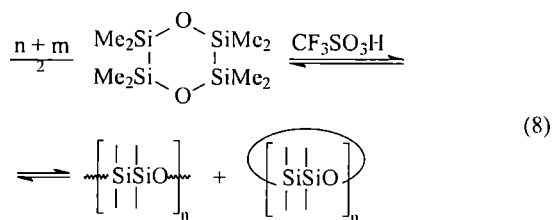
Zakładano także udział jonów silileniowych w polimeryzacji [19], chociaż ich występowanie wydaje się mało prawdopodobne w środowisku o dużym stężeniu nukleofilów (grupy siloksanowe, aniony kwasu, woda) [5, 6].

KATIONOWA POLIMERYZACJA TETRAKIS(DIMETYLOSILA)DIOKSANU

Polimeryzacja tetrakis(dimetylosila)dioksanu (${}^2\text{D}_2$), podobnie jak polimeryzacja cyklosiloksanów, polega na rozerwaniu wiązania Si-O w monomerze i jego odtworzeniu w łańcuchu polimeru. Kinetyka i termodynamika

powodzą szybkość polimeryzacji [20, 21]. Podobieństwo obu procesów pozwala przyjąć, że ich mechanizmy są jednakowe.

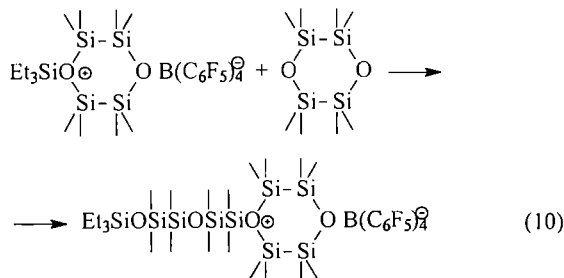
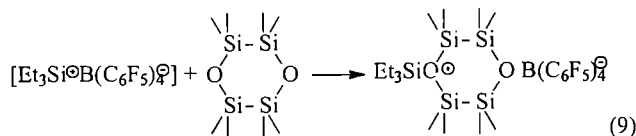
Analiza kinetyki polimeryzacji kationowej ${}^2\text{D}_2$ inicjowanej kwasem triflatowym wskazuje na udział jonów sililoksoniowych w tym procesie. Zaobserwowano mianowicie, że *quasi*-równowaga pomiędzy oligomerami cyklicznymi osiągnięta jest znacznie szybciej niż równowaga pomiędzy związkami cyklicznymi i polimerem, co można wyjaśnić ekspansją cyklicznego fragmentu jonu oksoniowego w wyniku ataku tlenu z łańcucha, podobnie jak w klasycznym mechanizmie *back-biting* (schemat A) [12].



Schemat A. Mechanizm ekspansji cyklicznego jonu ${}^2\text{D}_2$
Scheme A. Mechanism of cyclic ion ${}^2\text{D}_2$ expansion

tego procesu wykazuje bliskie podobieństwo do odpowiednich cech polimeryzacji D_4 (oktametylocyklotetrasiloksanu) inicjowanej $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. W obu reakcjach obserwuje się jednoczesne tworzenie cyklicznych oligomerów i polimeru. Polimeryzacja zarówno ${}^2\text{D}_2$, jak i D_4 prowadzi do równowagi z podobnymi udziałami frakcji cyklicznej i liniowej [równanie (8)]. Oba procesy charakteryzują się zbliżonymi wartościami parametrów termodynamicznych oraz wpływem dodatku wody na począt-

Obliczenia kwantowo-mechaniczne przewidywały, że ${}^2\text{D}_2$ jest znacznie bardziej zasadowy i nukleofilowy niż typowe cyklosiloksany. Można było zatem oczekiwać, że powstałe jony sililoksoniowe będą trwalsze i łatwiejsze do obserwacji w środowisku polimeryzacyjnym. W istocie, w warunkach małej nukleofilowości, jakie zastosował Olah, zaobserwowano za pomocą spektroskopii ${}^{29}\text{Si}$ NMR nie tylko jony generowane w wyniku oddziaływania inicjatora z monomerem [równanie (9)], ale



także jon powstały w wyniku addycji monomeru do łańcucha, czyli produkt pierwszego etapu propagacji [równanie (10)]. Bezpośrednia identyfikacja jonów trisiloksoniowych w widmach ^{29}Si NMR stanowi istotne potwierdzenie udziału tych jonów w propagacji cyklosiloksanów i cyklooksydisililenów [22].

