

JULIAN CHOJNOWSKI

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

e-mail: jchojnow@bilbo.cbmm.lodz.pl

## Precyzyjna synteza blokowych kopolimerów siloksanowo-siloksanowych zawierających segmenty hydrofilowe i hydrofobowe<sup>\*)</sup>

### CONTROLLED SYNTHESIS OF SILOXANE-SILOXANE BLOCK COPOLYMERS CONTAINING HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC SEGMENTS

**Summary** — A method was developed to carry out a controlled synthesis of all-siloxane amphiphilic block copolymers, *viz.*, by a sequential one-pot anionic ring-opening polymerization of cyclotrisiloxanes (Scheme 1). Usually, the hydrophobic block was first synthesized by Li alkyl- or Li silanolate-initiated polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane, D<sub>3</sub>. After almost all the D<sub>3</sub> had been converted, a cyclotrisiloxane was added that was carrying a precursor functional group at only one, or at each of the three silicon atoms (Schemes 2 and 5). When polymerized on the silanolate center, the cyclotrisiloxane yielded a block copolymer endowed with the precursor groups which subsequently became transformed into hydrophilic groups to yield the amphiphilic block copolymer. The hydrophilic block was also formed directly in the sequential copolymerization by using a cyclotrisiloxane with a hydrophilic function substituted for the precursor group. The present method allows to synthesize amphiphilic diblock or triblock all-siloxane copolymers that exhibit a high topological purity and a narrow molecular weight distribution. These copolymers can be precisely functionalized on one chain end.

**Key words:** polysiloxanes, block copolymers, amphiphilic copolymers, cyclotrisiloxanes, anionic polymerization, sequential polymerization.

#### AMFIFILOWE KOPOLIMERY BLOKOWE I SZCZEPIONE

Duże zainteresowanie kopolimerami blokowymi i szczepionymi złożonymi z segmentów hydrofilowych i hydrofobowych wiąże się z ich bardzo interesującymi właściwościami, które decydują o coraz szerszym zastosowaniu praktycznym tych produktów. Przede wszystkim zwracają uwagę niezwykle właściwości powierzchniowe omawianych kopolimerów, mających zdolność do tworzenia na granicy faz cienkich warstw o zorganizowanej strukturze. Zmniejszają one wydatnie napięcie powierzchniowe, działając jako efektywne stabilizatory różnych układów dyspersyjnych, a zwłaszcza jako steryczne i elektrostatyczne stabilizatory emulsji wodnych [1—4]. Mogą być używane także jako modyfikatory powierzchni [5] i katalizatory działające w procesie katalizy z przeniesieniem międzyfazowym [6].

Blokowe i szczepione kopolimery amfifilowe wykazują szczególnie interesujące zachowanie w roztworach. Rozpuszczone w selektywnych rozpuszczalnikach, zdolnych do rozpuszczenia tylko jednego ze składników amfifila, mogą tworzyć agregaty wielkocząsteczkowe zwane micelami [3, 4, 7]. Najczęściej są to kompleksy o postaci sferycznej składające się z rdzenia uformowanego z nierozpuszczalnych bloków i otaczającej rdzeń sferycznej korony zbudowanej z segmentów rozpuszczalnych. W szczególnych przypadkach mogą mieć także budowę prętową, lamelną bądź tubularną [8]. Micele tworzą kieszenie hydrofobowe albo hydrofilowe, w których mogą się gromadzić substancje nierozpuszczalne w zastosowanym rozpuszczalniku. Kopolimery te mogą więc służyć do solubilizacji np. niepolarnych substancji organicznych w wodzie albo jonowych substancji w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych [9, 10]. Micele często odgrywają rolę mikroreaktorów, w których zachodzą reakcje chemiczne. W ten sposób

<sup>\*)</sup> Wykład wygłoszony na Zjeździe PTChem i SITPCHEM w Łodzi, 10—15 września 2000 r.

umożliwiają one prowadzenie reakcji hydrofobowych substratów w wodzie [9]. Znaczne stężenie substratów w micelach oraz oddziaływania substratów z polimerem prowadzą do katalizy micelarnej [11]. Agregaty tworzone przez amfifilowe kopolimery służą także jako nośniki do transportu leków w procesie ich kontrolowanego dozowania do chorych miejsc organizmów żywych [12]. Blokowe i szczepione kopolimery amfifilowe często tworzą w roztworach żele, zachowując się jak układy sieciowane w sposób odwracalny, np. termicznie labilne hydrożele, w których mikrodomeny hydrofobowe stanowią węzły pseudosieci [13].

