

MARIUSZ SZOŁYGA¹⁾, MICHAŁ DUTKIEWICZ^{2), 3)}, BOGDAN MARCINIEC^{1), 2), *}
HIERONIM MACIEJEWSKI^{1), 3)}

Synteza reaktywnych żywic siloksanowo-silseskwioksanowych

Streszczenie — Na drodze kondensacji hydrolitycznej otrzymano serię żywic siloksanowo-silseskwioksanowych z węzłami sieci w postaci struktur POSS Q⁸, zawierających reaktywne grupy SiH obecne w mostkach siloksanowych łączących cząsteczki silseskwioksanu (POSS). Przebadano wpływ stechiometrii reagentów (POSS/dichlorometylosilan) na strukturę syntezowanego materiału. Przeprowadzono próby addycji grup SiH do wiązań wielokrotnych w olefinach, w reakcji hydrosililowania alkoholu allilowego. Otrzymano serię żywic zawierających w swojej strukturze reaktywne grupy funkcyjne, potencjalnie zdolne do oddziaływania z polimerami organicznymi, oraz jednostki Q⁸ POSS. Materiały tego typu mogą stanowić tańszą ale pełnowartościową alternatywę dla typowych POSS.

Słowa kluczowe: żywice siloksanowe, kondensacja hydrolityczna, hydrosililowanie.

SYNTHESIS OF REACTIVE SILOXANE-SILSESQUIOXANE RESINS

Summary — A series of siloxane-silsesquioxane resins with POSS Q⁸ structures as network nodes containing reactive SiH groups in the siloxane bridges between silsesquioxane (POSS) molecules were prepared in a hydrolytic condensation process. The effect of reactant molar ratios (POSS/dichloromethylsilane) on the structure of synthesized product was investigated. Attempts were made to carry out the addition reaction of SiH groups with multiple bonds of olefins in the process of hydrosilylation of allyl alcohol. As a result, the resins containing Q⁸ POSS units and reactive functional groups capable to interact chemically with organic polymers, were obtained. This type of material can be a cheaper but still valuable alternative for the typical POSS compounds.

Keywords: siloxane resins, hydrolytic condensation, hydrosilylation.

Liczba publikacji dotyczących wykorzystania klatkowych silseskwioksanów (POSS) w ostatnich latach systematycznie rośnie, obejmując swoją tematyką wiele dziedzin chemii, biochemii, medycyny i inżynierii. Związki POSS są stosowane jako modyfikatory polimerów, nanonapełniacze, nośniki leków, biokompatybilizatory, nośniki katalizatorów oraz modele powierzchni krzemionki [1–11]. Mimo rozwoju metod syntezy i poszerzającego się obszaru potencjalnych zastosowań, ceny POSS są nadal wysokie a dostępność ograniczona. Dzięki dużej różnorodności pod względem natury chemicznej i budowy przestrzennej tej grupy związków, opisywanych jako silseskwioksany [12], alternatywą dla nich mogą być dużo tańsze silseskwioksany o rozbudowanej strukturze przestrzennej (tzw. żywice silseskwioksanowe). Wadą stosowania żywic silseskwioksanowych jest brak w powstającym układzie regularnych struktur T⁸ lub ich nie-

zdefiniowana ilość. Rozwiązaniem tego problemu może być wykorzystanie, opisanych w [13] układów złożonych ze struktur T⁸ (lub Q⁸), pełniących rolę węzłów sieci połączonych różnej długości łańcuchami siloksanowymi lub alkilowymi. Układy tego typu można otrzymywać metodami kondensacyjnymi z odpowiednich pochodnych POSS w obecności katalizatorów [14–18] lub za pomocą technik addycyjnych (hydrosililowania) [19–22], w których można wykorzystać dwie różne pochodne POSS z aktywnymi atomami wodoru oraz grupami winylowymi lub układ POSS zawierający wiązania SiH i dieny o różnej długości łańcucha. Takie układy, charakteryzujące się rozbudowaną strukturą przestrzenną i obecnością struktur T⁸, są jednak pozbawione reaktywnych grup funkcyjnych zdolnych do tworzenia wiązań kowalencyjnych, np. z osnową polimeru. Ponadto, w większości przypadków do syntezy takich układów wykorzystywano typy POSS, których metody syntezy, dostępność i cena mocno ograniczają możliwości szerszego zastosowania. Rozwiązaniem jest użycie do syntezy układów prekursorów POSS możliwych do uzyskania w relatywnie łatwy i tani sposób. Przykładem takiego postępowania jest praca Hasegawy, gdzie do wytworzenia węzłów sieci zastosowano, tzw. oktaanion, będący w istocie sferokrzemianem z ośmioma grupami tetrametyloamo-

¹⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań.

²⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

³⁾ Fundacja Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznański Park Naukowo-Technologiczny, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: marcinb@amu.edu.pl

niowymi, sieciowany kondensacyjnie dichlorodimetylosilanem [23]. W celu umożliwienia funkcjonalizacji wspomnianych układów za pomocą pochodnych organicznych, w niniejszej pracy dichlorodimetylosilan zastąpiono dichlorodimetylosilanem, otrzymując w efekcie układ zawierający reaktywne wiązania SiH. Obecność takich wiązań, na dalszym etapie badań wykorzystano w procesie modyfikacji wytworzonego polimeru na drodze reakcji hydrosililowania otrzymując, posiadający w swojej strukturze jednostki POSS Q⁸ i reaktywne grupy funkcyjne, układ możliwy do uzyskania w krótkim czasie, a zwłaszcza znacznie tańszy od typowych POSS. Zgodnie z wiedzą autorów jest to pierwsza opisana próba syntezy takiego typu układu z wykorzystaniem procesów kondensacji i hydrosililowania [24].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Wszystkie odczynniki użyte podczas badań wykorzystano w postaci w jakiej je otrzymano od dostawcy (Sigma-Aldrich), bez dodatkowych procedur oczyszczania, osuszania i odtleniania. Prekursor węzłów sieci (jednostek Q⁸), tzw. oktaanion syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w [25] i stosowano w postaci wodno-metanolowego roztworu bez izolacji.

Synteza żywic siloksanowych o różnej zawartości grup SiH

Zsyntezowano trzy typy żywic siloksanowych, różniące się zawartością grup SiH i tym samym długością łańcuchów polisiloksanowych łączących węzły sieci. We wszystkich przypadkach reakcje prowadzono według identycznej procedury, zmieniając jedynie ilości użytych substratów (tabela 1).

T a b e l a 1. Ilości reagentów użyte w kolejnych wariantach syntezy żywic siloksanowych

T a b l e 1. Amounts of reagents used in the subsequent variants of siloxane resin synthesis

Symbol żywicy	Oktaanion (Q ⁸)		Dichlorodimetylosilan		Heksan cm ³	Wydajność	
	cm ³	mmol	cm ³	mmol		g	%
SiHQ-2			4,6	44	50	2,42	64
SiHQ-4	22	2,75	9,2	88	100	6,06	94
SiHQ-8			18,3	176	200	5,78	49

Do kolby trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz, umieszczonej w łaźni lodowej dozowano odpowiednie ilości heksanu (jako rozpuszczalnika) oraz dichlorodimetylosilanu. Po schłodzeniu, do roztworu dichlorodimetylosilanu w heksanie, intensywnie mieszając, powoli z wkraplacza dodawano wodno-metanolowy roztwór oktaanionu, otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w [25]. Mieszanie kontynuowano przez kolejne 2 h od zakończenia wkraplania. Po rozdzieleniu się warstw zbierano górną warstwę heksanową i następnie odparowywano z niej pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, otrzymując surowy produkt, który przemywano kilkakrotnie mieszaniną metanolu i chlorku metylenu w celu odmycia ewentualnych produktów ubocznych. Produkt w postaci białego proszku suszono pod zmniejszonym ciśnieniem i analizowano za pomocą spektroskopii FT-IR. Wyizolowane żywice były nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.

lanu w heksanie, intensywnie mieszając, powoli z wkraplacza dodawano wodno-metanolowy roztwór oktaanionu, otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w [25]. Mieszanie kontynuowano przez kolejne 2 h od zakończenia wkraplania. Po rozdzieleniu się warstw zbierano górną warstwę heksanową i następnie odparowywano z niej pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, otrzymując surowy produkt, który przemywano kilkakrotnie mieszaniną metanolu i chlorku metylenu w celu odmycia ewentualnych produktów ubocznych. Produkt w postaci białego proszku suszono pod zmniejszonym ciśnieniem i analizowano za pomocą spektroskopii FT-IR. Wyizolowane żywice były nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.

Funkcjonalizacja żywic siloksanowych

Otrzymane żywice siloksanowe o różnej zawartości wiązań SiH poddawano funkcjonalizacji grupami organicznymi. Proces prowadzono bazując na reakcji hydrosililowania olefin realizowanej w obecności kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów [26].

Reakcje przeprowadzono w układzie otwartym, bez użycia osłony gazu obojętnego, w obecności katalizatora Karstedta, z nadmiarem olefiny. W kolbie trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, czaszę grzejną, chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczano 0,5 g żywicy siloksanowej (SiHQ-2, SiHQ-4 lub SiHQ-8), 20 cm³ toluenu jako rozpuszczalnika poprawiającego mieszanie się zawiesiny oraz 20 cm³ (0,29 mola) olefiny (alkoholu allilowego). Układ ogrzewano do temperatury wrzenia i dozowano katalizator Karstedta w ilości odpowiadającej stężeniu 5×10⁻⁵ mola Pt na mol olefiny. Reakcję prowadzono przez 2 h, po czym z mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem odparowywano rozpuszczalnik oraz nadmiar olefiny. Otrzymane produkty (odpowiednio, 0,66 g, 0,72 g i 0,75 g) w postaci białych proszków poddawano analizie FT-IR. We wszystkich przypadkach osiągnięto całkowitą konwersję wiązań SiH.