ANALIZA SEKWENCJI MERÓW W POLIMERYZACJI CYKLOTRISILOKSANÓW Z RÓŻNYMI PODSTAWNIKAMI

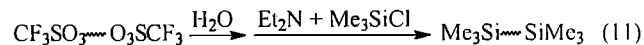
Istotnych informacji na temat mechanizmu kationowej polimeryzacji cyklosiloksanów dostarczyły badania mikrostruktury polimerów otrzymanych w wyniku polimeryzacji cyklotrisiloksanów o różnych podstawnikach wobec kwasów protonowych (schemat B). Analiza rozkładu sekwencji podstawników w tych polimerach na podstawie widm ^{29}Si NMR i statystyki Markova 1. rzędu prowadzi do wniosku, że polimeryzacja jest wysoce chemoselektywna — tzn. reakcje rozerwania łańcucha polimeru i mieszania jednostek siloksanowych są nieznaczące — jednak addycja monomeru nie jest regioselektywna [23, 24]. Z analizy statystycznej układu modelowego polimeryzacji difenylotetrametylocyklotrisiloksanu wynikają cztery równoważne matematycznie rozwiązania (tabela 1).

Tabela 1. Udziały sekwencji generowanych w wyniku addycji monomeru do łańcucha polifenylometylosiloksanu otrzymanego w polimeryzacji 1,1-difenylo-3,3,5,5-tetrametylocyklotrisiloksanu inicjowanej $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wg analizy statystycznej Markova 1. rzędu; oznaczenia symboli patrz schemat B

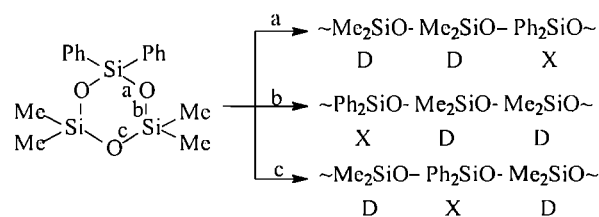
Tabela 1. Fractions of sequences generated by addition of monomer to the polyphenylmethylsiloxane chain obtained by polymerization of 1,1-diphenyl-3,3,5,5-tetramethylcyclosiloxane initiated by $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, calculated according to Markov 1st order statistics; symbols denotations — see Scheme B

Sekwencja meru	Rozwiązanie statystyczne			
	I	II	III	IV
DDX (a)	0,31	0,00	0,70	0,00
XDD (b)	0,00	0,31	0,00	0,69
DXD (c)	0,69	0,69	0,30	0,31

Aby rozstrzygnąć, które rozwiązanie jest właściwe, przeprowadziliśmy badania rozkładu sekwencji na końcach łańcucha metodą spektroskopii ^{29}Si NMR [23]. W tym celu polimeryzację przerywano dodatkiem H_2O , a następnie utworzone w ten sposób końcowe grupy silanolowe przekształcano w grupy trimetylosililowe pod wpływem nadmiaru mieszaniny $\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{Et}_3\text{N}$ [równanie (11)]. Wynik $[\text{DDXM}] = 35\%$ i $[\text{DXDM}] = 65\%$ jest



zgodny z rozwiązaniem I w tabeli 1. Oznacza to, iż otwarcie pierścienia monomeru przebiega poprzez rozerwanie wiązania a lub c (schemat B), natomiast nie następuje rozerwanie wiązania b i generowanie sekwencji XDD.