Należy także wspomnieć o interesującej budowie morfologicznej tych kopolimerów. Zazwyczaj charakteryzują się one strukturą mikrodomenową. Segmenty jednego rodzaju tworzą ciągłą matrycę, w której są rozproszone domeny zbudowane z segmentów drugiego rodzaju [14, 15]. Taki kopolimer może wykazywać specyficzne właściwości mechaniczne. Może być on także materiałem na membrany służące do rozdziału różnych substancji [16].

#### POLISILOKSANY JAKO SEGMENTY AMFIFILOWYCH KOPOLIMERÓW BLOKOWYCH I SZCZEPIONYCH

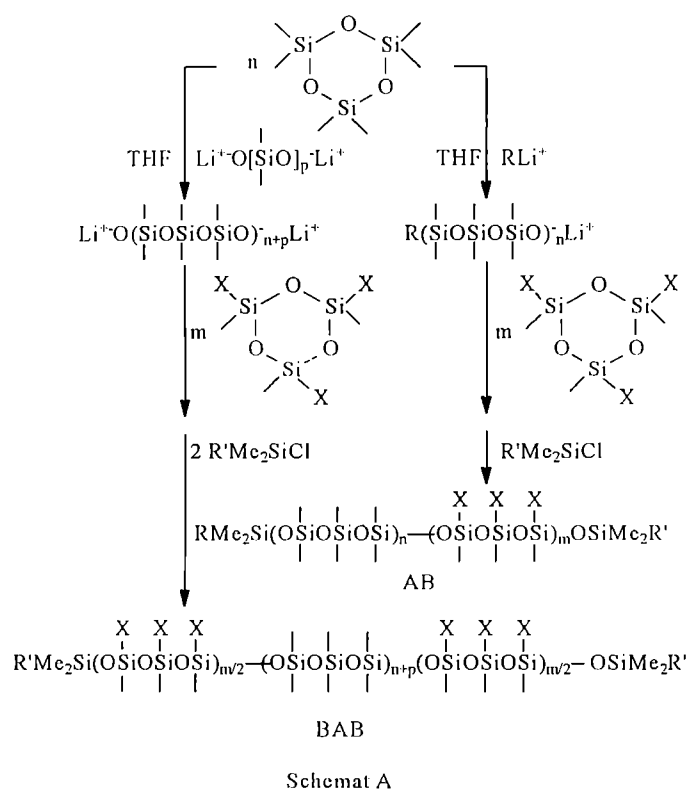
Polisiloksany wydają się szczególnie atrakcyjnymi segmentami kopolimerów amfifilowych ze względu na wyjątkowo dużą giętkość łańcuchów polisiloksanowych. Wynika ona z bardzo niskiej bariery rotacji dookoła wiązania Si-O i z niespotykanie niskiej bariery linearyzacji wiązania SiOSi [17]. Dzięki tym cechom łańcuch siloksanowy może przybierać najróżnorodniejsze kształty dopasowując się łatwo do geometrycznej charakterystyki otoczenia, z czym wiążą się jego ciekawe właściwości powierzchniowe [18]. Nic więc dziwnego, że zainteresowanie kopolimerami amfifilowymi z segmentami polisiloksanowymi jest duże. Istnieje już bogata literatura na temat kopolimerów zawierających segmenty hydrofobowe zbudowane z polidimetylosiloksanu i segmenty hydrofilowe uformowane z różnych rozpuszczalnych w wodzie polimerów organicznych [19, 20]. Niektóre z tych kopolimerów znalazły zastosowanie praktyczne. Np. kopolimery siloksanowe zawierające segmenty polioksyetylenowe służą do regulacji wymiarów porów w produkcji pianek poliuretanowych [18].

Z dużym zainteresowaniem amfifilowymi kopolimerami blokowymi siloksanowo-organicznymi kontrastuje brak badań poświęconych amfifilowym kopolimerom blokowym, w których zarówno bloki hydrofobowe, jak i hydrofilowe są siloksanowe. Wiadomo, że wprowadzenie grup hydrofilowych do organicznych grup bocznych w polisiloksanach może spowodować rozpuszczalność w wodzie tych polimerów [21]. Kopolimery o strukturze w pełni siloksanowej wydają się atrakcyjne ze względu na dobrą odporność temperaturową nieorganicznego szkieletu siloksanowego oraz wspo-

mnianą już giętkość łańcuchów siloksanowych. Precyzyjna synteza blokowych amfifilowych kopolimerów całkowicie siloksanowych jest przedmiotem badań prowadzonych przez nasz zespół.

