

ELŻBIETA LEŚNIAK

Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów

Zakład Chemii Polimerów

ul. Żwirki 36, 90-924 Łódź

e-mail: elales@ck-sg.p.lodz.pl

Silseskwioxany

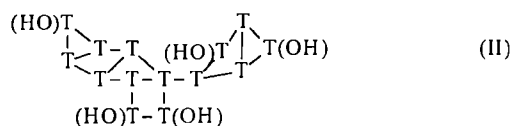
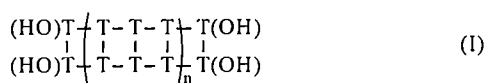
Cz. II. POLISILSESKWIOKSANY^{*)}

SILSESQUOXANES. Part II. POLYSILSESQUOXANES

Summary — A review with 90 references covering methods used to prepare polyphenylsilsesquioxanes (PPSQ) and ladder-structured polymethylsilsesquioxanes (PMSQ) (formula I), *viz.*, (i) three- or two-step hydrolytic polycondensations of trifunctional silanes RSiX_3 (R = alkyl, aryl; X = Cl, OR', OAc); (ii) stepwise coupling polymerization of RSiX_3 ; (iii) polymerization of polyhedral silsesquioxanes. Methods to prepare insoluble globular spherical PMSQ and bridged polysilsesquioxanes (formulas III and IV) are also reviewed. Evidence is adduced for the ladder structure of polysilsesquioxanes (formulas V and VI; Table 1). Selected physicochemical property data and thermal stability data are given. Principal polysilsesquioxane application trends are characterized.

Key words: polyphenylsilsesquioxanes, polymethylsilsesquioxanes, bridged polysilsesquioxanes, synthesis, ladder structure, physicochemical properties, applications.

Powszechnie przyjmuje się określanie mianem polisilsekwioxanów polimerów zbudowanych z jednostek silsekwioxanowych (zwanymi jednostkami T) przedstawionych ogólnym zapisem $\text{RSiO}_{1,5}$ i połączonych ze sobą w strukturę drabinkową [wzór (I)]. W przypadku, gdy jednostki T krzemu są połączone w sposób statystyczny [wzór (II)], to zbudowane z nich usieciowane produkty o budowie przestrzennej nazywa się żywicami silikonowymi.



T = $\text{RSiO}_{1,5}$; T(OH) = $\text{RSiO}(\text{OH})$

W dalszym tekście zostaną omówione sposoby syntezy drabinkowych silsekwioxanów — głównie fenolowych (PPSQ — polifenylsilseskwioxanów) i metylowych (PMSQ — polimetylosilseskwioxanów), ich właściwości i struktura oraz kierunki zastosowania.

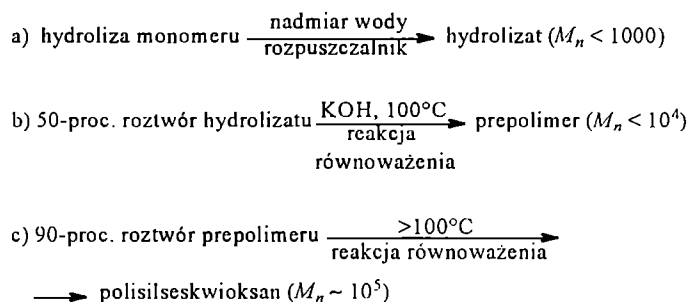
OTRZYMYWANIE POLISILSESKWIOKSANÓW

Po raz pierwszy informację o otrzymaniu drabinkowego polisilsekwioxanu podali Sprung i Guenther [1] w 1958 r. Zidentyfikowali oni ten polimer obok wielościennych oktamerów i heksamerów wśród produktów hydrolizy fenylotrietoksylsilanu przebiegającej wobec katalizatora kwasowego lub zasadowego. Prowadzenie reakcji w roztworze benzenu pod wpływem katalizatora kwasowego sprzyjało powstawaniu głównie mieszaniny krystalicznych produktów o ciężarze cząsteczkowym 1000—2000, natomiast, gdy reakcję hydrolizy $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ prowadzono w roztworze ketonu izobutylo-wometylowego wobec alkaliów otrzymano produkt w postaci ciała stałego o $M_n > 5$ kDa i niewielkiej zawartości grup hydroksylowych oraz etoksylo-wych.

Brown i współpr. [2] jako pierwsi uzyskali rozpuszczalny, wielkocząsteczkowy, drabinkowy PPSQ. Produkty o ciężarach cząsteczkowych $M_n = 14$ kDa i $M_w = 26$ kDa otrzymywano z wydajnością ok. 99,9% w wyniku ogrzewania toluenowego roztworu hydrolizatu PhSiCl_3 z udziałem 0,1% KOH.

Monomery w syntezach polisilsekwioxanów stanowią zwykle trichloro- lub trialkoksylsilany. Proces jest najczęściej trój etapową syntezą, której przebieg można opisać poniższym schematem (A):

^{*)} Cz. I — por. Polimery 2001, 46, 517.



Schemat A

Na etapach równoważenia dominują reakcje kondensacji.

Decydujące znaczenie w syntezie polisilsekwioxsanów mają duże stężenia i wysoka temperatura ostatniego etapu [3].

W przypadku PPSQ rodzaj rozpuszczalnika użytego w syntezie trój etapowej nie wywiera natomiast istotnego wpływu; z PhSiCl_3 otrzymano polimery o dużym ciężarze cząsteczkowym w rozpuszczalnikach zarówno niepolarnych (benzen, toluen) [2, 4–7], jak i polarnych (ketony, etery) [8, 9].

W ostatnich latach coraz częściej stosuje się dwustopniową syntezę polisilsekwioxsanów. Adachi i współpr. [10] uzyskali PPSQ o $M_n = 50$ kDa i $M_w/M_n = 3,3$ w wyniku kondensacji wobec katalizatora alkalicznego w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika hydrolizatu otrzymanego na drodze hydrolizy PhSiCl_3 prowadzonej w temp. 0°C w węglowodorze alifatycznym. Lee i Kimura [6, 7] otrzymali PPSQ o $M_n = 120$ kDa i bardzo regularnej budowie drabinkowej w procesie dwustopniowym. Hydrolizę PhSiCl_3 prowadzili w heterogenicznym układzie toluen/woda. Hydrolizat o bardzo wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych, wykrystalizowany z warstwy wodnej, został poddany kondensacji w toluenie wobec KOH. Lee i Kimura uważają, że hydrolizat w warstwie wodnej wykazuje szczególną zdolność do międzycząsteczkowej kondensacji prowadzącej do polimerów o dużych ciężarach cząsteczkowych. Również w dwustopniowych procesach istotny wpływ na strukturę powstającego PPSQ wywierają takie warunki syntezy jak stężenie monomeru i temperatura, ale w tym przypadku także rodzaj rozpuszczalników. Z prac zespołu Nishidy [11] nad syntezą PPSQ otrzymanych z PhSiCl_3 w dwuetapowym procesie wynika, że ciężar cząsteczkowy hydrolizatu maleje, gdy zmniejsza się stężenie monomeru. Mniejsze stężenie PhSiCl_3 lub użycie bardziej hydrofilowego rozpuszczalnika prowadzi do otrzymania oligomerów o mniejszej zawartości grup silanolowych, które mogłyby w procesie polimeryzacji doprowadzić do utworzenia oczekiwanego, rozpuszczalnego polimeru drabinkowego.

