

5

75 lat

INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ  
im. prof. Ignacego Mościckiego

# POLIMERY

1997

TOM XLII

ISSN 002-2725



MIECZYŚLAW MACIEJEWSKI,  
JOLANTA JANIŚZEWSKA  
Instytut Chemii Przemysłowej  
ul. Rydygiera 8, 01—793 Warszawa

## Polimery topologiczne — nowy kierunek badań w Instytucie Chemii Przemysłowej

### TOPOLOGICAL POLYMERS — A NEW ICRI'S RESEARCH LINE

**Summary** — The studies carried out at ICRI cover (1) topologically shaped oligomers and polymers and (2) compounds endowed with what is known as the topological bonds. Group one includes dendrimers and hyper-branched resins; group two includes rotaxane-structure compounds. The successive reactions of cyanoethylation of amines and cycloaddition of nitriles to cyanoguanidine allowed to prepare guanamine oligomers in four branching generations, endowed with characteristic dendrimer properties, *viz.*, narrow molecular weight distribution and geometrically progressing molecular weights in each successive generation. The fourth generation has a molecular weight of 3000 and shows the molecules to have experienced a considerable reduction of the hydrodynamic volume in the solution. The side reactions of the branching process include hydrolysis, which sometimes leads to the formation of lactams, and the retro Michael reaction. The alternating condensation (a kind of dendrimerization) was used to prepare hyperbranched phenolic and melamine-phenolic resins. For the latter, conditions were established to avoid the condensation of melamine's methylol groups with each other in favor of the condensation with phenol. Phenol uses one function only to yield multiphenols: bis-, tris-, tetrakis-, *etc.* Two products were obtained, having 5 or 3 phenol units on the average, combined with melamine through methylene bridges. The alternating condensation allowed to obtain stable colloidal resins and melamine-formaldehyde precondensates. Melting solid melamine resins of metallic luster were obtained in the same way. Among the topological-bonded polymers, vinyl polymerization products (polyrotaxanes) and dichlorodimethylsilane polycondensates in the presence of  $\alpha$ - and cyanoethylated  $\beta$ -cyclodextrins were investigated.

Polimery topologiczne w ostatnich czasach budzą duże zainteresowanie chemików i występują w literaturze w coraz większej liczbie publikacji.

Do tej grupy polimerów można zaliczyć związki wielkocząsteczkowe, których ukształtowanie przestrzenne lub obecność pewnych wiązań (tzw. topologicznych) jest skutkiem działania sił czysto mechanicznych [1]. Związkiem topologicznym mogą być np. dwa makropierścienie połączone na wzór ogniwa łańcucha (związek taki nazywany jest katenanem) bądź makropierścień nasunięty na cząsteczkę liniową zakończoną z obu stron dużymi podstawnikami (rotaksan).

Innego typu związkiem topologicznym może być kulista, wewnątrz "pusta" makrocząsteczka, która posiada zewnętrzną skorupę (*shell topology*) ukształtowaną z jednostek strukturalnych na skutek zatłoczenia. Struktury takie powstają np. w wyniku lawinowego rozgałęzienia cząsteczek i mogą należeć do grupy dendrymerów. W chemii spotyka się także substancje, których określone

ukształtowanie, np. makrokuliste, opisują parametry topologiczne, charakterystyczne dla tych związków [1]. Będą to np. fullereny, dodekahedran pentagonalny.

Z kolei cząsteczka makrokulista może utworzyć związek topologiczny (za pomocą wiązań topologicznych) z cząsteczkami substancji obcej wypełniającej wolną przestrzeń wewnątrz tej cząsteczki. Zwłaszcza związki topologiczne puste wewnątrz (z różnego rodzaju wnękami) stanowią przedmiot wzrastającego zainteresowania chemików, ponieważ są potencjalnymi nośnikami substancji aktywnych, takich jak leki, geny, immunodiagnostyki, czynniki obrazujące w rezonansie magnetycznym i inne. Mogą być także akceptorami różnych substancji w chemii analitycznej bądź w procesach zagęszczania i oczyszczania, jak również katalizatorami, a nawet chemicznymi "reaktorami" w skali molekularnej [2].