#### ANIONOWA POLIMERYZACJA SEKWENCYJNA CYKLOTRISILOKSANÓW JAKO METODA SYNTEZY SILOKSANOWO-SILOKSANOWYCH BLOKOWYCH KOPOLIMERÓW AMFIFILOWYCH

Opracowane przez nas metody syntezy w pełni siloksanowych blokowych kopolimerów amfifilowych opierają się na sekwencyjnej kopolimeryzacji anionowej cyklotrisiloksanów [22, 23]. Jak wiadomo, cykliczne trisiloksany wyróżniają się wśród innych cyklosiloksanów naprężeniami w pierścieniu. Naprężenia te, chociaż niewielkie, decydują o dużej reaktywności tych monomerów w procesach polimeryzacji, dzięki czemu można w dużym stopniu ograniczyć uboczne reakcje aktywnego centrum propagacji z łańcuchem siloksanowym prowadzące do tworzenia oligomerów cyklicznych i do wymiany międzyłańcuchowej [24]. Aktywne centrum propagacji, którym jest jon silanolanowy, w warunkach zabezpieczenia mieszaniny reakcyjnej od wpływu czynników zewnętrznych, nie zużywa się w toku reakcji. Polimeryzacja anionowa cyklotrisiloksanów ma więc charakter zbliżony do polimeryzacji żyjącej, co umożliwia jej stosowanie do precyzyjnej syntezy polisiloksanów o regulowanej długości łańcucha, wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych i dokładnie kontrolowanym funkcjonalizowaniu końców łańcucha [25]. Opracowaną przez nas metodę obrazuje schemat (A).



Najpierw formuje się hydrofobowy segment polidimetylosiloksanowy w wyniku polimeryzacji heksametylocyklotrisiloksanu ( $D_3$ ) inicjowanej połączeniem organicznym litu, np. butylolitem bądź silanolanem litu. Monofunkcyjny inicjator typu  $RLi^+$  stosuje się w syntezie kopolimeru diblokowego, natomiast użycie dwufunkcyjnego inicjatora silanolanowego prowadzi do kopolimeru triblokowego. Po osiągnięciu stopnia przereagowania ok. 90% wprowadza się drugi monomer, którym jest cyklotrisiloksan podstawiony w rodniku organicznym — przy każdym atomie krzemu bądź tylko przy jednym atomie krzemu — grupą hydrofilową lub grupą prekursorową hydrofila. Polimeryzację prowadzi się do stopnia przereagowania ok. 90% drugiego monomeru, po czym przerywa ją wprowadzając trialkilochlorosilan. Ten czynnik zakończający łańcuch może zawierać grupę funkcyjną. W ten sposób można funkcjonalizować kopolimer na jednym końcu łańcucha.

Zazwyczaj podstawiony elektroujemnymi grupami drugi monomer wykazuje w kopolimeryzacji znacznie większą reaktywność od  $D_3$ . A więc  $D_3$  nieprzereagowany na pierwszym etapie nie ulega już reakcji na etapie drugim i nie zanieczyszcza hydrofilowego bloku. Jeżeli na drugim etapie wprowadza się monomer zawierający grupę funkcyjną tylko przy jednym atomie krzemu, wówczas hydrofilowość kopolimeru jest ograniczona hydrofobowymi jednostkami dimetylosiloksanowymi rozcieńczającymi blok.

Grupami hydrofilowymi były grupy obojętne elektrycznie, takie jak grupa imidazolowa, histaminowa, tiometylokarboksylowa i fosfinowa, albo grupy niosące ładunek elektryczny, zwłaszcza czwartorzędowe grupy amoniowe lub fosfoniowe. Funkcyjne grupy hydrofilowe były połączone z atomem krzemu poprzez mostek dimetylenowy bądź trimetylenowy. Były one wprowadzone w wyniku przekształcenia prekursorowych grup funkcyjnych występujących przy centrum krzemowym: grupy winylosililowej [22], hydrosililowej [26] i 3-halogenopropylosililowej [27]. W tym celu wykorzystywano reakcje addycji do podwójnego wiązania — addycję tiolo-enową [28], hydrofosfinowanie [29] i hydrosililowanie [26] — lub reakcję nukleofilowego podstawienia chlorowca [27].