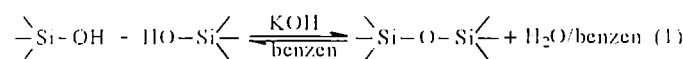
W przytoczonych powyżej syntezach PPSQ, w procesach hydrolizy fenylotrichlorosilan wprowadzano do nadmiaru wody. W takich warunkach hydrolizy bezpośredniej niemożliwe było otrzymanie z metylotrichlorosilanu drabinkowego polimetylosilsekwioxsanu. Po

raz pierwszy wielkocząsteczkowy, rozpuszczalny PMSQ otrzymali Japończycy w 1978 r. [12] w warunkach hydrolizy odwróconej, w wyniku stopniowego wprowadzania wody do roztworu MeSiCl_3 w mieszaninie ketonu izobutyłowometylowego i tetrahydrofuranu. Zastosowanie w tej reakcji polarnych rozpuszczalników zawierających tlen miało zasadnicze znaczenie dla otrzymania przetwarzalnych PMSQ, ponieważ umożliwiało stabilizację silanoli dzięki wiązaniom wodorowym, co prowadziło do spowolnienia ich kondensacji. Obecność takich rozpuszczalników przyczynia się także do zmniejszenia liczby międzycząsteczkowych wiązań wodorowych między sąsiednimi grupami silanolowymi, co umożliwia dalszy wzrost cząsteczki polimeru.

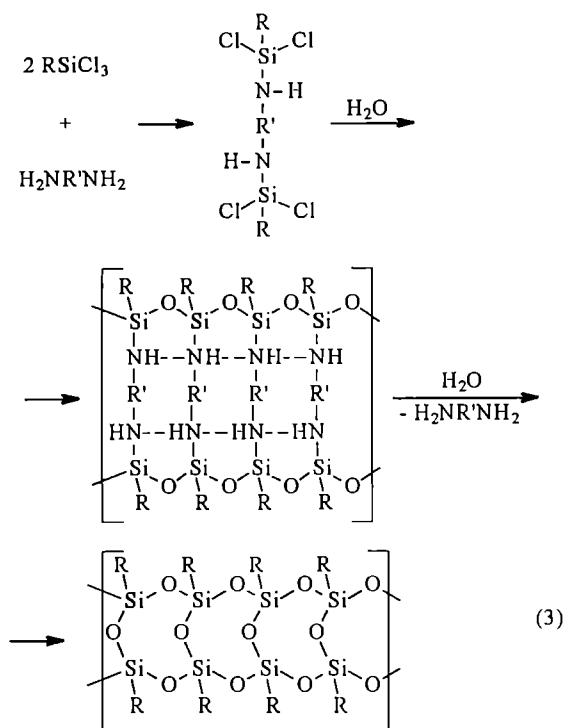
Wielkocząsteczkowe PMSQ otrzymano także z MeSiCl_3 prowadząc reakcję w środowisku samych ketonów alifatycznych [13–15] lub w samym tetrahydrofuranie [16]. Polimetylosilsekwioxsany można też uzyskać w układach dwuwarstwowych składających się z wodnego roztworu octanu sodu i toluenu z dodatkiem izopropanolu [17], do których dodaje się kroplami MeSiCl_3 .

Na etapach równoważenia oprócz KOH lub NaOH stosuje się także inne katalizatory. Stwierdzono, że zastosowanie katalizatorów fluorkowych — LiF , CaF_2 , MgF_2 — w syntezie polifenylsilsekwioxsanów z PhSiCl_3 znacznie skraca czas równoważenia w porównaniu z działaniem KOH [18]. Ze względu na zastosowanie tych polimerów w elektronice konieczne jest użycie na etapie hydrolizy ultraczystej wody [4, 19], a z etapów równoważenia należy wyeliminować jony metali.

Zhang i Shi [20] otrzymali z PhSiCl_3 polifenylsilsekwioxsany prowadząc syntezy w różnych rozpuszczalnikach (benzen, toluen, ksylen, eter difenylowy), z udziałem KOH lub 1,3-dicykloheksylokarbodiimidu (DCC) jako katalizatorów. W przypadku równoważenia z udziałem KOH [równanie (1)] wodę kondensacyjną usuwano na drodze destylacji azeotropowej. Zastosowanie DCC w kondensacji hydrolizatu fenylowego eliminuje równoważenie zgodnie z równaniem (2). Wydzielona tu w reakcji kondensacji silanoli woda jest zużywana do przekształcenia struktury karbodiimidowej w pochodną mocznikową.



Badacze chińscy opracowali metody otrzymywania wielkocząsteczkowych polisilsekwioxsanów z trichlorosilanów w obecności amin. Xie, Zhang i współpr. [21, 22] uzyskali drabinkowy PPSQ w reakcji wstępnej amonolizy PhSiCl_3 z udziałem diamin lub aniliny oraz następnej hydrolizy i polikondensacji prowadzonych w acetonie, toluenie lub ksylenie. Tę nową metodę syntezy, zwaną stopniową polimeryzacją sprzęgającą (*stepwise coupling polymerization*), można przedstawić równaniem (3). Zablokowanie przez diaminę jednego funkcyj-



nego atomu w trichlorosilanie oraz udział wiązań wodorowych między grupami aminowymi prowadzi w kolejnych reakcjach hydrolizy i kondensacji do powstania regularnej struktury drabinkowej. Przeprowadzenie syntezy z udziałem EtNH_2 umożliwiło otrzymanie wielkocząsteczkowego PPSQ w stosunkowo niskiej temperaturze wynoszącej 95°C [23].

Wielkocząsteczkowy PMSQ zespół Xie i Zhanga otrzymał z diaminowego prekursora MeSiCl_3 [24]. Addukt N,N' -bis(metylodichlorosililo)etylenowy hydrolizowano w mieszaninie aceton/woda z udziałem HCl , a następnie ogrzewano w ksylenie. Produktem był PMSQ o ciężarze cząsteczkowym ok. 10^6 .

Rozpuszczalne polisilsekwioxany o ciężarze cząsteczkowym $<10^4$ autorka tego artykułu uzyskiwała w reakcji hydrolitycznej polikondensacji trichlorosilanów prowadzonej wg sposobu hydrolizy odwróconej z udziałem nawilżonych (w 10–20% mas.) węglanów lub wodorowęglanów sodu albo potasu [25–27]. Stwierdzono, że reakcję można prowadzić w temperaturze pokojowej. Powstawanie rozpuszczalnych bądź usieciowanych produktów zależy głównie od stężenia toluenowych roztworów PhSiCl_3 ; większe stężenie sprzyja powstawaniu nierozpuszczalnego żelu.