W Instytucie Chemii Przemysłowej od kilku lat istnieje Samodzielny Zespół Polimerów Topologicznych. Niektóre z prowadzonych tam prac są kontynuacją ba-

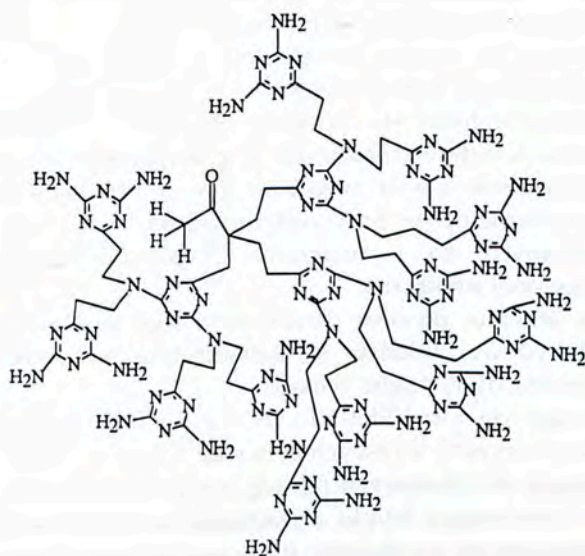


dań rozpoczętych wcześniej na Politechnice Warszawskiej [3—11].

### DENDRYMERY GUANAMINOWE

Podstawowym kierunkiem naszych obecnych prac jest synteza dendrymerów guanaminowych [1, 12]. W badaniach tych wykorzystujemy układ dwóch przemienne przebiegających reakcji: cyjanoetylowania amin i cykloaddycji cyjanoguanidyny do nitryli z odtworzeniem grup aminowych. Jest to kierunek podobny do tego, jaki obrali w badaniach nad dendrymerami holenderscy chemicy z firmy DSM. Według metody DSM cyjanoetyluje się aminy, a następnie grupy nitrylowe bezpośrednio uwadarnia się do amin [13]; obie te reakcje są kolejno wielokrotnie powtarzane.

W naszym przypadku uwodornienie zostało zastąpione cykloaddycją z udziałem cyjanoguanidyny [1]. W wyniku takiej reakcji powstają lawinowe rozgałęzienia zawierające ugrupowania diaminotriazynowe, nazywane także guanaminowymi. Otrzymywane w ten sposób związki nazywa się więc w skrócie dendrymerami guanaminowymi. Wyidealizowaną strukturę takich związków przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Dendrymer guanaminowy drugiej generacji rozgałęzienia, zakończony grupami aminowymi; rdzeń stanowi cząsteczka acetonu Fig.1. The second generation guanamine dendrimer with amine end groups and with acetone as the core moiety

Główne elementy struktury dendrymerów guanaminowych znajdują potwierdzenie m.in. w analizie chemicznej, analizie widm IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MS FAB.

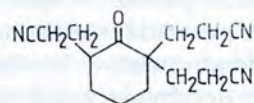
Badania metodą osmometrii bezmembranowej wykazują średnio dwukrotny wzrost ciężaru cząsteczkowego każdej kolejnej generacji dendrymeru.

Z dwóch względów nasza koncepcja dendrymeryzacji przeważa nad procesem stosowanym w firmie DSM. Po

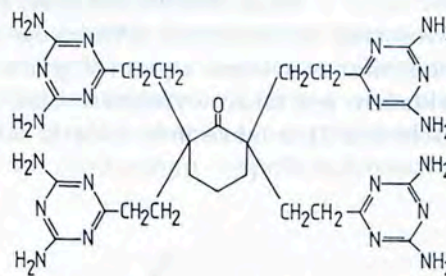
pierwsze, teoretycznie biorąc, daje ona czterokrotny przyrost grup funkcyjnych w jednym cyklu rozgałęzienia (metoda firmy DSM tylko dwukrotny), po drugie zaś powoduje aż 20-krotnie większy przyrost ciężaru cząsteczki na etapach cykloaddycji w stosunku do produktów uwodornienia. W przypadku produkcji dendrymeru jako materiału użytkowego ma to bardzo istotne znaczenie.