Stosowano tu dwie strategie. Zgodnie z pierwszą z nich funkcyjną grupą hydrofilową wprowadzano do zawierającego grupą prekursorową związku krzemooorganicznego już w procesie syntezy monomeru. A więc, sekwencyjnej polimeryzacji był poddawany cyklotrisiloksan zawierający grupy hydrofilowe. Natomiast druga strategia polegała na polimeryzacji cyklotrisiloksanu zawierającego grupę prekursorową, która była przekształcana w hydrofilową dopiero w polimerze.

Sukces metody zależał od wyeliminowania reakcji ubocznych, które mogłyby towarzyszyć propagacji. Reakcjami tymi są przede wszystkim wewnątrzcząsteczkowa i międzycząsteczkowa reakcja aktywnego centrum propagacji z łańcuchem siloksanowym. Proces wewnątrzcząsteczkowy, tzw. reakcja *back-biting*, prowa-

dzi do tworzenia cyklicznych oligomerów, natomiast wynikiem reakcji międzycząsteczkowej jest wymiana międzylańcuchowa, która powoduje utratę kontroli nad funkcjonalizacją końca łańcucha i rozszerza rozkład ciężarów cząsteczkowych. Możliwa jest też wymiana ostatnich jednostek siloksanowych pomiędzy łańcuchami [24]. Należy się wreszcie liczyć z możliwością procesów ubocznych prowadzących do przereagowania aktywnych centrów propagacji, zwłaszcza w wyniku ich reakcji z grupami funkcyjnymi.

Aby sprawdzić precyzję syntezy pierwszego bloku przeprowadzono polimeryzację  $D_3$  w THF inicjowaną butylodimetylosilanolanem litu generowanym *in situ* wg metody opisanej przez Frye'a i wsp. [30]. Po uzyskaniu stopnia przereagowania przekraczającego 80% reakcję przerwano w wyniku wprowadzenia nadmiaru winylo-dimetylochlorosilanu i mieszaninę poreakcyjną poddano analizie metodami chromatografii żelowej i MALDI TOF. Chromatogram żelowy wykazał całkowitą nieobecność cyklicznych oligomerów i bardzo wąski rozkład ciężarów cząsteczkowych polimeru:  $M_w/M_n = 1,1$ . Wyniki analizy MALDI TOF świadczyły o wyłącznej obecności makrocząsteczek o wzorze ogólnym  $BuMe_2Si(OSiMe_2)_nOSiMe_2Vi$ , zatem zawierających na jednym końcu łańcucha fragment inicjatora, a na drugim — fragment czynnika zakończającego z grupą winylową. Świadczy to o wysokiej precyzji w syntezie bloku i w funkcjonalizowaniu jednego końca łańcucha. Reakcje *back-biting* i wymiany międzylańcuchowej w tym zakresie stopnia przereagowania monomeru nie odgrywają więc żadnej roli.

#### SYNTEZA BLOKOWYCH KOPOLIMERÓW POPRZEZ KOPOLIMER Z PREKURSOROWYMI GRUPAMI WINYLOWYMI

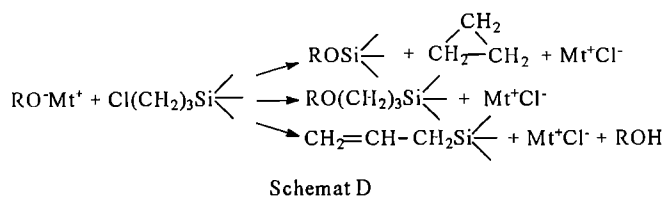
Przykładem kopolimeryzacji monomerów z grupami prekursorowymi może być synteza amfifilowych kopolimerów blokowych z hydrofilowymi grupami karboksylowymi [22]. Anionowa polimeryzacja monomeru zawierającego te grupy była niemożliwa, gdyż nie tolerują one anionowych centrów propagacji. Dlatego jako komonomer w procesie sekwencyjnej kopolimeryzacji z  $D_3$  zastosowano cyklotrisiloksan zawierający prekursorową grupę winylową, występującą przy każdym lub przy jednym tylko atomie krzemu [schemat (B)].