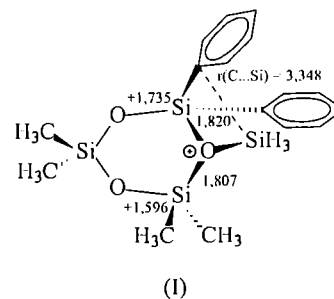


Schemat B. Sekwencje merów w polimeryzacji difenylotetrametylocyklotrisiloksanu; a, b, c — odpowiednie rozrywane wiązania w pierścieniu

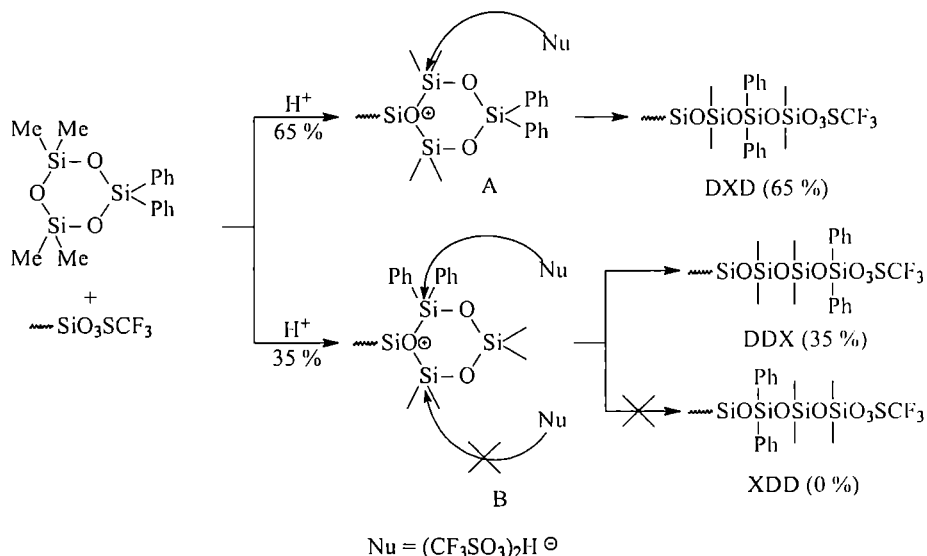
Scheme B. Sequences of monomer units in diphenyltetramethylcyclosiloxane polymerization, a, b, and c — respective cleaved bonds in a chain

Wynik ten można zinterpretować zakładając, że reakcji towarzyszy powstawanie jonu sililoksoniowego. Indukcyjny, przyciągający elektrony wpływ grup fenylowych zmniejsza nukleofilowość sąsiednich atomów tlenu, co wyjaśnia preferencyjne tworzenie symetrycznego jonu A (schemat C).

Obecność znacznej ilości niesymetrycznego jonu B staje się zrozumiała po analizie wyników obliczeń kwantowo-mechanicznych modelowych jonów sililoksoniowych powstałych z przyłączenia SiH_3^+ do cząsteczki monomeru [wzór (I)]. Oddziaływanie między pierścieniem fenylowym a atomem krzemu w egzocyklicznej grupie SiH_3 stabilizuje tę strukturę. Ponadto, in-