Synteza każdego dendrymeru wiąże się z syntezą związków wielofunkcyjnych, z których rozpoczęcie procesu dendrymeryzacji jest najkorzystniejsze. Stosujemy zarówno związki znane, np. 1,1,1-tri(cyjanoetylo)aceton, 2,2,6,6-tetra(cyjanoetylo)cycloheksanon i  $\text{N}^2\text{N}^2\text{N}^6\text{N}^6$ -tetra(2-cyjanoetylo)benzoguanaminę, jak i dotychczas nieznane, takie jak 2,2,6-tri(2-cyjanoetylo)cycloheksanon, 2,2,6,6-tetra[2-(1,3,5-triazyno-2,4-diamino)etylo]cycloheksanon i 2,2,6-tri[2-(1,3,5-triazyno-2,4-diamino)etylo]cycloheksanon (rys. 2).

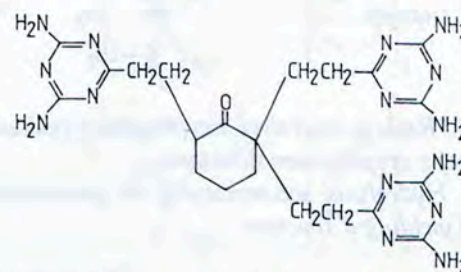
Ujemną stroną procesu dendrymeryzacji guanaminowej, zmniejszającą w pewnym stopniu efektywność rozgałęziania cząsteczek, są reakcje uboczne przebiegające zwłaszcza na etapach cyklizacji z cyjanoguanidyną, tzn. na etapach powstawania elementów guanaminowych.



2,2,6-tri(2-cyjanoetylo)cycloheksanon



2,2,6,6-tetra[2-(1,3,5-triazyno-2,4-diamino)etylo]cycloheksanon



2,2,6-tri[2-(1,3,5-triazyno-2,4-diamino)etylo]cycloheksanon

Rys. 2. Nowe wielofunkcyjne związki — stanowiące rdzenie w przypadku procesu dendrymeryzacji guanaminowej Fig. 2. New polyfunctional compounds constituting the cores for guanamine dendrimerization



Występują tu dwie podstawowe reakcje uboczne: reakcja retro Michaela i hydroliza.

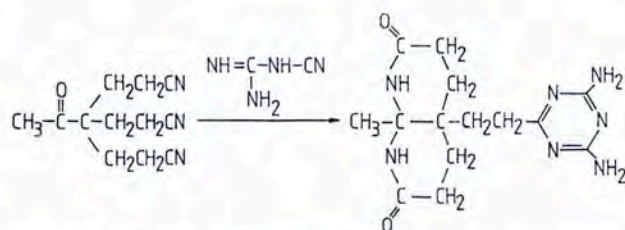
W wyniku reakcji pierwszej, z części tetracyanoetylocykloheksanonu powstaje pochodna tricyanoetylowa, a z niej produkty cyklizacji z trzema (zamiast czterema) pierścieniami triazynowymi. W sumie, reakcja cykloaddycji w stosowanych przez nas warunkach na pierwszym etapie rozgałęziania zachodzi z wydajnością 75%.

Ubočna reakcja hydrolizy dotyczy grup cyjanowych i prowadzi do powstawania pewnej ilości grup amidowych kosztem grup nitrylowych.

Reakcji hydrolizy w przypadku ketonów towarzyszy tworzenie się laktamów.

