

# POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

## Silseskwioksany i ich zastosowanie w syntezie materiałów polimerowych

Paweł Groch<sup>1)</sup>, Katarzyna Dziubek<sup>1),\*)</sup>, Krystyna Czaja<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.219](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.219)

**Streszczenie:** Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej syntezy oraz charakterystyki materiałów polimerowych zawierających silseskwioksany (POSS). Przedstawiono metody otrzymywania hybrydowych materiałów polimerowych z udziałem funkcjonalizowanych POSS na drodze *click chemistry*, polikondensacji, poliaddycji, metatezy z otwarciem pierścienia i polimeryzacji rodnikowej zarówno konwencjonalnej, jak i kontrolowanej (ATRP).

**Słowa kluczowe:** poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS), materiały hybrydowe, polikondensacja, poliaddycja, ATRP, polimeryzacja wolnorodnikowa, *click chemistry*, metateza z otwarciem pierścienia.

### Silsesquioxanes and their application in the synthesis of polymeric materials

**Abstract:** The paper is a literature review concerning the synthesis and characterization of polymeric materials containing silsesquioxanes (POSS). The methods of preparation of the functionalized POSS-containing hybrid polymeric materials using *click chemistry*, polycondensation, polyaddition, ring-opening metathesis and free-radical polymerization — both conventional and controlled (ATRP) — have been presented. Depending on the polyreaction mechanism, the type of monomer used and the structure of POSS cage, linear copolymers with silsesquioxane units in the main or side chains as well as star copolymers can be obtained. The incorporation of POSS into copolymer system results in increased glass transition and decomposition temperatures, better resistance to oxidation and improved mechanical properties when compared to the conventional polymeric systems.

**Keywords:** polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), hybrid materials, polycondensation, polyaddition, ATRP, free-radical polymerization, *click chemistry*, ring opening metathesis polymerization.

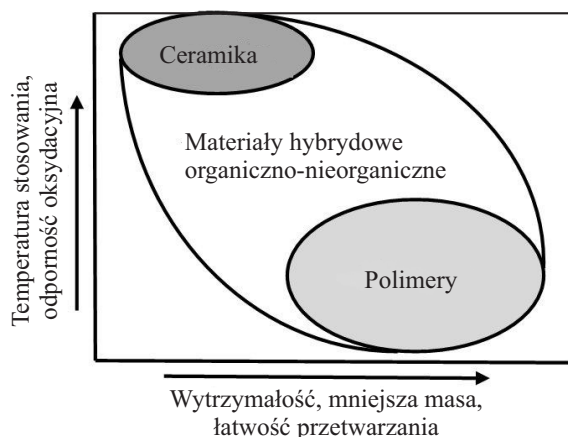
W wyniku dokonującej się rewolucji technologicznej rośnie zapotrzebowanie na nowe materiały o właściwościach fizykochemicznych oraz użytkowych specjalnie „zaprojektowanych” do konkretnego zastosowania. Jed-

nym z szybko rozwijających się ostatnio kierunków badań, mających na celu uzyskanie materiałów charakteryzujących się pożądanym, często niestandardowym zespołem właściwości, jest otrzymywanie hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych [1, 2].

Materiały nieorganiczne, np. ceramiczne, wykazują wysoką temperaturę topnienia i odporność na utlenianie, są jednak trudne w przetwarzaniu. Z kolei materiały organiczne (np. polimerowe) są wytrzymałe, lekkie i łatwe w obróbce, ale ustępują materiałom ceramicznym głów-

<sup>1)</sup> Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów, ul. Oleska 48, 45-052 Opole.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [katarzyna.dziubek@uni.opole.pl](mailto:katarzyna.dziubek@uni.opole.pl)



Rys. 1. Właściwości materiałów nieorganicznych (ceramicznych), organicznych (polimerów) oraz materiałów hybrydowych organiczno-nieorganicznych [3]

Fig. 1. Properties of inorganic materials (ceramics), organic materials (polymers) and organic-inorganic hybrid materials [3]

nie pod względem odporności termicznej, co w pewnym stopniu ogranicza obszar ich zastosowania. Zachowanie zalet, a jednocześnie ograniczenie wad materiałów zarówno ceramicznych, jak i polimerowych jest możliwe w przypadku opracowanych materiałów hybrydowych polimerowo-nieorganicznych (rys. 1).