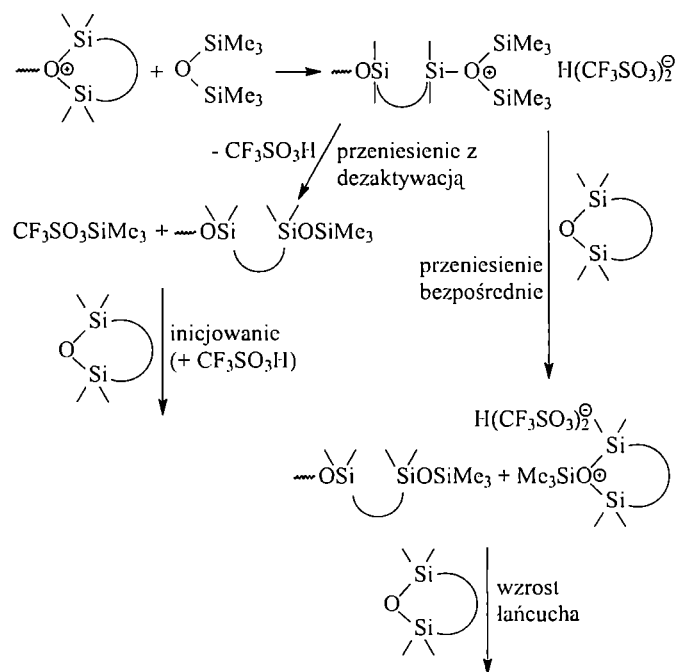
Schemat C. Powstawanie różnych sekwencji merów w polimeryzacji difenylotetrametylocyklotrisiloksanu z utworzeniem symetrycznego jonu A i niesymetrycznego jonu B
 Scheme C. Generation of various sequences of monomer units during diphenyltetramethylcyclo-trisiloxane polymerization with symmetric ion A and asymmetric ion B formation



dukcyjny wpływ podstawników Ph sprawia, iż atom krzemu jest obdarzony większym cząstkowym ładunkiem dodatnim niż atom krzemu podstawiony grupami metylowymi, jest więc bardziej podatny na atak nukleofilowy, a wiązanie Ph₂Si-O w centrum oksoniowym jest dłuższe i słabsze niż Me₂Si-O, zatem łatwiej ulega rozerwaniu [23].

PRZENIESIENIE ŁAŃCUCHA NA (Me₃Si)₂O

Badania ²⁹Si NMR reakcji przeniesienia łańcucha wobec heksametylodisiloksanu (Me₃SiOSiMe₃ — M₂)

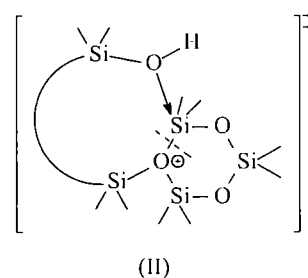


Schemat D. Mechanizm przeniesienia łańcucha na M₂ w polimeryzacji cyclosiloksanów
 Scheme D. Mechanism of chain transfer on M₂ in polymerization of cyclosiloxanes

w różnych stężeniach wykazały, że przeniesienie na M₂ przebiega z tworzeniem estru siliłowego, który inicjuje powstanie nowego łańcucha. Taki kierunek reakcji konkuruje z ciągłym inicjowaniem kwasem (schemat D) [23]. Stanowi to dowód na obecność wolnego kwasu w stężeniu stacjonarnym podczas całego procesu. Ciągłe inicjowanie powoduje wzrost ilości łańcuchów i w efekcie poszerzenie rozkładu ciężarów cząsteczkowych. Efekt ten był wcześniej przewidziany w symulacjach Monte Carlo polimeryzacji heksametylocyklotrisiloksanu (D₃) [25].

Istotny udział inicjowania za pomocą kwasu w polimeryzacji wobec M₂ świadczy o tym, że czas życia jonu siliłoksoniowego jest bardzo krótki. W przeciwnym razie w układzie tym dominowałoby przeniesienie bezpośrednie. Względnie małą szybkość polimeryzacji inicjowanej Ph₃C⁺B(C₆F₅)₄⁻ + HSiR₃ [17] można wytłumaczyć tym, iż przeciwjon B(C₆F₅)₄⁻ jest słabym nukleofilem, zatem znacznie wolniej dezaktywuje jon siliłoksoniowy.