Jeżeli tricyanoetyloacetonu użyje się jako rdzenia (czyli wyjściowego związku procesu dendrymeryzacji), to jedna z możliwych reakcji przebiega wg schematu 1. Wyodrębniony i zidentyfikowany przez nas produkt tej reakcji ma skomplikowaną strukturę sprzężonego dilaktamu podstawionego grupą metylową i diaminotriazynoetylową. Przypuszczalnie reakcjami retro Michaela i hydrolizy można pokierować w taki sposób, aby produkty uboczne stały się głównymi; wówczas zamiast dendrymerów otrzymuje się nowe, interesujące małowcząsteczkowe związki wielofunkcyjne.

Obecnie na świecie prawie w każdym większym ośrodku naukowym prowadzi się badania nad syntezą i właściwościami dendrymerów. Wydaje się pewne, że nawet jeśli procesy dendrymeryzacji nie doprowadzą do otrzymania ważnych pod względem technicznym polimerów, to zainteresowanie nimi spowoduje rozwój chemii wielofunkcyjnych związków małowcząsteczkowych, które — być może — będą charakteryzowały się cennymi właściwościami użytkowymi. Obserwuje się to na przykładzie syntez Newkome'a [14] i Vögtle'a [15]. Dobrym przykładem jest także wymieniony już wcześniej dilaktam (schemat 1), a także inne związki laktamowe,



Schemat 1. Reakcja hydrolizy towarzysząca cykloaddycji guanaminowej z utworzeniem dilaktamu

Scheme 1. Hydrolysis accompanying the guanamine cycloaddition and yielding a dilactam

których otrzymania spodziewamy się w wyniku dalszych naszych badań. Laktamy, jak wiadomo, mogą być interesujące jako monomery i jako leki. Otrzymany przez nas m.in. 2,6,6-tri(2-cyanoetylo)cykloheksanon zawierający węgiel asymetryczny rozdzielony na poszcze-

gólne enancjomery jest wartościowym związkiem w syntezie dendrymeru guanaminowego z centrum chiralnym.

Z tricyanoetyloacetonu zostały otrzymane i scharakteryzowane dendrymery guanaminowe do czwartej generacji włącznie. Zgodnie z wynikami badań chromatografii żelowej, każda generacja wykazuje charakterystyczny dla dendrymerów wąski rozkład ciężaru cząsteczkowego, a generacja 4. (o c.cząst. 3200) — znaczny skurcz (prawdopodobnie na skutek zatłoczenia) cząsteczek w roztworze, który wyraża się zmniejszeniem objętości hydrodynamicznej (wg GPC).

Można przypuszczać, że skurcz ten wiąże się z rozpoczęciem powstawania zewnętrznej skorupy makrocząsteczki dendrymeru guanaminowego. Dalsze badania wykażą, na ile dendrymery te mogą uczestniczyć w procesie "kapsułkowania" jako nośniki substancji obcych.

#### DENDRYMERY NA PODSTAWIE FENOLU, FORMALDEHYDU I MELAMINY

Bardziej technologiczny kierunek badań dotyczący dendrymerów w IChP obejmuje przemianową kondensację fenolowo- i melaminowo-formaldehydową [16]. Zastosowanie jako związków wyjściowych fenolu, melaminy, formaldehydu oraz proste i o dużej wydajności reakcje przebiegające między tymi związkami stanowią podstawę do syntezy tanich dendrymerów, mogących mieć znaczenie przemysłowe.

Spodziewaliśmy się otrzymać produkty techniczne o właściwościach wynikających z globularnych struktur dendrymerów, a więc zwłaszcza żywice o małej lepkości, przydatne np. w przypadku produktów fenolowych stosowanych do wytwarzania epoksynowolaków o zwiększonej płynności.

Na schemat procesu dendrymeryzacji fenolowo-formaldehydowej składają się kilkakrotnie na przemian stosowane dwie znane reakcje:

— addycja formaldehydu do fenolu lub produktów dendrymeryzacji wyższych generacji z utworzeniem pochodnych metylołowych (rezole lub dendrorezole),

— kondensacja fenolu z pochodnymi metylołowymi z utworzeniem produktów typu dendronowolaków.