Metody badań

— Ze względu na słabą rozpuszczalność otrzymywanych związków w rozpuszczalnikach organicznych, główną techniką analityczną służącą do oceny jakościowej produktów syntezy oraz stopnia przereagowania była spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Widma rejestrowano za pomocą aparatu Tensor 27 (Bruker) wyposażonego w jednodobiciową, diamentową przystawkę ATR (SPECAC), w temperaturze pokojowej bez osłony gazu obojętnego, z rozdzielczością 2 cm⁻¹. Próbkę poddawano analizie bez dodatkowego przygotowania (jako substancje czyste). Dla każdego pomiaru zbierano po 16 widm tła i próbki.

— Niskotemperaturową sorpcję azotu przez próbki niemodyfikowanych żywic siloksanowych wyznaczano przy użyciu sorptomietru ASAP 2010 (Micromeritics), w

temperaturze ciekłego azotu ($-195,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), w warunkach ciśnienia względnego z zakresu $0,01\text{--}1$. Próbki o masie $0,2\text{--}0,3\text{ g}$ odgazowywano przed badaniem w temp. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ w ciągu 3 h .

– Powierzchnię właściwą określono wykorzystując metodę BET. Wielkość powierzchni mezoporów, rozkład wymiarów mezoporów i ich objętości wyznaczano z gąłży desorpcyjnej, stosując metodę BJH.

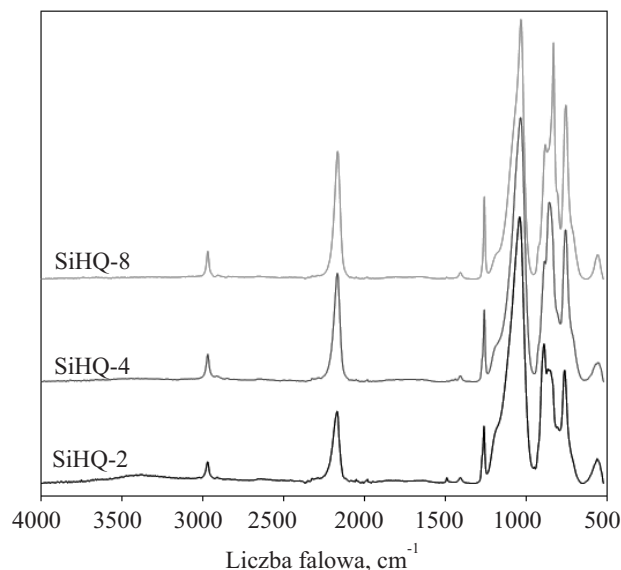
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przebieg syntezy żywic SiHQ przedstawia schemat A. Ilości dimetylochlorosilanu użyte do syntezy serii żywic SiHQ-2, SiHQ-4, SiHQ-8 stanowiły, odpowiednio, 2-, 4- i 8-krotny nadmiar molowy silanu w przeliczeniu na jedno naroże „klatki” oktaanionu.

Na podstawie uzyskanych widm FT-IR stwierdzono, że otrzymane żywice wyraźnie się od siebie różnią (rys. 1).

Różnice wynikające z odmiennej zawartości grup funkcyjnych można łatwo zaobserwować po nałożeniu widm w zakresie liczb falowych 2170 i $950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, gdzie są widoczne pasma charakterystyczne dla grup SiH (rys. 2.). Zauważalny, wyraźny wzrost intensywności tych pasm koreluje z zastosowaną w trakcie syntezy stechiometrią substratów.