Najpierw prowadzono polimeryzację  $D_3$  inicjowaną  $BuLi$  w tetrahydrofuranie. Komonomer wprowadzono, gdy stopień przereagowania  $D_3$  osiągnął ok. 90%. Ten komonomer w mieszaninie z  $D_3$  jest bardziej reaktywny i tylko nieznaczna część pozostałego po pierwszym etapie  $D_3$  ulega reakcji podczas polimeryzacji komonomeru. Polimeryzację przerywano wprowadzeniem trimetylochlorosilanu w chwili, gdy stopień przereagowania komonomeru wynosił ok. 90%. Nieprzereagowane monomery można skutecznie oddzielić w wyniku wytrącenia kopolimeru w nadmiarze metanolu. Tak otrzymane



hydrolitycznej polikondensacji 3-chloropropylometylo-dichlorosilanu otrzymaliśmy z wydajnością przekraczającą 80% 2,4,6-tri(3-chloropropyl)trimetylocyklotrisiloksan [schemat (C)] jako mieszaninę izomerów o konfiguracjach *cis* i *trans* [23].

Wiadomo, że chlorosilany podstawione grupą 3-chloropropylową ulegają reakcjom z alkoholami metali alkalicznych wg równań ze schematu (D) [32, 33].

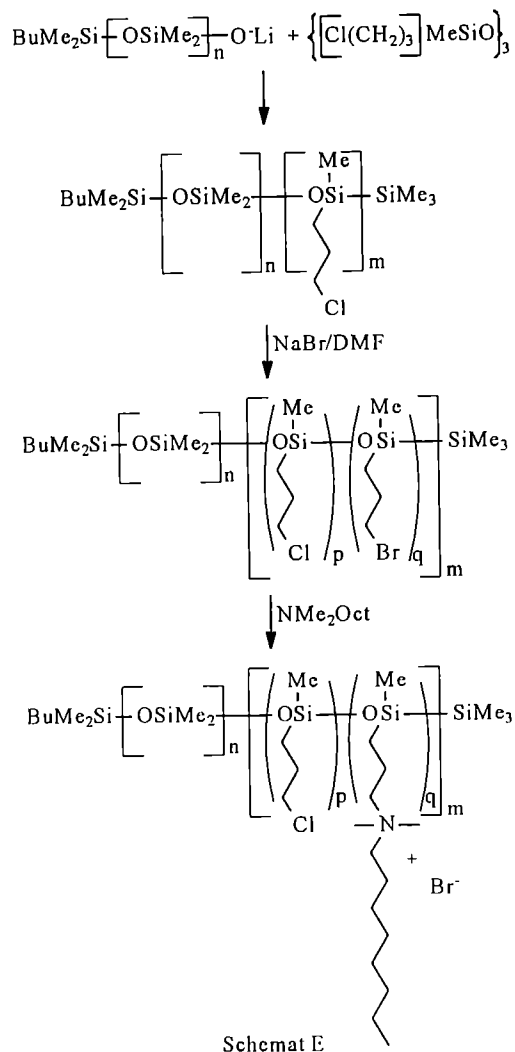


Były więc obawy, że grupy te nie będą tolerowały anionowych centrów polimeryzacji. Analogiczne reakcje z siloksanolami prowadziłyby do zaniku centrów aktywnych i zatrzymania albo silnego spowolnienia propagacji. Ponadto, dwie z tych reakcji powodowałyby tworzenie ośrodków rozgałęzień łańcucha, w konsekwencji czego mogłoby nastąpić sieciowanie. Okazało się jednak [23], że polimeryzacja cyklotrisiloksanów z grupami 3-chloropropylowymi inicjowana silanolanem litu w THF przebiega zgodnie z prawem kinetycznym dotyczącym reakcji pierwszego rzędu aż do całkowitego wyczerpania monomeru. Izomery *cis* i *trans* reagują przy tym z podobną szybkością. Widma polimeru  $^{29}\text{Si-NMR}$  i  $^1\text{H-NMR}$  nie wykazują żadnych śladów rozgałęzień. Reakcje uboczne nie zakłócają więc przebiegu reakcji.

Polimeryzacja monomerów z jedną i z trzema grupami 3-chloropropylowymi została wykorzystana do syntezy kopolimerów blokowych z prekursorowymi grupami alkilochlorowymi [schemat (E)].