Proces dendrymeryzacji fenolowo-formaldehydowej jest oczywiście zakłócany, zwłaszcza na etapach reakcji z fenolem, kondensacją pomiędzy rosnącymi cząsteczkami dendrymeru. Kondensację można hamować dzięki zastosowaniu nadmiaru fenolu.

Badaliśmy dwa warianty procesu dendrymeryzacji fenolowo-formaldehydowej:

— z dużym nadmiarem fenolu (do 10-krotnego), aby otrzymać produkty o wąskim rozkładzie c.cz.;

— wariant dogodniejszy z ekonomicznego punktu widzenia, z małym nadmiarem fenolu (do 1 mola fenolu na 0,8 mola grup metylołowych).

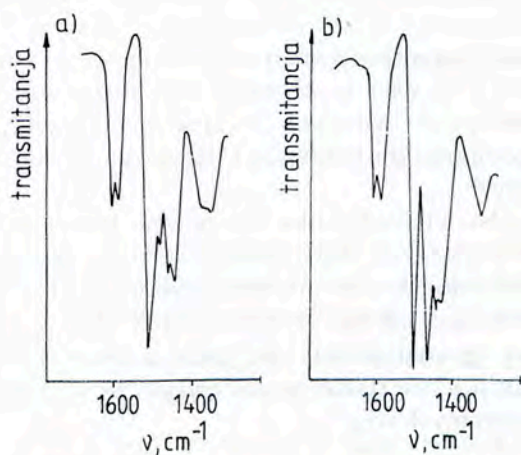
Produkty jednorodne o wąskim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego (wg GPC) otrzymywaliśmy tylko jako



produkty pierwszej generacji rozgałęziania, stosując 10-krotny nadmiar fenolu. Wyższe generacje (2. i 3.) charakteryzowały się znaczną niejednorodnością. Jednakże wystarczy 2-krotny nadmiar fenolu, aby otrzymać żywicę nowolakową pierwszej generacji rozgałęziania o małej granicznej lepkościowej (4,7 ml/g) w połączeniu ze stosunkowo dużym ciężarem cząsteczkowym (1700). Warto dla porównania podać, że typowa żywica nowolakowa badana w tych samych warunkach ma większą graniczną liczbę lepkościową (5,5 ml/g) już gdy c.c.z. wynosi 750.

Dzięki procesowi dendrymeryzacji istnieje zatem możliwość uzyskania łatwo przetwarzalnych, o małej lepkości żywic epoksynowolakowych, co powinno rekompensować ich z pewnością nieco wyższą cenę.

Żywice nowolakowe typu dendrymerów można łatwo identyfikować metodami termogravimetrii oraz spektroskopii NMR i IR. Różnią się one od normalnych nowolaków zwiększoną zawartością mostków o-p'- i p-p'-metylenowych, co znajduje odzwierciedlenie w zmianach przebiegu krzywych termogravimetrycznych oraz w widmach  $^{13}\text{C}$ -NMR i IR. Rys. 3 pokazuje dla przykładu widma IR tradycyjnego nowolaku i dendronowolaku 3. generacji; w tym ostatnim przypadku jest widoczny wyraźny wzrost absorpcji przy  $1475\text{ cm}^{-1}$ .



Rys. 3. Widma IR nowolaku: a) tradycyjnego, b) lawinowo rozgałęzianego (dendronowolak trzeciej generacji)

Fig. 3. IR spectra of novolaks: (a) conventional, (b) 3rd generation hyper-branched dendro-novolaks

Analogiczne badania są prowadzone w IChP w zakresie dendrymerycznych żywic melaminowych i melaminowo-fenolowych; w przypadku tych ostatnich uzyskano szczególnie interesujące wyniki [17].