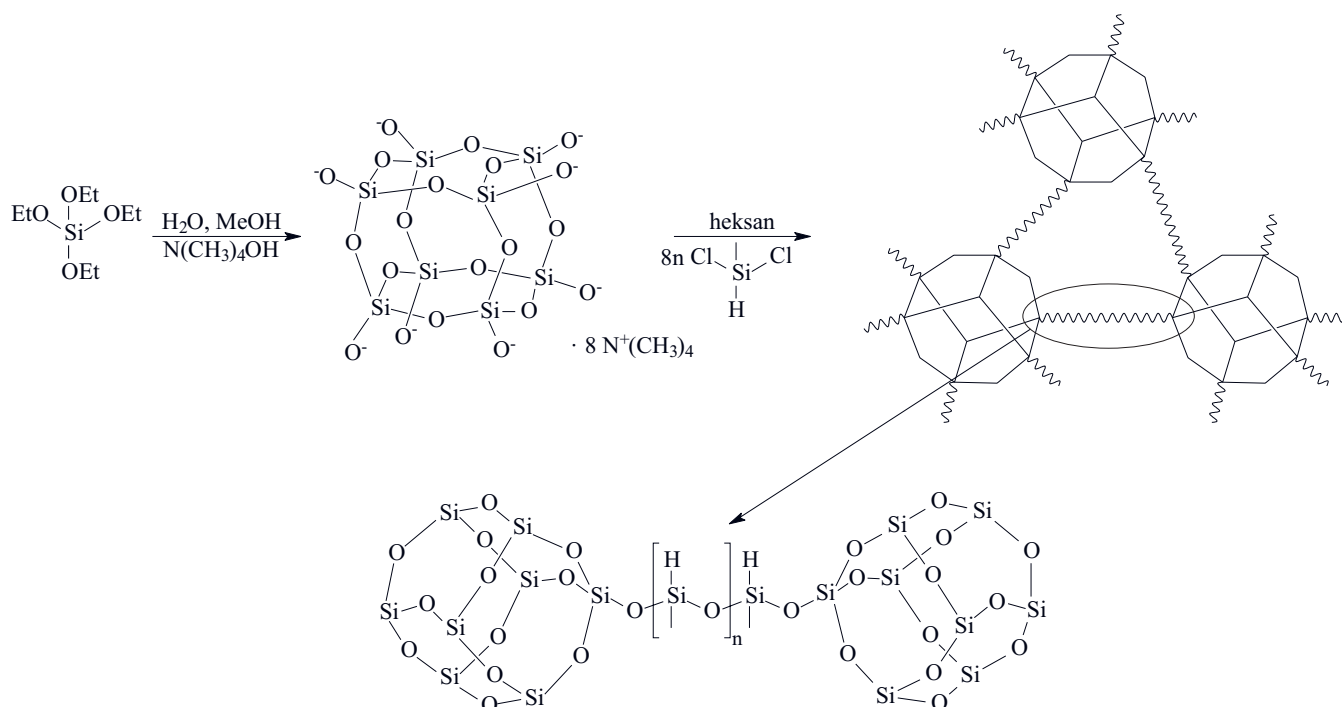
Zgodnie z założeniami udało się otrzymać materiały o różnej zawartości wiązań SiH, zaobserwowano jednak istotne różnice w wydajności reakcji prowadzonych z różnym udziałem dichlorometylosilanu. Z najwyższą, 94-proc. wydajnością otrzymano żywicę SiHQ-4. Podob-



Rys. 1. Widma FT-IR żywic siloksanowych SiHQ-2, SiHQ-4 i SiHQ-8

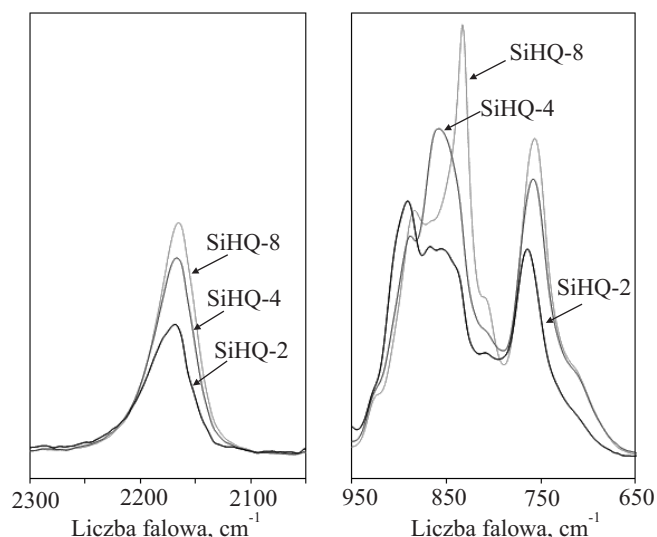
Fig. 1. FT-IR spectra of SiHQ-2, SiHQ-4 and SiHQ-8 siloxane resins

nie, jak w przypadku syntezy oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilsekwioksanu, opisywanej w [25], także i tu użycie 4-krotnego nadmiaru molowego silanu okazało się najkorzystniejsze pod względem uzyskanej wydajności procesu. Mniejszy, 2-krotny nadmiar molowy silanu jest najprawdopodobniej niewystarczający do całkowitego przereagowania dostępnego w układzie oktaanionu, usuwanego następnie z układu wraz z fazą