Synteza polisilsekwioxanów z organicznych trialkoksylanów zachodzi z udziałem katalizatorów zasadowych (KOH , Et_4NOH) lub kwasowych (najczęściej HCl). Zespół Abe [28] uzyskał elastyczne błony z PMSQ otrzymanego w wyniku hydrolizy $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ prowadzonej wobec rozcieńczonego HCl z udziałem mniejszych od stechiometrycznych ilości wody. Zhang [29, 30] przeprowadził syntezę PMSQ z $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ w reakcji katalizowanej HNO_3 z dodatkiem niewielkich ilości acetyloacetonianu glinu zastosowanego w celu przeciw-

działania powstawaniu $(\text{MeSiO}_{1,5})_8$. PMSQ o ciężarze cząsteczkowym 3,5 kDa otrzymano z mieszanego prekursora $\text{MeSi}(\text{OEt})(\text{OAc})_2$ w roztworze ketonu izobutylo-
wometylowego wobec zawiesiny Na_2CO_3 [31].

Ostatnio wiele doniesień patentowych dotyczy otrzymywania z $\text{MeSi}(\text{OR})_3$ nierozpuszczalnych proszków polimetylosilsekwioxanowych o prawdziwie globularnej postaci sferycznej. Takie proszkowe polimery powstają w reakcjach metyloalkoksylanów z wodą, bez udziału rozpuszczalników. Proces ten zachodzi na granicy faz silan/woda w warunkach $\text{pH} > 7$. Stosuje się więc wodne roztwory zasad, np. NH_3 [32], NaOH [33, 34] i KOH [35]. Hydroliza i kondensacja przebiegają na ogół w temp. 20°C , a do zobojętniania stosuje się kwas octowy. Stosunek molowy $\text{MeSi}(\text{OR})_3:\text{H}_2\text{O}$ decyduje o wymiarach i kształcie ziaren. Znane są także doniesienia o otrzymaniu proszkowych polimetylosilsekwioxanów w postaci ziaren średnicy 6–30 nm z $\text{MeSi}(\text{OR})_3$ w procesie emulsyjnym [36, 37].

Uzyskano proszkowe polimetylosilsekwioxany o średnich wymiarach ziaren wynoszących $0,4 \mu\text{m}$ i powierzchni właściwej $11 \text{ m}^2/\text{g}$ w reakcji hydrolizy MeSiCl_3 z udziałem nasyconego roztworu wodnego HCl w temp. 19°C [38], natomiast hydroliza MeSiCl_3 w wodnym roztworze NaOH w temp. 13°C w warunkach zobojętniania układu za pomocą H_2SO_4 pozwoliła na otrzymanie proszków polimetylosilsekwioxanowych o powierzchni właściwej $245 \text{ m}^2/\text{g}$ [39].

Polifenylosilsekwioxany uzyskiwano również w wyniku kondensacji fenylosilanotriolu. Polymer ten ($M_n \sim 12\,000$, $M_w/M_n = 1,5$) otrzymano np. kondensując $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ w obecności KOH w toluenie [40]. Brown [41] stwierdził, że fenylosilanotriol ulega kondensacji w specyficzny sposób — głównie poprzez cyklotetrasiloksanotetrol $\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$ o konfiguracji *cis*.

Oprócz trichloro- lub trialkoksylanów substancjami w syntezie poliorganosilsekwioxanów mogą być oligosilsekwioxany, których ogrzewanie w obecności katalitycznych ilości alkaliu w temp. $200\text{--}250^\circ\text{C}$ prowadzi do powstania polimeru drabinkowego. Brown i wspólnicy [42, 43] badali reakcje równoważenia fenylo-
wych oktamerów T_8 , dekamerów T_{10} i dodekamerów T_{12} w toluenie, tetrahydrofuranie lub ketonie izobutylo-
wometylowym, w warunkach różnych stężeń monomerów, otrzymując z różną wydajnością prepolimery fenylosilsekwioxanowe. Zespół Andrianova [44] prowadził reakcje arylo-
wych (fenylo-
wych, toli-
lo-
wych) oktamerów z alkali-
ami. Proces przebiegał dwustopniowo: pierwszy etap prowadzono w temperaturze wrzenia toluenu, aż do chwili całkowitego lub prawie całkowitego rozpuszczenia się materiału wyjściowego, a po usunięciu rozpuszczalnika ogrzewano reagującą mieszaninę w temp. $250\text{--}270^\circ\text{C}$ otrzymując poliarylosilsekwioxany o różnych ciężarach cząsteczkowych.

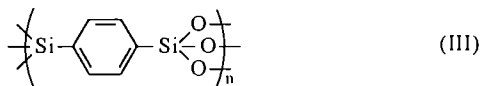
Oprócz polifenylo- i polimetylosilsekwioxanów szerokie zainteresowanie budzą także inne drabinkowe silsekwioxany. Na ogół otrzymuje się je w reakcjach hydrolitycznej polikondensacji. Kobayashi [45] uzyskał

polifluoroalkilosilsekwioksany z odpowiednich trichlorosilanów. Zespół Wagnera [46] już w 1953 r. otrzymał poliwinilosilsekwioksany o $M_n = 3,8$ kDa w wyniku wkraplania eterowego roztworu $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ do mieszaniny wody z lodem wobec NH_4OH . Autorzy publikacji [47] donieśli o utworzeniu hydrolizatu ($M_n = 1$ kDa) w reakcji hydrolizy $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ katalizowanej HCl . Poliwinilosilsekwioksany o $M_n = 15$ kDa otrzymano hydrolizując $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ w ketonie izobutyłowometylowym, a następnie kondensując otrzymany hydrolizat w temperaturze pokojowej wobec trietyloaminy [48]. Poliallilosilsekwioksany o M_n w przedziale 3–50 kDa uzyskano hydrolizując allilotrichlorosilan w układzie eter/THF/woda/ NaHCO_3 i następnie prowadząc kondensację hydrolizatu w temperaturze pokojowej w ketonie izobutyłowometylowym z udziałem czwartorzędowej aminy [49].

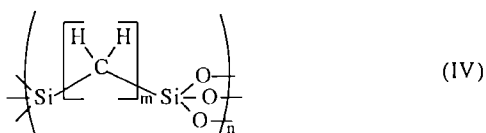
Zespół Nakahamy [47] otrzymał z $[(\gamma\text{-metakryloksy)propylo]trietoksylsilanu}$ — po hydrolizie i alkalicznym równoważeniu — polimer o $M_n = 2,5\text{--}3,0$ kDa. Ten sam zespół uzyskał także hydrolizat o $M_n = 1$ kDa z $(\gamma\text{-glicydoksypropylo})\text{trimetoksylsilanu}$. Doniesiono także o wielu innych polisilsekwioksanach funkcjonalizowanych m.in. grupami aminowymi [50, 51], siarkowymi [52, 53], halogenoalkilowymi [47] bądź halogenoarylowymi [54, 55].