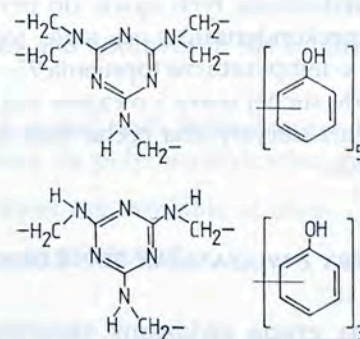
Spotykane dotychczas w literaturze informacje dotyczące współkondensacji melaminowo-fenolowo-formaldehdowej wskazują raczej na produkty tej reakcji jako na mieszaniny żywicy fenolowo-formaldehdowej i melaminowo-formaldehdowej z niewielką domieszką produktów współkondensacji melaminowo-fenolowo-formaldehdowych [18].

Badania w IChP doprowadziły do ustalenia warunków, w których żywice melaminowe lub proste pochodne metylolowe melaminy — np. trimetylolo- lub heksametylolo-melamina — reagują z fenolem, dając prawie wyłącznie produkty współkondensacji. Na uwagę zasługuje przy tym fakt, że w warunkach tych w zasadzie nie kondensują ze sobą metylolowe pochodne, a fenol kondensuje z nimi tylko jako związek monofunkcyjny. Produkty reakcji są substancjami stabilnymi chemicznie, podobnie jak nowolaki; mogą być one wielokrotnie topione i ogrzewane do temp. ok.  $170^{\circ}\text{C}$  bez powodowania istotnych zmian w ich właściwościach. Dzięki globalnej strukturze współkondensaty odznaczają się mniejszą lepkością w porównaniu z tradycyjnymi nowolakami o zbliżonych ciężarach cząsteczkowych. Jako produkty stabilne mogą służyć do oceny c. cząst. wyjściowych żywic melaminowych. Ustalenie wymiarów cząsteczek tych ostatnich nastęca istotne trudności ze względu na ich niestabilność chemiczną. Dopiero w temp.  $> 190^{\circ}\text{C}$  współkondensaty stosunkowo łatwo ulegają przemianom chemicznym przechodząc w stan nietopliwy. Przemiana ta zachodzi kosztem wiązania N-CH<sub>2</sub>- w reakcji z pierścieniem aromatycznym fragmentów fenolu, prowadząc do odtworzenia grup -NH<sub>2</sub> w pierścieniu triazynowym.

Ze względu na udział tylko jednej grupy funkcyjnej fenolu w reakcji współkondensacji istnieje możliwość modyfikacji dendrymerów melaminowo-formaldehdowych fenolem w reakcji z udziałem peryferyjnych grup metylolowych i z zachowaniem kształtu cząsteczek dendrymeru melaminowego.

Produkty współkondensacji stanowią swoistą grupę multifenoli: bis-, tris-, tetrakis-, itd.

Dotychczas z prostych metylolomelamin w IChP zostały otrzymane produkty współkondensacji o średnich składach przedstawionych na rys. 4 oraz analogiczne substancje z żywic melaminowo-formaldehdowych. Z omawianymi produktami współkondensacji wiążemy



Rys. 4. Współkondensaty melaminowo-fenolowo-formaldehdowe o ciężarach cząsteczkowych odpowiadających przyłączeniu 5 i 3 jednostek fenolu na 1 cząsteczkę melaminy

Fig. 4. Melamine-phenol-formaldehyde co-condensates with molecular weights corresponding to the addition of 5 and 3 phenol units to one melamine molecule



duże nadzieje na otrzymywanie produktów o znaczeniu przemysłowym.

Badania nad żywicami melaminowo-formaldehydowymi otrzymywanymi naprzemiennie są w toku. Ze względu na dużą labilność struktur melaminowo-formaldehdowych w zależności od pH środowiska niewiele jeszcze na tym etapie badań można powiedzieć o budowie takich żywic. Warto jednak podkreślić, że prowadzenie kondensacji przemiennej w przypadku melaminu jest znacznie uproszczone w porównaniu z kondensacją fenolowo-formaldehdową, dlatego żywice melaminowe zasługują tu na szczególną uwagę.