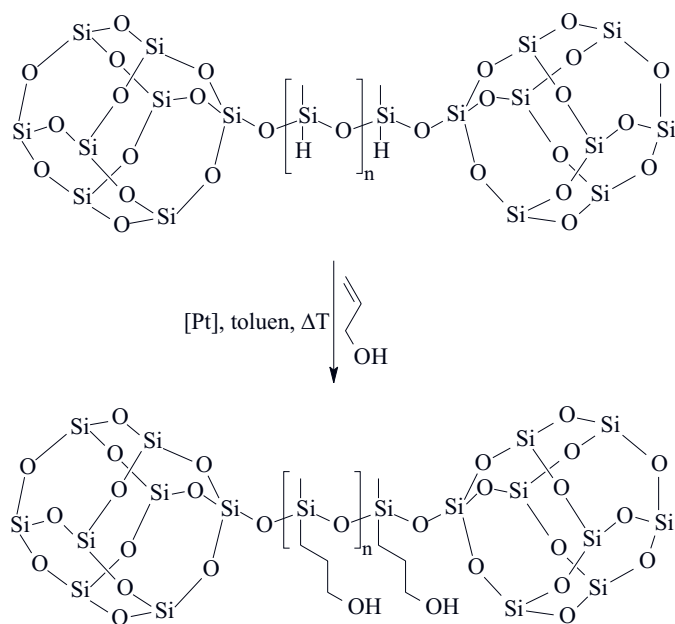
Schemat A. Przebieg syntezy żywic SiHQ

Scheme A. Synthesis of SiHQ resins



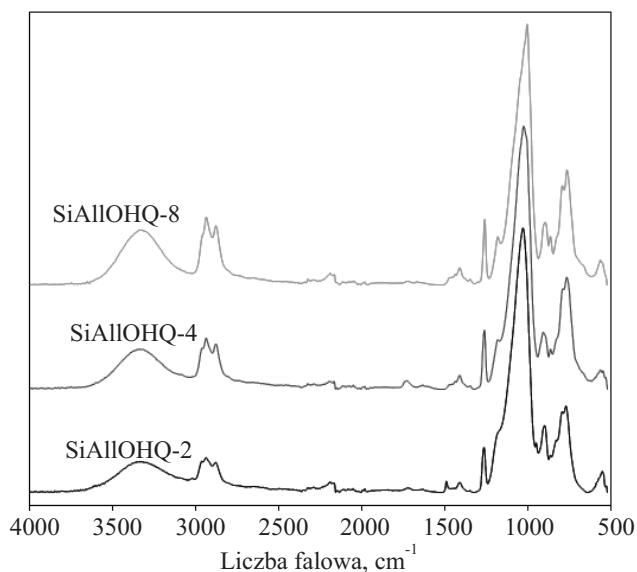
Rys. 2. Zmiana intensywności pasm pochodzących od wiązań SiH, w widmach FT-IR żywic SiHQ-2, SiHQ-4 i SiHQ-8
 Fig. 2. Change in the intensity of SiH band in the FT-IR spectra of SiHQ-2, SiHQ-4 and SiHQ-8 resins

wodną, co wpływa na pogorszenie wydajności. Konieczność zastosowania odpowiednio dużego nadmiaru molarowego dichlorometylosilanu wynika z dużego prawdopodobieństwa powstawania w toku procesu, niepożądanych w tym przypadku, wolnych polisiloksanów lub cyklosiloksanów, które także są usuwane z układu w wyniku przemywania właściwego produktu mieszaniną metanolu i chlorku metylenu. Stwierdzono też, że użycie zbyt dużej ilości silanu (w tym przypadku 8-krotny nad-



Schemat B. Schemat syntezy funkcjonalizowanych żywic siloksanowych SiAlloHQ

Scheme B. Synthesis of SiAlloHQ functionalized siloxane resins



Rys. 3. Widma FT-IR żywic siloksanowych SiAlloHQ-2, SiAlloHQ-4 i SiAlloHQ-8
 Fig. 3. FT-IR spectra of SiAlloHQ-2, SiAlloHQ-4 and SiAlloHQ-8 siloxane resins

miar molowy) również wpływa na pogorszenie wydajności syntezy.