Powyższe obserwacje wskazują na mechanizm wzrostu łańcucha z udziałem jonów trisililoksoniowych podlegających szybkiej dezaktywacji anionem kwasu. Z kolei jon siliłoksoniowy powstaje w wyniku ataku monomeru na koniec siliłooestrowy aktywowany kwasem. Aktywacji estru kwasem towarzyszy wymiana grup estrowych, która, jak wykazują badania ¹⁹F NMR, jest bardzo szybka [21]. Proponowany mechanizm jest zgodny ze stopniowym wzrostem ciężaru cząsteczkowego i wy-

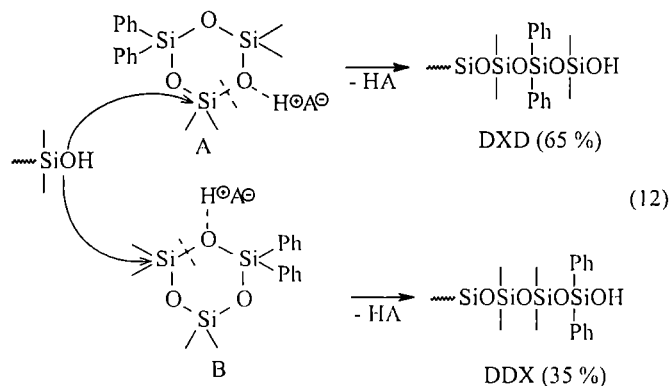


sokim rzędem zewnętrznym reakcji względem kwasu [23].

Trzeba podkreślić, że omówiona wcześniej cyklizacja „koniec do końca” może zachodzić także w przypadku łańcuchów zawierających jon sililoksoniowy na jednym końcu łańcucha a grupę silanolową na drugim [wzór (II)]. Podobny mechanizm polegający na ataku nukleofilowym atomu tlenu z łańcucha na jon sililoksoniowy proponował Sigwalt, aby wyjaśnić tworzenie się znacznych ilości cyklicznego dimeru D_6 w polimeryzacji D_3 [9].

CZY MECHANIZM AKTYWOWANEGO MONOMERU JEST MOŻLIWY?

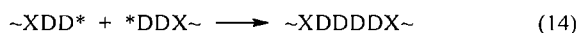
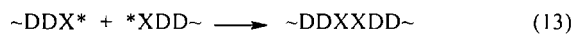
Zgodnie z obserwowanym rozkładem jednostek siloksanowych i założeniem mechanizmu aktywowanego monomeru, silanolowy koniec łańcucha musiałby atakować mniej elektrofilowy atom krzemu SiMe_2 w niesymetrycznym jonie oksoniowym B [równanie (12)], co wydaje się mniej prawdopodobne. Ponadto, mechanizm



nie wyjaśnia także cyklizacji. Mechanizmu tego nie można wprawdzie z całą pewnością wykluczyć, ale jest on niespójny z pozostałymi obserwacjami.

UDZIAŁ KONDENSACJI MIĘDZYCZĄSTECZKOWEJ

W przypadku kondensacji międzycząsteczkowej należałoby oczekiwać występowania w polimerze sekwencji jakie przedstawiają równania (13) i (14), a których w

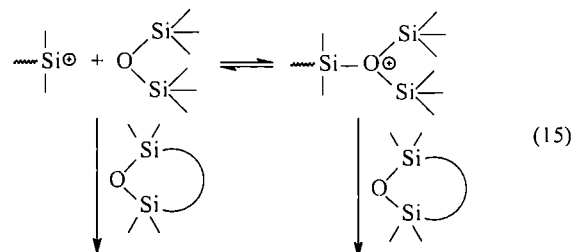


rzeczywistości nie obserwuje się. Zatem udział kondensacji międzycząsteczkowej jest nieistotny, co potwierdza nasze wcześniejsze wyniki symulacji Monte Carlo polimeryzacji D_3 , które szacowały, że $k_p/k_{\text{kond}} \approx 50$ [25].

CZY KATION SILILENIOWY MOŻE BYĆ AKTYWNYM OŚRODKIEM PROPAGACJI?

Jony karbeniowe są możliwymi centrami aktywnymi w polimeryzacji cyklicznych eterów i acetalu [13, 14].