Wcześniejsze spostrzeżenie, że proces dendrymeryzacji nie musi prowadzić do powstania dendrymerów okazuje się prawdziwe i w tym przypadku; uzyskaliśmy bowiem żywice o nowych właściwościach. Z otrzymanych przez nas produktów na uwagę zasługują: a) koloidalne żywice melaminowe, b) prekondensaty melaminowo-formaldehdowe oraz c) topliwe stałe żywice melaminowe.

Żywica koloidalna ma konsystencję "szywnego" smaru, który staje się cieczą w temp.  $> 80^{\circ}\text{C}$ , mięknie w temp.  $70^{\circ}\text{C}$  oraz charakteryzuje się czasem żelowania 4 s/ $150^{\circ}\text{C}$  i dużą żywotnością (co najmniej cztery miesiące). Dzięki łatwej zmianie konsystencji żywicy można w szerokim zakresie regulować stopień jej nasycenia napełniaczem. Żywica po stopieniu pozostaje w trakcie chłodzenia w takiej postaci aż do osiągnięcia temp.  $40^{\circ}\text{C}$ .

Prekondensaty melaminowo-formaldehdowe zawierające 94% suchej masy i o żywotności co najmniej 1 roku służą do otrzymywania bezzapachowej żywicy melaminowej. Podczas kilkustopniowej, przemiennej polikondensacji znaczna część formaldehydu zostaje bowiem chemicznie związana już na wczesnych etapach powstawania prekondensatu, a ostateczny produkt wymaga tylko 11 cz.mas. formaldehydu na 100 cz.mas. prekondensatu (w przypadku melaminu — co najmniej 24 cz.mas. formaldehydu) do przekształcenia go w bezzapachową przetwarzalną żywicę.

Względy ekologiczne kształtują więc bardzo korzystne warunki wdrożenia tych żywic do przemysłu.

Odmianą prekondensatów są stałe topliwe żywice melaminowe o temperaturze topnienia  $75\text{--}85^{\circ}\text{C}$ , zawierające 65—85% suchej masy i o czasie żelowania 3—3,5 s/ $150^{\circ}\text{C}$ . Charakterystyczną cechą tych żywic jest metaliczny połysk.

#### POLIMERY Z WIĄZANAMI TOPOLOGICZNYMI

Jeszcze inną grupą związków stanowiących ważną pozycję w naszych badaniach są pochodne, najczęściej polimerowe, cyklodekstryn. Najważniejszą z punktu widzenia technicznego jest  $\beta$ -cyklodekstryna i to właśnie ona jest głównym przedmiotem tej części badań. Jest to makrocykliczny związek zbudowany z 7 elementów

glukozy połączonych ze sobą wiązaniami 1-4 glikozydowymi.

O ile dendrymery dopiero w ostatecznej fazie swojej rozbudowy tworzą najczęściej cząsteczki makrokuliste — molekularne kapsułki, o tyle cząsteczki cyklodekstryny już posiadają gotową, choć do pewnego tylko stopnia zamkniętą, taką właśnie strukturę przestrzenną o kształcie ściętego stożka.

W obrębie tej struktury prowadzimy reakcje modyfikujące wnętrza tych cząsteczek, mianowicie polimeryzację niektórych monomerów winylowych i polikondensację dichlorodimetylosilanu. Powstające polimery wypełniają częściowo wnętrza cząsteczek cyklodekstryny, tworząc układy supramolekularne o wiązaniach topologicznych (np. polirotaksany). Wcześniej takie badania były pomyślnie prowadzone na Politechnice Warszawskiej, a obecnie kontynuujemy je w Instytucie Chemii Przemysłowej, rozszerzając ich zakres; obok  $\beta$ -cyklodekstryny ( $\beta$ -CD) stosujemy również jej cyanoetylową pochodną. Okazuje się, że pochodna ta daje z polimerami wyjątkowo trwałe układy supramolekularne. Połączenie np. cyanoetylowanej  $\beta$ -CD z polisiloksanem wytrzymałe wielogodzinne wygrzewanie z wodą [19].