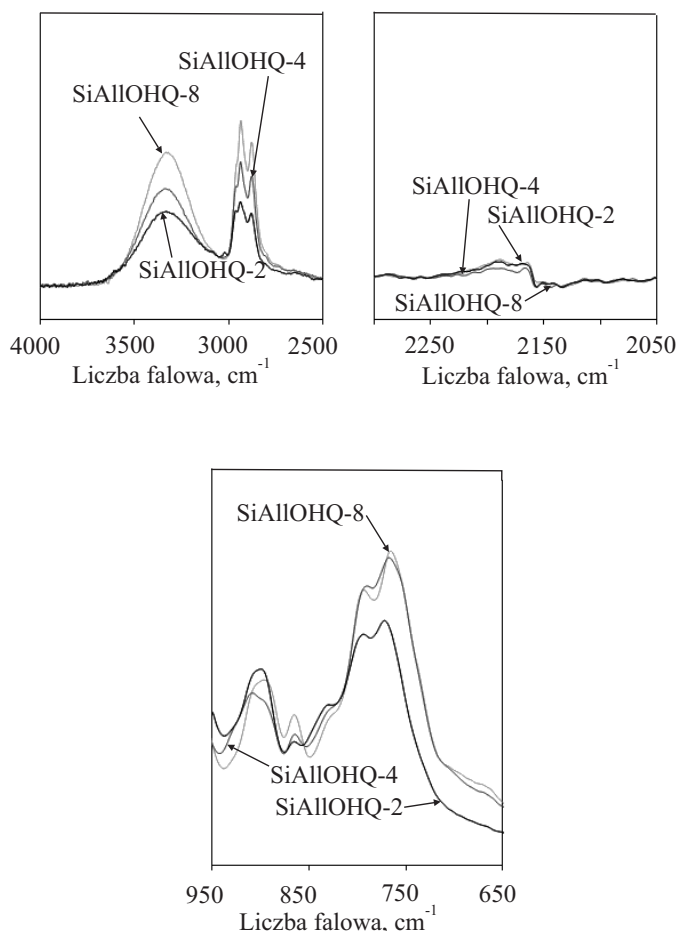
Wytworzone żywice o różnej zawartości wiązań SiH poddano funkcjonalizacji na drodze hydrosililowania, otrzymując trzy rodzaje materiałów hybrydowych o różnej zawartości grup organicznych (w tym przypadku hydroksypropylowych, schemat B).

Udało się uzyskać całkowitą konwersję wiązań SiH, po krótkim czasie prowadzenia procesu, o czym świadczą zmiany zaobserwowane w widmach modyfikowanych żywic (rys. 3.).

Najbardziej charakterystyczny jest zanik pasm pochodzących od wiązań SiH (2170 i $950-650$ cm^{-1}) oraz pojawienie się nowych pasm przy 2934 i 2877 cm^{-1} , odpowiadających obecnym w strukturze związku łańcuchom alkilowym oraz pasma przy 3331 cm^{-1} , przypisanego grupom hydroksylowym (rys. 4.). W tym przypadku również łatwo dostrzec korelację pomiędzy intensywnością obserwowanych pasm a typem użytej żywicy.

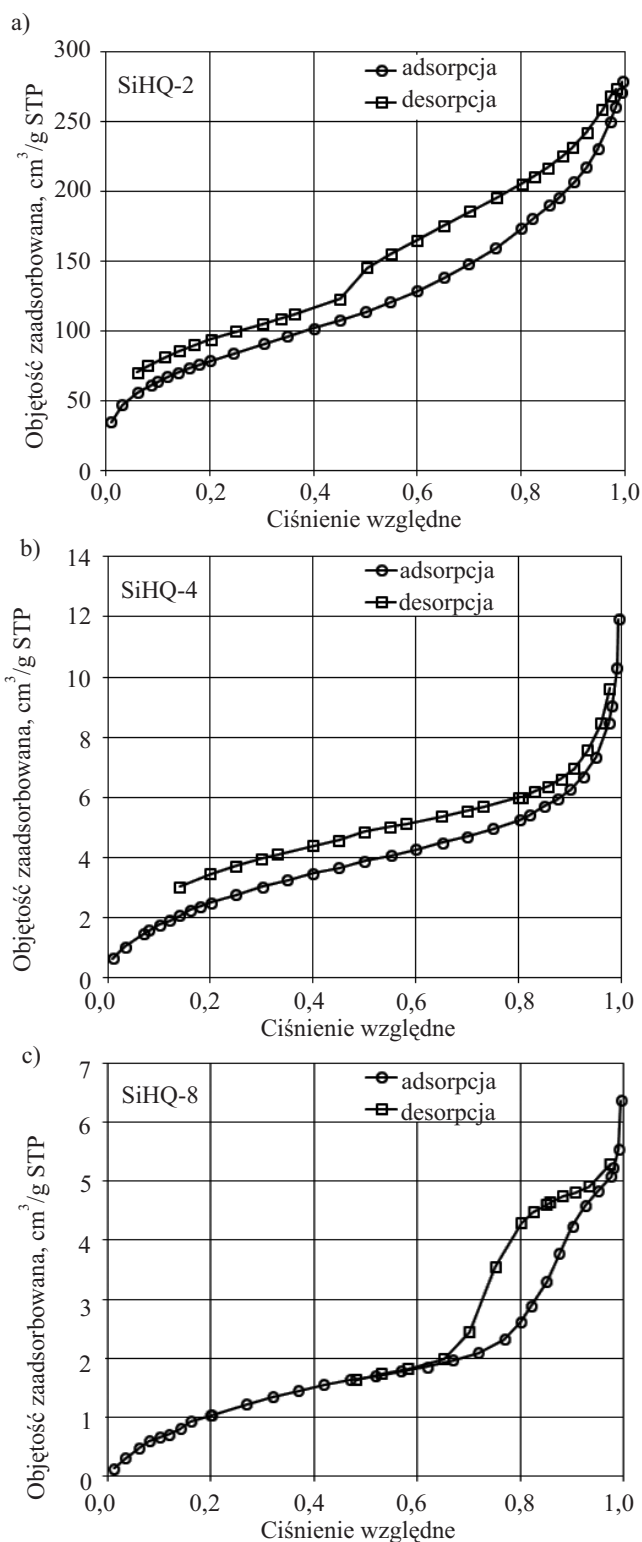
Na podstawie porównania masy próbek funkcjonalizowanych żywic siloksanowych z masą próbek ich niemodyfikowanych odpowiedników użytych w reakcji obliczono ilość olefiny (alkoholu allylowego), która uległa przyłączeniu, a na tej podstawie obliczono zawartość wiązań SiH w żywicach użytych w reakcji hydrosililowania. Otrzymano wartości: $5,51$ $\text{mmola}_{\text{SiH}}/\text{g}$, $7,51$ $\text{mmola}_{\text{SiH}}/\text{g}$, $8,57$ $\text{mmola}_{\text{SiH}}/\text{g}$ dla, odpowiednio, SiHQ-2, SiHQ-4, SiHQ-8. Uzyskane wartości pozostają w dobrej korelacji z wynikami integracji sygnałów przy liczbie falowej 2170 cm^{-1} , w widmach niemodyfikowanych żywic (por. rys. 2.). Pole powierzchni wynosi bowiem $31,37$ dla SiHQ-2, $43,88$ dla SiHQ-4 i $49,36$ dla SiHQ-8.