MOSTKOWANE POLISILSEKWIOKSANY

Nazwą mostkowanych polisilsekwioksanów (*bridged polysilsesquioxanes*) określa się struktury, w których dwie lub większa liczba jednostek $-\text{SiO}_{1,5}$ związanych jest z tym samym fragmentem organicznym. Loy i Shea [56] mieli istotny udział w badaniach nad tą grupą materiałów silsekwioksanowych. Łącznikami między atomami krzemu mogą być układy arylenowe [wzór (III)] lub alkenowe [wzór (IV)].



(III)



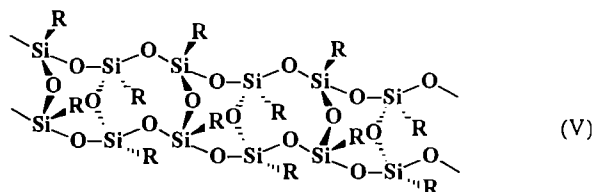
(IV)

Produkty takie uzyskuje się najczęściej w procesach typu zol-żel. Arylenomostkowane silsekwioksany otrzymano w katalizowanych kwasami procesach typu zol-żel z bis[1,4-(trietoksylsilo)]benzenu, bis[4,4'-(trietoksylsilo)]bifenolu, bis[1,4'-(trietoksylsilo)]trifenolu i bis[1,4'-(trietoksylsilo)]antracenu oraz ich analogów trichlorosilanowych. Uzyskane kserożele charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą (200–1000 m^2/g). W celu wyjaśnienia wpływu grup mostkujących na porowatość powstających produktów, zespół Shea [57] podjął badania nad silsekwioksanami mostkowa-

nymi łańcuchami metylenowymi zawierającymi od dwóch do kilkunastu atomów węgla. Badania wykazały zmniejszenie się powierzchni właściwej i wzrost średnicy porów wraz ze wzrostem długości łącznika alifatycznego.

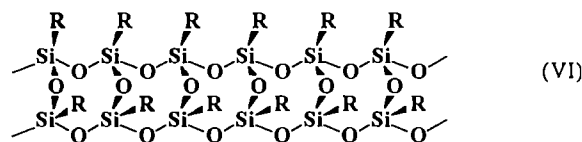
STRUKTURA POLISILSEKWIOKSANÓW

Brown [2] jako pierwszy zaliczył polifenilosilsekwioksany do grupy polimerów drabinkowych o konformacji *cis*-syndiotaktycznej [wzór (V)]. Chociaż brak



(V)

jest jednoznacznych danych potwierdzających strukturę drabinkową to wydaje się bardzo prawdopodobne, że PPSQ o $M_n < 10^5$ mają charakter mniej lub bardziej sztywnych łańcuchów. Z badań rentgenograficznych wynika, że powtarzająca się odległość jest dwujednostkowa oraz że prawdopodobnie cztery jednostki monomerowe stanowią powtarzające się fragmenty. Obliczenia kątowe pokazują, że *cis*-syndiotaktyczne uporządkowanie podwójnego łańcucha przedstawia jedyny możliwy wielkocząsteczkowy polimer zbudowany z jednostek T, w którym nie występują napięcia kątowe. Analiza rentgenograficzna umożliwia określenie odległości międzyłańcuchowych w polimerze drabinkowym [58]. Obliczenia wykonane w odniesieniu do modeli *cis*-syndiotaktycznego i *cis*-izotaktycznego [wzór (VI)] wykazują bardzo niewielkie różnice (tabela 1).



(VI)

T a b e l a 1. Wynikające z badań rentgenograficznych wartości d_l rozpuszczalnych polisilsekwioksanów ($\text{RSiO}_{1,5}$) $_n$ oraz obliczone odległości międzyłańcuchowe w związkach modelowych

T a b l e 1. X-ray data-derived d_l -values for soluble polysilsesquioxanes ($\text{RSiO}_{1,5}$) $_n$ and interchain distances calculated for model compounds

R	Struktura modelowa <i>cis</i> -izotaktyczna [wzór (VI)], Å	Struktura modelowa <i>cis</i> -syndiotaktyczna [wzór (V)], Å	d_l (Rtg), Å
<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	13,28	13,25	13,5
C ₆ H ₅	11,43	11,85	12,5 [69] 12,9 [20]
CH ₂ =CH-CH ₂	11,6	12,07	11,2
CH ₂ =CH	9,26	9,35	9,4
CH ₃	7,63	7,36	8,66 [21]
H	4,88	4,85	

Oczywiście, na podstawie wyników analizy rentgenograficznej nie można mówić o konfiguracji, ale dostarczają one informacji na temat uporządkowania łańcuchów polimeru. Zwykle pierwsze ostre „halo” w obszarze małych kątów świadczy o dosyć regularnej strukturze.

Zespół Andrianova [59] na podstawie wyników analizy rentgenograficznej, mikroskopii optycznej, krzywych rozciągania $\text{tg}\delta = f(T)$ i zjawiska dwójłomności stwierdził, że PPSQ jest polimerem o bardzo sztywnych łańcuchach i równoległym upakowaniu cząsteczek.

Polisilsekwioksany z długimi łańcuchami alkilowymi, otrzymane w procesach kondensacji międzyfazowej, charakteryzują się regularną strukturą warstwową [60], co potwierdziły także badania Parikh'a i współpracowników [61]. Rentgenogramy usieciowanych polisilsekwioksanów i polimerów drabinkowych są podobne, co może świadczyć o obecności w tych pierwszych fragmentów łańcuchów drabinkowych. Jednakże znacznie szersze „halo” zarejestrowane w obszarze małych kątów potwierdza istnienie bardziej złożonej struktury.

Organiczne polisilsekwioksany zalicza się do grupy polimerów amorficznych, choć z badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wynika, że mogą one tworzyć struktury nadcząsteczkowe, np. w przypadku polifenylsilsekwioksanów stwierdzono obecność struktur fibrylarnych. Badania metodą rentgenograficzną i mikroskopii elektronowej poliarylo- i polialkiloarylosilsekwioksanów wykazały mezomorficzną strukturę tych polimerów [62]. Szczegółowa ocena wyników anionowej polimeryzacji *m*-tolilowego oktameru w temp. 220–280°C świadczy o powstaniu struktury nadcząsteczkowej typu lamelnego. Zauważono wzrost grubości lamel wraz z przedłużaniem czasu polimeryzacji i wzrostem temperatury. Natomiast błonki otrzymane z roztworów politolilililsekwioksanów miały charakter fibrylarny.