Oba kopolimery wykazały wąski rozkład ciężarów cząsteczkowych i idealną czystość blokową [23]. Warto zaznaczyć, że chociaż ok. 10% nieprzereagowanego  $\text{D}_3$  pozostawało w układzie gdy wprowadzano do niego cyklotrisiloksan z trzema grupami chloroalkilowymi, to w chwili zatrzymania reakcji, w warunkach przereagowania tego komonomeru w ok. 90—95%, prawie cała ilość  $\text{D}_3$  nadal pozostawała nieprzereagowana. Blok z grupami chloroalkilowymi nie jest więc zanieczyszczony jednostkami dimetylosiloksanowymi.

Opracowaliśmy także metodę konwersji grupy chloroalkilowej do grupy bromoalkilowej w polimerze [34]. Podczas tej reakcji nie obserwuje się degradacji polimeru. Stopień podstawienia można łatwo kontrolować metodą analizy  $^1\text{H-NMR}$ . Bromki alkilowe są o wiele bardziej reaktywnym reagentem w procesie czwartorzędowania amin, więc wykorzystaliśmy tę reakcję do otrzymywania blokowych kopolimerów amfifilowych zawierających w segmencie hydrofilowym określoną zawartość czwartorzędowych grup amoniowych obok niepodstawionych grup chloroalkilowych [34] [schemat (E)].



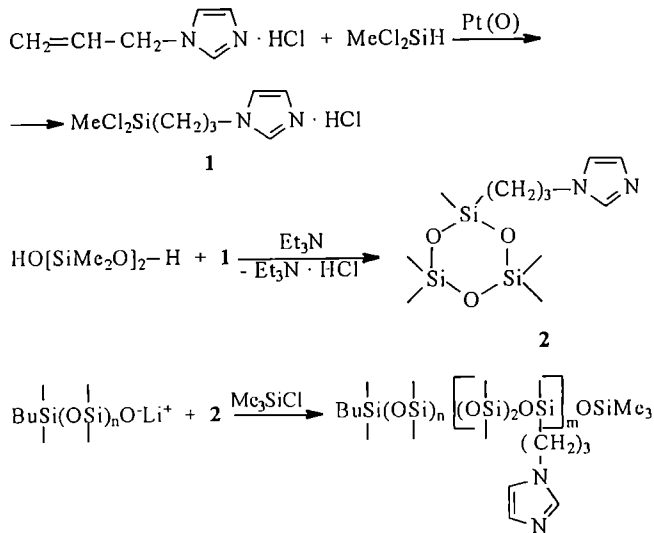
Specjalne nasze zainteresowanie jest skierowane w stronę czwartorzędowania aminami zawierającymi oprócz dwóch grup *N*-metylowych podstawnik z dłuższym łańcuchem węglowodorowym, np. grupę oktylową lub dodecyłową. Polisiloksanu podstawione takimi czwartorzędowymi grupami amoniowymi wykazują właściwości bakteriobójcze [27]. Mogłyby być więc one stosowane jako kity antybakteryjne albo — w połączeniu z polimerami błonotwórczymi, takimi jak polimery akrylowe bądź też poliuretany — jako powłoki antybakteryjne.

Ostatnie badania wykazały, że polimer siloksanowy z bocznymi grupami 3-chloropropylowymi także wykazuje właściwości bakteriobójcze [35]. Można więc oczekiwać efektu synergicznego działania biobójczego czwartorzędowych grup amoniowych i pozostawionych w kopolimerze grup 3-chloropropylowych.

#### SYNTEZA Z WYKORZYSTANIEM POLIMERYZACJI CYKLOTRISILOKSANU Z FUNKCYJNĄ GRUPĄ HYDROFILOWĄ

Przykład stosowania strategii wprowadzenia grup hydrofilowych już w procesie otrzymywania monome-

ru stanowi synteza blokowego kopolimeru zawierającego grupy imidazolowe. Jak wiadomo, reakcja hydrosilowania metyldichlorosilanem olefiny podstawionej grupą imidazolową jest niemożliwa, gdyż imidazol tworzy bardzo silne kompleksy zarówno z metalicznym katalizatorem hydrosilowania, jak i z chlorosilanem; kompleksy te uniemożliwiają addycję. W opracowanej przez nas metodzie zastosowaliśmy kompleks *N*-alliloimidazolu z chlorowodorem, który bardzo łatwo ulega hydrosilowaniu dimetylochloresilanem [26] [schemat (F)].