Wprawdzie występują one w znacznie mniejszym stężeniu niż jony oksoniowe, ale są o wiele bardziej reaktywne, w związku z czym propagacja z ich udziałem przebiega znacznie szybciej. Podjęliśmy próbę odpowiedzi na pytanie, czy podobny mechanizm może wystąpić w polimeryzacji cyklosiloksanów [równanie (15)].



Jony silileniowe są termodynamicznie bardziej trwałe niż karbeniowe, ale znacznie bardziej reaktywne. Większe wymiary atomu krzemu i dłuższe wiązania z podstawnikami powodują, że dotarcie nukleofila do Si jest łatwiejsze. Reakcje przy atomie krzemu są zwykle mniej wrażliwe na zawadę steryczną. Krzem jest także bardziej elektrododatni niż węgiel, a ładunek dodatni jest silnie zlokalizowany na $\equiv\text{Si}^+$, podczas, gdy w $\equiv\text{C}^+$ jest rozproszony na podstawniki. To powoduje silniejsze oddziaływania elektrostatyczne między $\equiv\text{Si}^+$ i nukleofilami [26]. Ostatnie obliczenia *ab initio* wykazały, że jony silileniowe Me_3Si^+ i Et_3Si^+ są silnie skompleksowane nawet w rozpuszczalnikach o małej nukleofilowości, jak np. w CH_2Cl_2 [27]. W obecności siloksanów w fazie gazowej występują one, praktycznie biorąc, całkowicie w postaci jonów sililoksoniowych; np. w odniesieniu do jonu $\text{Et}_3\text{Si}^+(\text{OSiMe}_2\text{SiMe}_2)_2$ stała równowagi dysocjacji kompleksu obliczona metodami kwantowo-mechanicznymi wynosi ok. $4 \cdot 10^{-15}$.

Niestety, nie ma danych doświadczalnych dotyczących reakcji w roztworze. Solwatacja może stabilizować jony silileniowe, wydaje się jednak mało prawdopodobne, by ich stężenie w roztworze było dostatecznie duże, aby propagacja na jonach silileniowych miała znaczenie.

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że polimeryzację D_3 , D_4 i 2D_2 można wyjaśnić za pomocą wspólnego mechanizmu wzrostu łańcucha. Mechanizm ten, obejmujący utworzenie jonów sililoksoniowych w środowisku kwasu protonowego, polega na szybkiej aktywacji estru i dezaktywacji jonu sililoksoniowego anionem kwasu. Jest on zgodny z obserwacjami i wyjaśnia w sposób spójny cechy polimeryzacji cyklosiloksanów. Kondensacja wewnątrzcząsteczkowa (z udziałem grupy estrowej lub jonu sililoksoniowego) odpowiada za cyklizację na kinetycznym etapie procesu, natomiast kondensacja międzycząsteczkowa odgrywa nieistotną rolę. Ponadto wykazano, że duża reaktywność D_3 wynika z naprężeń pierścienia oraz zwiększonej zasadowości i nukleofilowości w porówna-

niu z wiązaniem siloksanowym w układach nienaprzężonych.

Polimeryzacja równowagowa D_4 i 2D_2 jest skutkiem braku naprężeń w pierścieniach monomerów. Większa reaktywność 2D_2 w porównaniu z reaktywnością D_4 wynika z większej zasadowości oraz nukleofilowości 2D_2 i większego stężenia jonów sililoksoniowych. Szybkie ustalenie równowagi pierścienie \leftrightarrow polimer liniowy w polimeryzacji 2D_2 wynika z dużej zasadowości i nukleofilowości tlenu w łańcuchu silaeterowym.

Wyniki wskazują też na różnice w kinetyce polimeryzacji między układami o małej nukleofilowości, gdzie czas istnienia jonów sililoksoniowych jest stosunkowo długi, a układami z kwasem protonowym jako inicjatorem, gdzie jony trisililoksoniowe są bardzo nietrwałe i występują w niezwykle małym stężeniu.