Dużo informacji na temat struktury polifenylsilsekwioksanów dostarczyły wyniki badań rozcieńczonych roztworów tych polimerów. Już prace zespołów Browna [2] i Andrianova [55] pokazały, że punkty doświadczalne dotyczące zależności $\lg[\eta] = f[\lg[M]]$ układają się na dwóch krzywych o różnych wartościach współczynnika *K* i wykładnika α . Potwierdziły ten fakt nowsze badania autorów publikacji [63], którzy w przypadku rozcieńczonych roztworów polifenylsilsekwioksanów ustalili, że we wzorze Marka—Houwinka $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ następuje zmiana wykładnika α w zakresie 0,58–1,85. Duże wartości α świadczą o znacznej sztywności cząsteczek polimerów. Autorzy ci stwierdzili obecność cząsteczek o statystycznym wymiarze segmentu Kuhna wynoszącym zarówno 50 Å, jak i 250 Å, podczas gdy Andrianov i wspólr. [55] oceniali tę wartość na 100–200 Å. Zespół Tverdokhlebovej [63] uzasadnił możliwość występowania następujących regularnych cykloliniowych konformacji makrocząsteczek: *cis*-syndiotaktycznej, *cis*-izotaktycznej, *cis-anty-cis*-taktycznej i mieszanej. Obliczony teoretyczny wymiar segmentu Kuhna *cis*-syndiotaktycznej cząsteczki polifenylsilse-

kwioksanu wynosi ok. 1000 Å, natomiast makrocząsteczki z segmentem Kuhna wynoszącym ok. 50 Å mają konformację zbliżoną do *cis-anty-cis*-taktycznej. Wymiar statystycznego segmentu Kuhna ok. 250 Å powinien zatem odpowiadać makrocząsteczkom o budowie mieszanej, z przewagą konformacji *cis*-syndiotaktycznej.

Helminiak i Rerry [64] na podstawie wyników badań właściwości roztworów drabinkowych produktów otrzymanych metodą Browna zaproponowali przedstawienie polifenylsilsekwioksanów w postaci ślimakopodobnych łańcuchów o powtarzalnym fragmencie długości 74 Å. W badaniach tych właściwości roztworów PPSQ okazały się podobne do właściwości roztworów polimerów łańcuchowych. Zespół Shi [65] interpretując wyniki badań metodami IR i ²⁹Si-NMR polifenylsilsekwioksanów otrzymanych w procesie z azeotropowym usuwaniem produktu ubocznego wykazał zgodność z opisanymi równaniami Yamakawa-Fujii ślimakopodobnym modelem PPSQ, podając przy tym wartości długości powtarzających się fragmentów wynoszące od 64 Å do 80 Å. Na podstawie powyższych wyników autorzy określają łańcuch cząsteczki jako półsztywny. Uwzględniając wyniki fluorescencyjnej mikroskopii emisyjnej, krystalografii oraz skaningowej mikroskopii elektronowej autorzy publikacji [66] stwierdzili, że drabinkowe PPSQ otrzymane metodami zespołu Shi [20] mają konfigurację raczej *cis*-izotaktyczną niż *cis*-syndiotaktyczną.

Od czasów Browna spektroskopia w podczerwieni jest uznawana za najcenniejszą metodę oceniania drabinkowej struktury polisilsekwioksanów. W widmach IR oligosilsekwioksanów T₈–T₁₂ obserwuje się tylko jedno pasmo w zakresie 1120–1130 cm⁻¹ odpowiadające asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązania Si-O-Si. W przypadku polimerów drabinkowych zbudowanych z co najmniej 22–24 atomów Si w widmach IR są obecne dwa wyraźnie rozdzielone pasma w zakresie 1135–1150 i 1045–1060 cm⁻¹ [42, 20]. Brown [43] uważał, że szerokie i płasko zakończone pasmo absorpcji w zakresie 1040–1150 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla żeli silsekwioksanowych. Pogląd Browna o możliwości oceny struktury drabinkowej polisilsekwioksanów na podstawie analizy ich widm IR jest dotychczas powszechnie akceptowany [67], choć nie został on w sposób jednoznaczny potwierdzony. Fakt istnienia tylko jednego pasma charakterystycznego dla wiązań Si-O-Si w regularnych strukturach wielościennych może wynikać z ich bardzo symetrycznej budowy, a pojawienie się dwóch pasm absorpcji wiązań Si-O-Si w polisilsekwioksanach można wyjaśnić zniszczeniem tej symetrycznej budowy.

Spektroskopia ²⁹Si-NMR dotychczas nie pozwala na rozróżnienie struktury drabinkowej od wielościennej lub usieciowanej. Widma ²⁹Si-NMR próbek polisilsekwioksanów zarówno w stanie stałym, jak i w roztworach wykazują obecność sygnałów przy -78 ppm i -70 ppm, odpowiednio w odniesieniu do jednostek

krzemowych $\text{PhSiO}_{1,5}$ i $\text{PhSiO}(\text{OH})$ [7, 27] oraz przy -65 ppm i -55 ppm w przypadku jednostek $\text{MeSiO}_{1,5}$ i $\text{MeSiO}(\text{OH})$ [3]. Frye i Klosowski [68] uważają natomiast, że polifenylosilsekwioksany mają strukturę zbudowaną z mniej lub bardziej przypadkowo powiązanych ze sobą struktur wielościennych.

Kovar i in. [69] sugerują, że PPSQ o ciężarach cząsteczkowych w zakresie od 10^3 Da do 10^6 Da mogą być w różnym stopniu rozgałęzione. Wzrost ciężaru cząsteczkowego PPSQ od 10^5 do 10^6 powoduje zmniejszenie współczynnika α w równaniu Marka—Houwinka od 1 do 0,25. Taka zmiana wartości α może świadczyć o wzroście rozgałęzienia w polimerach o bardzo dużych ciężarach cząsteczkowych.

Podsumowując ten punkt niniejszego artykułu trzeba stwierdzić, że chociaż polifenylosilsekwioksany są obecnie najczęściej badanymi polimerami drabinkowymi, to nadal brak jest jednoznacznej odpowiedzi na liczne pytania dotyczące ich struktury.

WŁAŚCIWOŚCI POLISILSESKWIOKSANÓW

Organiczne polisilsekwioksany są na ogół kruchymi ciałami stałymi. Naprężenie zrywające oraz wydłużenie przy zerwaniu PPSQ wynoszą odpowiednio 20—40 MPa i 3—20%; naprężenie zrywające PMSQ jest nieco mniejsze i mieści się w przedziale 20—30 MPa [3]. Polimetylosilsekwioksany są twardsze niż polifenylosilsekwioksany (twardość odpowiednio 9 H w przypadku PMSQ i 5 H w przypadku PPSQ), ale bardziej od nich kruche.