Wyznaczono izotermę adsorpcji azotu, średnie średnice i objętości porów powierzchni właściwe żywic



Rys. 4. Zmiana intensywności pasm pochodzących od grup OH i SiH, w widmach funkcjonalizowanych żywic SiHQ
 Fig. 4. Change in the intensity of OH and SiH bands in the spectra of functionalized SiHQ resins

SiHQ-2, SiHQ-4 i SiHQ-8 (rys. 5.). Kształt izoterm adsorpcji-desorpcji azotu odzwierciedla mezoporowatą naturę badanych materiałów. Najbardziej zbliżona pod względem kształtu do izotermi typu IV (według klasyfikacji IUPAC [27] charakterystycznej dla adsorbentów mezoporowatych), jest izoterma odpowiadająca próbce SiHQ-8. W przypadku żywic SiHQ-2 i SiHQ-4 zarejestrowane izotermy można określić jako zdeformowany typ IV, gdyż pętle histerezy adsorpcyjnej nie uległy zamknięciu nawet w zakresie małych wartości ciśnienia względnego p/p^0 . Przyczyna niezamknięcia się pętli histerezy jest trudna do wyjaśnienia, żadnej bowiem z przyczyn takiego zjawiska, podanych w opracowaniu IUPAC [27] (tj. pęcznienie niesztwnej struktury porowatej, nieodwracalna adsorpcja cząsteczek adsorbentu w porach o średnicy zbliżonej do średnicy cząsteczki adsorbentu oraz silne oddziaływanie chemiczne adsorbentu z adsorbentem) nie można odnieść do badanych układów. Pętla histerezy adsorpcyjnej próbki SiHQ-8 reprezentuje typ H2 według klasyfikacji IUPAC [27] (lub E, według klasyfikacji de Boera [28]), często przypisywany obecności porów o kształcie cylindrycznym i butelkowym, pętla histerezy



Rys. 5. Przebieg izoterm adsorpcji azotu badanych żywic siloksanowych SiHQ: a) SiHQ-2, b) SiHQ-4, c) SiHQ-8
 Fig. 5. Nitrogen adsorption isotherms for SiHQ siloxane resins: a) SiHQ-2, b) SiHQ-4, c) SiHQ-8

próbek SiHQ-2 i SiHQ-4 można natomiast określić jako typ H3 lub B. Należy dodać, że istnieje jednak pewna różnica pomiędzy kształtem pętli histerezy dwóch ostatnich wymienionych próbek a kształtem klasycznej pętli H3, polegająca na wspomnianym już jej niezamknięciu.

Wyraźnie różne właściwości teksturalne poszczególnych próbek są determinowane przez długość łańcuchów siloksanowych łączących jednostki POSS. Powierzchnia właściwa i objętość porów wyraźnie maleją wraz ze wzrostem liczby merów w łańcuchach, średnia średnica porów odpowiada natomiast obszarowi mezoporowatości (tj. 2–50 nm według klasyfikacji IUPAC) [27], co świadczy o tym, że charakterystyczny dla preparatów POSS mezoporowaty charakter został zachowany we wszystkich otrzymanych próbkach żywic. Dużą wartość powierzchni właściwej i dużą objętość porów (293 m²/g i 0,387 cm³/g) uzyskano w przypadku żywicy SiHQ-2, w której długość łańcuchów siloksanowych łączących węzły sieci była statystycznie najmniejsza, w układach, w których długość ta ulega zwiększeniu obserwuje się natomiast spadek wartości powierzchni właściwej i zmniejszenie objętości porów o rząd wielkości (tabela 2).