Schemat F

Reakcja przebiega nie tylko z prawie teoretyczną wydajnością, ale także bardzo selektywnie, prowadząc do  $\beta$ -adduktu (1) pozostającego w kompleksie z HCl. Produkt ten jest niezwykle reaktywnym substratem w kondensacji z 1,1,3,3-tetrametylodisiloksano-1,3-diolem, która z dużą, przekraczającą 80% wydajnością, prowadzi do cyklotrisiloksanu (2) z grupą imidazolową. Sekwencyjna kopolimeryzacja D<sub>3</sub> z monomerem (2) wg schematu (F) prowadzi do amfifilowego kopolimeru blokowego z grupami imidazolowymi [36].

#### MOŻLIWOŚCI SZERSZYCH ZASTOSOWAŃ SEKWENCYJNEJ ANIONOWEJ POLIMERYZACJI CYKLOTRISILOKSANÓW W SYNTYZIE KOPOLIMERÓW AMFIFILOWYCH

Opracowane przez nas metody mogą służyć także do kontrolowanych syntez amfifilowych kopolimerów o innej topologii, np. trójblokowych kopolimerów ABA i BAB. W syntezie kopolimerów ABA żyjący kopolimer AB zawierający grupę silanolanową na końcu łańcucha segmentu B „zabija się” stechiometryczną ilością dimetylochloresilanu. Natomiast kopolimer BAB otrzymuje się w wyniku zastosowania dwufunkcyjnego inicjatora w syntezie bloku A. Powstający na pierwszym etapie polisiloksanodiolan wzrasta w dwóch kierunkach.

Wprowadzenie komonomera prowadzi do dobudowania z obu stron bloku A bloków B [schemat (A)] [34].

Możliwe jest także wprowadzenie grup funkcyjnych na jeden lub oba końce kopolimeru amfifilowego. Grupy funkcyjne mogą być generowane dzięki użyciu funkcjonalizowanego inicjatora albo funkcjonalizowanego czynnika zakończonego łańcuch. Zastosowanie wielofunkcyjnych inicjatorów lub czynników zakończonego łańcuch prowadzi do kopolimerów o strukturze gwiazdистой [37]. Wykorzystanie grup funkcyjnych w łańcuchu bocznym może służyć do kontrolowanych syntez polisiloksanowych kopolimerów szczepionych o różnej topologii. Wreszcie reakcje wielokrotnego szczepienia mogą prowadzić do syntezy kopolimerów o budowie drzewiastej [37].

Badania są finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu 3 T09A 030 15.

#### LITERATURA

1. Napper D. H.: „Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions”, Academic Press, Londyn 1985.
2. Tuzar Z., Kratochvil P.: w „Surface and Colloid Science” (red. Matijevic E.), Plenum Press, Nowy Jork 1993, tom 15., rozdz. 1.
3. Alexandridis P., Hatton T. A.: w „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salomone J. C.), CRC Press, Boca Raton 1996, Tom 1., str. 743.
4. Kudaibergenov S. E.: *Adv. Polym. Sci.* 1999, **144**, 115.
5. Zhou W.-J., Naik S. S., Kurth M. J., Hsieh Y.-L., Krochta J.-M.: *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.* 1998, **36**, 2971.
6. Lang M. D., Zhang G., Chen X., Feng N., Li S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 1427.
7. Lee S. C., Chang Y., Yoon J. S., Kim C., Kwon I. C., Kim Y.-H., Jeong S. Y.: *Macromolecules* 1999, **32**, 1847.
8. Zhang L. F., Eisenberg A.: *Polym. Adv. Tech.* 1998, **9**, 677.
9. Nowakowska N., White B., Guillet J. E.: *Macromolecules* 1990, **23**, 3375.
10. Hurter P. N., Scheutjens J. M. H. M., Hatton T. A.: *Macromolecules* 1993, **26**, 5030.
11. Lewis L. N.: *Chem. Rev.* 1993, **93**, 2693; Fendler J. H., Fendler E. J.: „Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems”, Academic Press, Orlando 1975.
12. Kabanov A. V., Alakhov V. Yu.: w „Polymer Materials Encyclopedia” (red. Salomone J. C.), CRS Press, Boca Raton 1996, Tom 1., str. 757.
13. Alexandridis P.: *Macromolecules* 1998, **31**, 6935.
14. Kurian P., Zschoche S., Kennedy J. P.: *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 2000, **38**, 3200.
15. Shah K. R.: w „Water Soluble Polymers” (red. Shalaby S. W., McCormick C. L., Butler G. B.), ACS Symp. Ser. 467, Waszyngton 1991, str. 468.