Polifenylo- i polimetylosilsekwioksany są optycznie przepuszczalnymi materiałami o małych wartościach stałej dielektrycznej i małej higroskopijności [3]. Większość polisilsekwioksanów rozpuszcza się w benzenie, toluenie i tetrahydrofuranie, a jest nierozpuszczalna w metanolu [20, 70]. W zależności od sposobu otrzymania PPSQ i ich ciężarów cząsteczkowych obserwuje się różną rozpuszczalność tych polimerów; np. PPSQ uzyskane przez Sprunga w warunkach zasadowych [1] były rozpuszczalne w benzenie, chloroformie, tetrahydrofuranie oraz w mieszaninach benzen/acetone i benzen/cykloheksan, a nierozpuszczalne w acetonie, heksanie, cykloheksanie, eterze dietylowym, czterochlorku węgla i ketonie izobutyłowometylowym. Badania właściwości roztworów PPSQ prowadzono w różnych rozpuszczalnikach, m.in. w chlorku metylenu i diglimie [70], 1,3,5-trimetylobenzenie [69], bromoformie [71] oraz *o*-ksylenie [64].

PMSQ rozpuszczają się m.in. w eterach alifatycznych, acetonie i tetrahydrofuranie.

Autorzy publikacji [72, 73] badali mieszalność układów polistyren—polifenylosilsekwioksan. Z badań fluorescencyjnych oraz metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wynikało, że układy zawierające <10% mas. PPSQ są mieszalne z polistyrenem. Błony sporządzone na drodze wylania roztworów obu poli-

merów wykazywały mieszalność w zakresie kilkunastu tysięcy nm. Zbadano także reakcje transestryfikacji z udziałem PPSQ i poli(tereftalanu etyleny) [74].

W przypadku polisilsekwioksanów o ciężarach cząsteczkowych $M_n > 10^4$ nie obserwuje się płynięcia w temperaturze <400°C [74].

Niewątpliwie najcenniejszą zaletą silsekwioksanowych materiałów polimerowych są ich właściwości termiczne. Temperatura początku rozkładu w powietrzu (ubytek 5% masy próbki) PMSQ jest o kilkadziesiąt stopni niższa niż temperatura początku rozkładu PPSQ (tabela 2). W porównaniu z pojedynczymi łańcuchami

T a b e l a 2. Wartości temperatury początku rozkładu polisilsekwioksanów ($\text{RSiO}_{1,5}$)_n

T a b e l e 2. Incipient decomposition temperatures of polysilsekwioksanes

Struktura ($\text{RSiO}_{1,5}$) _n	Temperatura początku rozkładu °C
($\text{PhSiO}_{1,5}$) _n	525 (powietrze, 20°C/min) [43]
($\text{PhSiO}_{1,5}$) _n	505 (powietrze, 1°C/min) [3]
($\text{PhSiO}_{1,5}$) _n z defektami (grupy SiOH)	507 (powietrze, 20°C/min) [74]
($\text{PhSiO}_{1,5}$) _n rozgałęziony	517 (powietrze, 20°C/min) [74]
($\text{PhSiO}_{1,5}$) _n chlorowany	458 (powietrze, 20°C/min) [74]
($\text{PhSiO}_{1,5}$) _n usieciowany	550 (powietrze, 20°C/min) [10]
($\text{PhSiO}_{1,5}$) _n ^{*)}	480 (powietrze, 20°C/min) [10]
($\text{MeSiO}_{1,5}$) _n	460 (powietrze) [3]
($\text{MeSiO}_{1,5}$) _n	400 (powietrze) [3]
	660 (azot, 50°C/min) [3]

^{*)} $M_n = 10^3$

polisiloksanowymi lub innymi polimerami organicznymi (np. poliimidami) PPSQ są termicznie stabilniejsze o ok. 50°C. Stwierdzono [75], że temperatura początku rozkładu zdefektowanych grupami silanowymi i rozgałęzionych PPSQ jest niższa. Wykazano też, że aczkolwiek w przedziale temp. 250—490°C ubytek masy PPSQ nie przekracza 5%, to obserwuje się wyraźną zmianę ich granicznej liczby lepkościowej [76]. Zjawisko to jest spowodowane procesami sieciowania i degradacji zachodzącymi z udziałem grup silanolowych polimeru.

W publikacji [77] opisano procesy pirolitycznej konwersji polisilsekwioksanów do oksywęglków krzemu. Homo- i kopolimery otrzymane z $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ i $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ ogrzewano do temp. 1500°C w atmosferze argonu. Początki ubytku masy próbek obserwowano już w temp. ok. 120°C; były one spowodowane odparowaniem wody zaadsorbowanej na ich powierzchni lub wody powstałej w reakcjach kondensacji grup silanolowych. W przypadku PMSQ w temp. ok. 210°C zaobserwowano dalszy ubytek masy próbek spowodowany wydzielaniem się cyklicznych struktur siloksanowych, natomiast w przypadku homopolimeru fenyloвого w tej temperaturze, praktycznie biorąc, nie zanotowano obecności lotnych siloksanów. W temp. 550—575°C na-

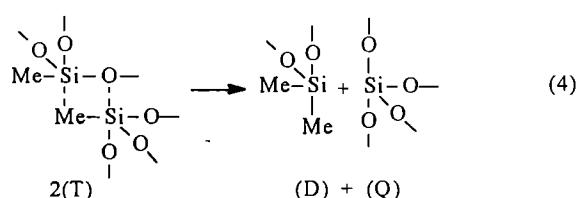
stępowało wydzielanie się benzenu z PPSQ. W tej temperaturze homopolimer metylowy tracił masę w wyniku ubytku tlenku węgla, a wydzielanie się metanu następowało dopiero po przekroczeniu temp. 700°C. W zakresie temp. 800–1400°C zarejestrowano niewielki ubytek masy homo- i kopolimerów spowodowany wydzielaniem się wodoru w wyniku powstawania wiązań Si-CH₂-Si w reakcjach redystrybucji.

Reakcje termicznej redystrybucji podczas termolizy usieciowanych polisiloksanów badał zespół Corriu [78]. PMSQ otrzymany z MeSi(OEt)₃, ogrzewano w atmosferze argonu do temp. 1200°C, rejestrując ubytek masy próbki (TG) oraz analizując zmiany struktury polimeru metodami ²⁹Si-NMR; metodą spektroskopii masowej charakteryzowano też produkty wydzielone podczas ogrzewania PMSQ. W badanych próbkach polimerów, zbudowanych z jednostek T = MeSiO_{1,5} i niewielkiej liczby jednostek T(OH) = MeSiO(OH), w temp. >600°C obserwowano pojawienie się dwóch nowych sygnałów odpowiadających jednostkom D = Me₂SiO i Q = SiO₂. Krzywe TGA przedstawiały dwustopniowy ubytek masy:

— W zakresie temp. 200–550°C następował niewielki ubytek masy spowodowany wydzielaniem się policyklicznych oligomerów o wzorze ogólnym T_n, powstających w wyniku redystrybucji wiązań Si-O.