T a b e l a 2. Parametry teksturalne żywic siloksanowych, wyznaczone na podstawie pomiarów niskotemperaturowej adsorpcji azotu

T a b l e 2. Textural parameters of siloxane resins determined on the basis of low-temperature nitrogen adsorption measurements

Próbka	Powierzchnia właściwa, m ² /g	Średnia średnica porów, nm	Objętość porów cm ³ /g
SiHQ-2	293	5,3	0,387
SiHQ-4	11	4,8	0,013
SiHQ-8	5	6,3	0,008

PODSUMOWANIE

Otrzymano serię żywic silikonowych zawierających w swojej strukturze jednostki Q⁸, strukturalnie analogiczne do rdzeni typowych POSS, oraz podatne na modyfikację wiązania SiH. Żywice zsyntezowano z wysoką (sięgającą 90 %) wydajnością, w krótkim czasie i w łagodnych warunkach. Wykazano możliwość funkcjonalizacji wytworzonych żywic w procesie hydrosililowania przy użyciu, np. alkoholu allilowego. Daje to podstawę do założenia, że jest możliwe wprowadzenie do takiego typu układów wielu rodzajów grup funkcyjnych i poszerzenie tym samym obszaru ich zastosowania. Istotny jest także ekonomiczny aspekt przeprowadzonej syntezy. Koszt wytworzenia siloksanowych żywic jest o rząd wielkości mniejszy niż typowych POSS lub sferokrzemianów, bez utraty ich najważniejszych cech, takich jak: elementy budowy przestrzennej i możliwość funkcjonalizacji.

Badania wykonano w ramach projektu rozwojowego POIG 01.03.01-30-173/09 „Nanosil”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

LITERATURA

- Choi J., Kim S., Laine R.: *Macromolecules* 2004, **37**, 99.
- Lin H., Wu S., Huang P., Huang C.: *Macromol. Rapid Commun.* 2008, **27**, 1550.
- Yu J., Qiu Z.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, **3**, 890.
- Wang X., Ervithayasuporn V., Zhang Y., Kawakami Y.: *Chem. Commun.* 2011, 1282.
- Tanaka K., Inafuku K., Nakab K., Chujo Y.: *Org. Biomol. Chem.* 2008, **6**, 3899.
- Fabritz S., Hörner S., Könning D., Empting M.: *Org. Biomol. Chem.* 2012, **10**, 6287.
- Duchateau R.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3525.
- Ventura M., Mosquera M. E. G., Cuenca T., Royo B.: *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 6345.
- Cho H. J., Hwang D. H., Lee J. I., Jung Y. K.: *Chem. Mater.* 2006, **18**, 3780.
- Ervithayasuporn V., Abe J., Wang X., Matsushima T.: *Tetrahedron* 2010, **66**, 9348.
- Yang X. H., Giovenzana T., Feild B., Jabbour G. E.: *J. Mater. Chem.* 2012, **22**, 12689.
- Baney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1409.
- Maciejewski H., Dutkiewicz M., Byczyński Ł., Marciniak B.: *Polimery* 2012, **57**, 535.
- Lichtenhan J. D., Vu N. Q., Carter J. A.: *Macromolecules* 1993, **26**, 2141.
- Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L.: *Compos. Sci. Technol.* 2007, **67**, 2864.
- Gunji T., Shioda T., Tsuchihira K., Seki H.: *Appl. Organometal. Chem.* 2010, **24**, 545.
- Handke M., Kowalewska A.: *Spectrochim. Acta Part A* 2011, **79**, 749.
- Seino M., Hayakawa T., Ishida Y., Kakimoto M.: *Macromolecules* 2006, **39**, 8892.
- Pan G., Mark J. E., Schaefer D. W.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2003, **41**, 3314.
- Mantz R. A., Jones P. F., Chaffee K. P., Lichtenhan J. D.: *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1250.
- Ryu H. S., Kim D. G., Lee J. C.: *Polymer* 2010, **51**, 2296.
- Zgł. Pat.* PL 393 092 (2010).
- Hosegawa I., Nakane Y., Takayama T.: *Appl. Organometal. Chem.* 1999, **13**, 273.
- Zgł. Pat.* P 403 681 (2013).
- Filho N. L. D., de Aquino H. A., Pires G., Caetano L.: *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, **17**, 533.
- Marciniak B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P.: „Hydrosilylation – A Comprehensive Review on Recent Advances”, Springer, Londyn 2009.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pietrotti R. A., Rouquérol J., Siemieniowska T.: *Pure Appl. Chem.* 1985, **57**, 603.
- de Boer J. H.: „The Structure and Properties of Porous Materials”, Butterworth, Londyn 1958.

Otrzymano 21 III 2013 r.