16. Miyata T., Obata S., Uragami T.: *Macromolecules* 1999, **32**, 3712.
17. Grigoras S.: w „Computational Modeling of Polymers” (red. Bicerano J.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1993, str. 161.
18. Owen J. M.: w „Siloxane Polymers” (red. Clarson S. J., Semlyen J. A.), Ellis Horwood — PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs 1993, str. 309.
19. Belorgey G., Sauvet G.: w „Silicon Containing Polymers” (red. Jones R. G., Ando W., Chojnowski J.), Kluwer Academic Press, Dordrecht 2000, rozdz. 2., str. 43.
20. Yilgor I., McGrath J. E.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **86**, 1.
21. Lin J.-K., Wnek G. E.: *Macromolecules* 1994, **27**, 408.
22. Ścibiorek M., Gladkova N., Chojnowski J.: *Polym. Bull.* 2000, **44**, 377.
23. Fortuniak W., Chojnowski J., Sauvet G.: *Macromol. Chem. Phys.* (w druku).
24. Chojnowski J.: w „Siloxane Polymers” (red. Clarson S. J., Semlyen J. A.), Ellis Horwood PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs 1993, str. 1.
25. Chojnowski J.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1991, **1**, 299.
26. Fortuniak W., Chojnowski J.: *Polym. Bull.* 1997, **38**, 371.
27. Sauvet G., Dupond S., Kaźmierski K., Chojnowski J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 1005.
28. Różga-Wijas K., Chojnowski J., Zundel T., Boileau S.: *Macromolecules* 1996, **29**, 2711.
29. Chojnowski J., Różga-Wijas K.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1992, **2**, 297.
30. Frye C. L., Salinger R. M., Fearon F. W. G., Kłowski J. M., De Young T. J.: *J. Org. Chem.* 1970, **36**, 1308.
31. Deschler U., Kleinschmit P., Panster P.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, **25**, 236.
32. Eaborn C., Bott R. W.: w „Organometallic Compounds of the Group IV Elements” (red. McDiarmid A. S.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1968, tom I., cz. I., str. 89.
33. Tipping A. E., Rajendraprasad V.: *J. Fluorin Chem.* 1994, **61**, 1.
34. Fortuniak W., Chojnowski J., Sauvet G.: (w przygotowaniu do druku).
35. Łukasiak J., Rościszewski P., Jamrógiewicz Z., Dąbrowska-Szponar M., Glinka R., Falkiewicz B.: *Polish J. Cosmet.* 1999, **3**, 209.
36. Fortuniak W., Chojnowski J.: (w przygotowaniu do druku).
37. Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Kaźmierski K., Różga-Wijas K., Ścibiorek M.: *Polym. Preprints ACS* 2001 (w druku).

### W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Postępy w dziedzinie kontrolowanej polimeryzacji żyjącej w środowisku wodnym. Cz. II. Polimeryzacja konwencjonalna w środowisku wodnym (*wersja angielska*)
- Silseskwioxany. Cz. II. Polisilseskwioxany
- Kontrakcja (skurcz) w procesie polimeryzacji. Cz. II. Kompozyty dentystryczne na podstawie żywic organicznych (*wersja angielska*)
- Materiały opatrunkowe stosowane w ortopedii i traumatologii. Cz. I. Opatrunki gipsowe i polimerowe
- Polimeryzacja i kopolimeryzacja sześciocłonowych cyklicznych węglanów wobec katalizatorów koordynacyjnych
- Barwniki ksantenowe i aminokwasy z ugrupowaniem tioeterowym lub merkaptanowym jako potencjalne składniki kompozycji fotoinicjującej polimeryzację rodnikową
- Badanie adhezji między poliamidem 6 i polipropylenem modyfikowanym plazmą mikrofalową
- Wpływ struktury sztywnych pianek poliuretanowych spienianych poroforem węglowodorowym na wartość zastępczego współczynnika przewodnictwa ciepła
- Wpływ sposobu doprowadzania tworzywa do gniazda formy wtryskowej na strukturę i stopień krystaliczności próbek polietylenu dużej gęstości (PE-HD)