— W zakresie temp. 550–1100°C zarejestrowano znaczny ubytek masy spowodowany wydzielaniem się metanu (600–860°C), wodoru (600–1100°C), Me₃SiOSiMe₃ i wyższych liniowych polisiloksanów MD...M oraz SiMe₄ i Me₂Si(OH)₂.

Równoczesne powstanie di- i tetrafunkcyjnych jednostek (odpowiednio D i Q) w polimerach silseskwioxanowych można łatwo wyjaśnić reakcjami redystrybucji obejmującymi wymianę wiązań Si-C i Si-O w trifunkcyjnych jednostkach T, jak to przedstawia równanie (4).



Nie jest to zjawisko mało istotne, bowiem w temp. 600°C ok. 23% wyjściowych jednostek T ulega redystrybucji. Reakcje dysproporcjonowania nie ograniczają się tylko do jednostek trifunkcyjnych, o czym świadczy istnienie produktów zawierających jednostki M. Mogą one powstawać w reakcji redystrybucji między jednostkami D i T [równanie (5)].

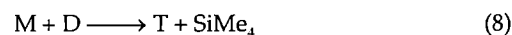
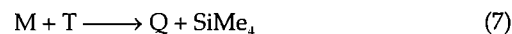


lub w reakcjach dysproporcjonowania zachodzących tylko z udziałem jednostek D zgodnie z równaniem (6):



Dalsze reakcje redystrybucji z udziałem jednostek M prowadzą do powstania Si(Me)₄ zgodnie z

równaniami (7) i (8):



Natomiast wymiana wiązań Si-O/Si-O nie powoduje zmiany funkcyjności jednostek siloksanowych.

ZASTOSOWANIE POLISILSESKWIOKSANÓW

W krajach anglosaskich polisilsekwioxany znane są jako produkty handlowe o nazwie „glass resin”. PPSQ stosuje się głównie jako powłoki w urządzeniach elektronicznych i optycznych, zwłaszcza w fotorezystach [79, 80]. Często filmy z polifenylosilsekwioxanów stanowią powłoki ochronne warstw dielektrycznych w różnych urządzeniach półprzewodnikowych [81], nośnikach zapisu magnetycznego [3] i włóknach optycznych [82]. Dzięki strukturze amorficznej, polifenylosilsekwioxany są materiałami optycznie przezroczystymi, można je więc stosować do produkcji światłowodów pracujących w obszarze światła widzialnego. Ponadto, jako jedne z nielicznych środków wiążących w światłowodach, odznaczają się one małą stratnością optyczną w obszarze bliskiej podczerwieni [83]. PPSQ, ze względu na ich wysoką temperaturę zeszklenia i dużą odporność na plazmę tlenową (*oxygen reactive ion etching*) są rekomendowane jako materiały rezystywne w mikrolitografii [84]. W technice litografii dalekiego ultrafioletu znalazły także zastosowanie poli(winylo-co-fenylosilsekwioxany) [3].

Polimetylosilsekwioxany stosuje się jako warstwy izolacyjne w obwodach scalonych oraz jako okładziny zewnętrzne włókien szklanych [3]. Zarówno PPSQ, jak PMSQ używa się jako spoiwa ceramiczne [85] oraz jako prekursorów włókien ceramicznych lub materiałów ceramicznych [86].

Istnieją także doniesienia patentowe o zastosowaniu polifenylosilsekwioxanów [87] oraz innych polisilsekwioxanów zawierających jako podstawniki fluorowane łańcuchy alifatyczne [88] lub pochodne mocznika [88] w charakterze leków kancerostatycznych.

Liczne publikacje przedstawiają możliwość wykorzystania polisilsekwioxanów w roli sorbentów do rozdziału jonów metali. Voronkov [89] przetestował szereg tiometylowych silsekwioxanów wykazując ich dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów Au(III), Pt(IV) i Pd(II) w kwaśnych środowiskach w obecności jonów Cu(II), Fe(II) oraz Ni(II). Karbofunkcjonalizowane polisilsekwioxany typu [X(CH₂)_nSiO_{1,5}]_n, gdzie X = H₂N(CH₂)₂-, H₂N(CH₂)₃S-, otrzymane w postaci drobnopowidelnego proszku, odznaczają się znaczną aktywnością sorpcyjną w rozdzielaniu jonów Au(III), Pt(IV), Pd(II) z kwaśnych roztworów w obecności jonów Zn(II), Cu(II), Fe(III) i Ni(II) [90].

Funkcjonalizowanie podstawników organicznych grupami aminowymi, metakrylowymi, winylowymi lub

epoksydowymi znacznie rozszerza możliwości stosowania poliorganosilsekwioksanów. Dzięki temu wzrasta ich kompatybilność z innymi materiałami polimerowymi. Tak więc np. funkcjonalizowane grupami epoksydowymi silsekwioksany wykazują znacznie lepszą adhezję do powierzchni metalowych, gumowych, papierowych oraz z tworzyw sztucznych.

LITERATURA

[1] Sprung M. N., Guenther F. O.: *J. Polym. Sci.* 1958, **28**, 17. [2] Brown J. F., Vogt L. H., Katchman A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 6194. [3] Barney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1411. [4] *Pat. jap.* 0126639 (1989). [5] *Pat. jap.* 0656998 (1994). [6] Lee E. C., Kimura Y.: *Polymer J.* 1997, **29**, nr 8, 678. [7] Lee E. C., Kimura Y.: *Polymer J.* 1998, **30**, nr 3, 234. [8] *Pat. jap.* 126389 (1995). [9] *Pat. eur.* 436 844 (1991). [10] Adachi H., Adachi E., Yamamoto S.: *Mater. Research Society Symposium Processing* 1991, **227**, 95.

[11] Nishida H., Yamane H., Kimura Y.: *Kobunshi Ronbunshu* 1996, **53**, nr 3, 193. [12] *Pat. jap.* 7888099 (1978). [13] *Pat. jap.* 0320331 (1991). [14] *Pat. eur.* 435 751 (1991). [15] *Pat. jap.* 05230215 (1993). [16] *Pat. jap.* 08157605 (1996). [17] *Pat. jap.* 3227321 (1991). [18] Li G., Shi L., Ye M.: *Chin. J. Polym. Sci.* 1994, **12**, nr 4, 331; 1996, **14**, nr 1, 41. [19] *Pat. jap.* 0192224 (1989). [20] Zhang X., Shi L.: *Chin. J. Polym. Sci.* 1987, **5**, nr 3, 197.