Ze względu na duże znaczenie cyklodekstryn w technikach rozdziału i oczyszczania substancji (z wykorzystaniem ich właściwości chiralnych) nasze badania nad modyfikacją wnętrza cząsteczek cyklodekstryn mogą mieć znaczenie w zakresie zmiany wymiarów wnęki makropierścienia oraz zmiany hydrofobowości wnętrza cząsteczek CD. Oba te czynniki decydują o zdolności cyklodekstryn do tworzenia związków inkluzyjnych, a więc o zdolności do rozdziału i oczyszczania substancji chemicznych.

Z przedstawionych kilku kierunków badań polimerów topologicznych najbardziej obiecujące wydają się być przemienne żywice melaminowo-formaldehdowe i ich pochodne, jak np. fenolowe, oraz alifatyczne dendrymery guanaminowe; na nich właśnie powinny skoncentrować się dalsze prace badawcze w Instytucie Chemii Przemysłowej.

#### LITERATURA

1. Maciejewski M.: *Polimery* 1995, **40**, 404.
2. Dagani R.: *Chem. Eng.* 1996, 3 czerwca, 30.
3. Maciejewski M., Smets G.: *Pr. Nauk. Inst. Techn. Org. i Tworzyw Szt. Polit. Wrocl.* 1974, **16**, 57; *C. A.* 1975, **83**, 43826.
4. Maciejewski M., Panasiewicz M., Jarmińska D.: *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1978, **12**, 701.
5. Maciejewski M.: *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1979, **13**, 77.
6. Maciejewski M., Gwizdkowski A., Pęczak P., Pietrzak A.: *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1979, **13**, 87.
7. Maciejewski M.: *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1979, **13**, 1175.



8. Maciejewski M.: *Pr. Nauk. Polit. Warsz.* 1980, **20**, 1.
9. Maciejewski M., Durski Z.: *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1981, **16**, 441.
10. Maciejewski M.: *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1982, **17**, 689.
11. Maciejewski M., Jezierski J.: *J. Inclusion Phenom.* 1984, **2**, 417.
12. *Polskie zgłoszenie patentowe* P 304 985 (1994).
13. Maciejewski M., Janiszewska J., Kędzierski M., Kuczyńska L.: *Polimery* 1996, **41**, 549.
14. Newkome G. R., Moorefield C. N., Baker G. R.: *Al-drichimica Acta*, 1992, **25**, 31.
15. Buhleier E., Wehner W., Vögtle F.: *Synthesis*, **1979**, 155.
16. *Polskie zgłoszenie patentowe* P 307 414 (1995), P 309 094 (1995), P 309 095 (1995).
17. Kędzierski M., Maciejewski M.: International Symposium on Polycondensation, Paryż, 23—26 września 1996.
18. Tomita B., Matsuzaki T.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985, **24**, 1.
19. Maciejewski M., Janiszewska J.: *Polimery* 1996, **41**, 534.

INDUSTRIAL CHEMISTRY RESEARCH INSTITUTE  
PVC DEPARTMENT

01-793 WARSAW, 8 RYDYGIERA STREET

**offers R&D and know-how in the field of:**

- Technology of the synthesis of VC homo- and copolymers as well as PVC with special properties:
  - with high flowability, for injection moulding, calendaring, extrusion and blow moulding, for rigid goods as profiles, fittings, films, packages and others. Using it you can save on PVC processing aids and you can process PVC at lower temperatures;
  - with high thermal stability, for all applications, saving on thermostabilizers in PVC processing. You can also use weaker thermostabilizers or process PVC at higher temperatures.
- Technology of rigid and soft PVC processing for technical and medical applications and for food packaging; also novel applications of PVC.
- Estimate of the properties and usefulness of raw materials and additives in the synthesis and processing of PVC.
- Technology of the synthesis of poly(N-vinylcarbazole) supplied with technology of the photoconductive complexes and xerographic layers based on poly(N-vinylcarbazole).

We guarantee high quality of our elaborations. Many of them are available at once.

**Contact:** Dr Maria Oblój-Muzaj, phone +48 22 6338505, fax +48 22 6338295.