Praca częściowo finansowana przez KBN, grant nr PBZ-KBN/01/CD/2000.

LITERATURA

- Chojnowski J., Cypryk M.: w „Silicon-Containing Polymers” (red. Jones R. G., Ando W., Chojnowski J.), Kluwer Academic Press, Dordrecht 2000, rozdz. 1, str. 3.
- Kendrick T. C., Parbhoo B. M., White J. W.: w „Comprehensive Polymer Science” (red. Allen G., Bevington J. C., Eastmond G. C., Ledwith A., Russo S., Sigwalt P.), Pergamon Press, Oxford 1989, t. 4, str. 459.
- Kendrick T. C., Parbhoo B. M., White J. W.: w „The Chemistry of Organosilicon Compounds” (red. Patai S., Rappoport Z.), J. Wiley & Sons, Chichester 1989, str. 1289.
- Chojnowski J., Wilczek L.: *Makromol. Chem.* 1979, **180**, 117.
- Wilczek L., Rubinsztajn S., Chojnowski J.: *Makromol. Chem.* 1986, **187**, 39.
- Sigwalt P.: *Polym. J.* 1987, **19**, 567.
- Sigwalt P., Gobin C., Nicol P., Moreau M., Masure M.: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991, **42/43**, 229.
- Sauvet G., Lebrun J. J., Sigwalt P.: w „Cationic Polymerisation and Related Processes” (red. Goethals E.), Academic Press, Londyn 1984, str. 237.
- Toskas G., Besztercey G., Moreau M., Masure M., Sigwalt P.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 2715.
- Wilczek L., Chojnowski J.: *Macromolecules* 1981, **14**, 9.
- Rubinsztajn S., Cypryk M., Chojnowski J.: *Macromolecules* 1993, **26**, 5389.
- Chojnowski J., Ścibiorek M., Kowalski J.: *Makromol. Chem.* 1977, **178**, 1351.
- Penczek S., Kubisa P.: w „Comprehensive Polymer Science” (red. Allen G., Bevington J. C., Eastmond G. C., Ledwith A., Russo S. S., Sigwalt P.), Pergamon Press, Oxford 1989, t. 3, str. 751.
- Odian G.: „Principles of Polymerization”, wydanie 3., J. Wiley & Sons, Nowy Jork 1991.
- Nicol P., Masure M., Sigwalt P.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 2327.
- Olah G. A., Li X.-Y., Wang Q., Rasul G., Prakash G. K. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 8962.
- Toskas G., Moreau M., Masure M., Sigwalt P.: *Macromolecules* 2001, **34**, 4730.
- Chojnowski J., Rubinsztajn S., Wilczek L.: *Macromolecules* 1987, **20**, 2345.
- Kogan E. V., Ivanova A. G., Reikhsfeld V. O., Smirnov N. J., Gruber V. N.: *Polym. Sci. USSR* 1963, **5**, 249.
- Kurjata J., Chojnowski J.: *Makromol. Chem.* 1993, **194**, 3271.
- Chojnowski J., Kurjata J.: *Macromolecules* 1994, **27**, 2302.
- Cypryk M., Kurjata J., Chojnowski J.: *J. Organomet. Chem.* 2003, **686**, 373.
- Chojnowski J., Cypryk M., Kaźmierski K.: *Macromolecules* 2002, **35**, 9904.
- Cypryk M.: *Polimery* 2001, **46**, 468.
- Chojnowski J., Cypryk M.: *Macromolecules* 1991, **24**, 2498.
- Maerker C., Schleyer P. v. R.: w „The Chemistry of Organic Silicon Compounds” (red. Rappoport Z., Apeloig Y.), J. Wiley & Sons, Chichester 1998, Rozdz. 10, str. 510.
- Cypryk M.: *J. Organomet. Chem.* 2003, **686**, 164.