[21] Xie Z., He Z., Dai D., Zhang R.: *Chin. J. Polym. Sci.* 1989, **7**, nr 2, 183. [22] Li Z., Cao X., Hu H., Xie P., Cao M., Zhang R.: *Reactive & Functional Polymers* 1999, **39**, 1. [23] Xie Z., Jin S., Wan Y., Zhang R.: *Chin. J. Polym. Sci.* 1992, **10**, nr 4, 361. [24] Xie Z., Dao D., Zhang R.: *Chin. J. Polym. Sci.* 1991, **9**, nr 3, 265. [25] *Pat. polski* 164 031 (1994). [26] Dul J., Leśniak E., Lasocki Z.: *Polimery* 1994, **39**, 519. [27] Leśniak E., Michalska Z., Chojnowski J.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1998, **8**, nr 1, 1. [28] Abe Y., Hlatano H., Gunji T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1995, **33**, nr 4, 751. [29] Zhang Z., Tanigami Y., Terai R.: *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 1996, **6**, nr 3, 273. [30] Zhang Z. Y.: *Langmuir* 1997, **13**, nr 3, 473.

[31] *Pat. jap.* 0320331 (1991). [32] Jin R., Ottenbrite R. M., Siddighi J. A.: *Polymer Bull.* 1997, **38**, 23. [33] *Pat. jap.* 0488023 (1992). [34] *Pat. jap.* 0166193 (1989). [35] *Pat. jap.* 02209927 (1990). [36] Noda Ippei, Isikawa Masami, Yamawaki Masamichi: *Inorg. Chim. Acta.* 1997, **263**, nr 1–2, 149. [37] Baumann F., Schmidt M., Deubzer B., Geck M., Dauth J.: *Macromolecules* 1994, **27**, 6102. [38] *Pat. jap.* 06179751 (1994). [39] *Pat. jap.* 06157759 (1994). [40] *Pat. jap.* 08143577 i 08143578 (1996).

[41] Brown J. F. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 4317. [42] Brown J. F., Vogt L. H., Prescott P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 1120. [43] Brown J. F. Jr.: *J. Polym. Sci. Part C* 1963, **1**, 83. [44] Andrianov K. A., Kurakov G. A., Sushencova F. F., Miagkov V. A., Avikov V. A.: *Vysokomol. Soed.* 1965, **7**, 1477; 1970, **12(A)**, 663. [45] Kabayashi H.: *Macromol. Chem.* 1993, **194**, 2569. [46] Wagner G. H.,

Bailey D. L., Pines A. N., Dunham M. L., Mc. Intire D. B.: *Ind. Eng. Chem.* 1953, **45**, 367. [47] Yamazaki N., Nakahama S., Goto J., Nagawa T., Hivao A.: *Contemp. Top. Polym. Sci.* 1984, **4**, 105. [48] *Pat. jap.* 636544 (1988). [49] *Pat. jap.* 516457 (1993). [50] *Pat. jap.* 5913724 (1984).

[51] *Pat. jap.* 59170123 (1983). [52] *Pat. jap.* 623254 (1994). [53] Vlasova N. N., Stanevich L. M., Kirilov A. I., Voronkov M. G.: *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* 1987, **1**, 107. [54] Tsvetkov V. N., Andrianov K. A., Makarova N. N., Vitovskaya M. G., Ruimcev E. I., Stennikova I. N.: *Eur. Polym. J.* 1973, **9**, 27. [55] Andrianov K. A., Zhdanov A. A., Levin V. I.: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1979, **8**, 313. [56] Loy D. A., Shea K. J.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1431. [57] Oviatt H. W., Shea K. J., Small J. H.: *Chem. Mater.* 1993, **5**, nr 7, 943. [58] Zhang L. Y., Dai D. R., Zhang R. B.: *Polym. Adv. Techn.* 1997, **8**, nr 11, 662. [59] Andrianov K. A., Tverdokhlebova I. I., Mamaeva I. I.: *Vysokomol. Soed. (A)* 1978, **20**, 1646. [60] Shimojima A., Sugahara Y., Kuroda K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, **70**, nr 11, 2847.

[61] Parikh A. N., Schivley M. A., Koo E.: *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 3135. [62] Papkov V. S., Oblonkova E. S., Ilina M. N., Zhdanov A. A., Slonimskii G. L.: *Vysokomol. Soed. (A)* 1980, **22**, 117. [63] Tverdokhlebova I. I., Mamaeva I. I., Pavlova Ts. Ts. A.: *Vysokomol. Soed. (A)* 1984, **26**, 1971. [64] Helminiak T. E., Rerry G. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1978, **65**, 107. [65] Shi L., Zhang X., Si Y.: *Chin. J. Polym. Sci.* 1987, **5**, nr 4, 359. [66] Fang Z., Qin A., Yu T.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1986, **7**, 687. [67] Zhang X., Chen S., Shi L.: *Chin. J. Polym. Sci.* 1987, **5**, nr 2, 162. [68] Frye C. L., Klosowski J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1971, **93**, 4599. [69] Kovar J., Mrkwiczowa-Vaculowa L., Bohdanecky M.: *Makromol. Chem.* 1975, **176**, nr 6, 9. [70] Brown J. F., Voght L. H., Katchman A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 1694.

[71] Tsvetkov V. N., Andrianov K. A., Okhrimenko G. L.: *Eur. Polym. J.* 1971, **7**, 1215. [72] Li G. Z., Ye M. L., Shi L. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **60**, 1163. [73] Li G., Jin Y., Shi L., Ye M., Bai F.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1996, **34**, 1079. [74] Li T., Shi L., Ye M.: *Chin. J. Polym. Sci.* 1995, **13**, nr 4, 366. [75] Zhang X., Shi L., Li S., Lin Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 1988, **20**, 157. [76] Romanova M. D., Metkin I. A.: *Zh. Prikl. Khim.* 1981, **54**, 212. [77] Hurwitz F. J., Heimann P., Farmer S. C.: *J. Mater. Sci.* 1993, **28**, 6622. [78] Belot V., Corriu R. J. P., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A.: *J. Polym. Sci. Part A* 1992, **30**, 613. [79] *Pat. jap.* 61279852 (1986). [80] *Pat. niem.* 4 005 345 (1990).

[81] *Pat. jap.* 05102315 (1993). [82] *Pat. jap.* 04247406 (1992). [83] Hayashida Y., Imamura S.: *J. Polym. Sci., Part A* 1995, **35**, 55. [84] Bari H., Tanaka A., Kawai Y.: *Polymer* 1990, **31**, 564. [85] *Pat. jap.* 60210570 (1985). [86] Harwitz F. J., Farmer S. C., Terepka F. M., Leonhard T. A.: *J. Mater. Sci.* 1991, **26**, 1247. [87] *Pat. jap.* 6320210 (1998). [88] *Pat. jap.* 57109827 (1982). [89] Voronkov M. G., Pozdaev I. N., Chernov N. E., Trofimova O. M.: *Dokl. Akad. Nauk* 1992, **326**, 827. [90] Pozdaev I. N., Zila G. I., Belousova L. L., Stanevich L. M.: *Dokl. Akad. Nauk* 1993, **330**, 719.