Do grupy hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych, która w ostatnim czasie cieszy się znacznym zainteresowaniem środowisk zarówno akademickich, jak i przemysłowych, zalicza się poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (ang. *polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, POSS) [4–6].

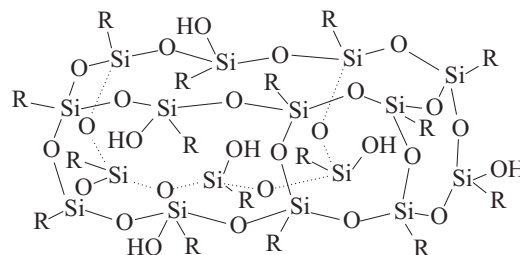
### SILSESKWIOKSANY

Silseskwioxany to klasa hybrydowych materiałów krzemooorganicznych – o wzorze ogólnym  $\text{RSiO}_{3/2}$  [7] – zawierających trójwymiarowy, podstawiony chemicznie i stabilny termicznie rdzeń krzemowo-tlenowy.

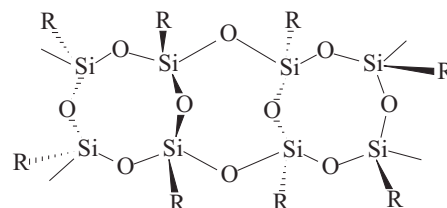
W 1946 r. Scott po raz pierwszy wyizolował silseskwioxan w wyniku termolizy polimerowych produktów uzyskanych na drodze hydrolizy metylotrichlorosilanu oraz dimetylochlorosilanu [8]. Dopiero dziewięć lat później Barry i współpr. po raz pierwszy określili jego strukturę [9]. To zapoczątkowało wzrost zainteresowania silseskwioxanami, czego dowodem jest znaczna liczba doniesień literaturowych dotyczących syntezy związków POSS, ich struktur, właściwości oraz kierunków zastosowań (rys. 2) [4–6, 10–12].

POSS to duża i bardzo zróżnicowana grupa związków chemicznych. Niewątpliwą zaletą silseskwioxanów jest olbrzymia możliwość modyfikacji ich budowy. Związki tego typu mogą tworzyć struktury nieuporządkowane, drabinkowe oraz klatkowe [wzory (I)–(VI)]. Te ostatnie z kolei dzielą się na podgrupy całkowicie skondensowanych (zamknięte klatki) oraz niecałkowicie skondensowanych (niezamknięte klatki).

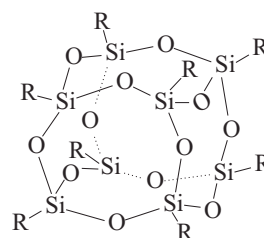
I. struktura nieuporządkowana



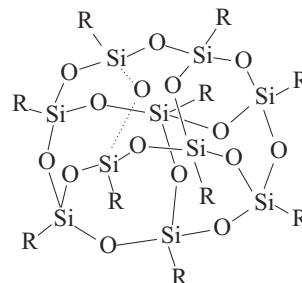
II. struktura drabinkowa



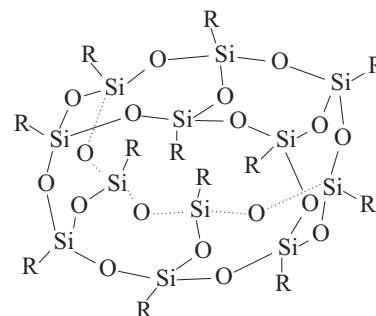
III. struktura klatkowa  $T_8$



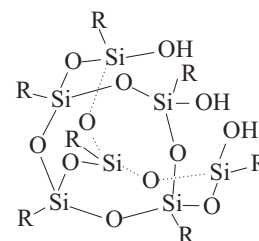
IV. struktura klatkowa  $T_{10}$

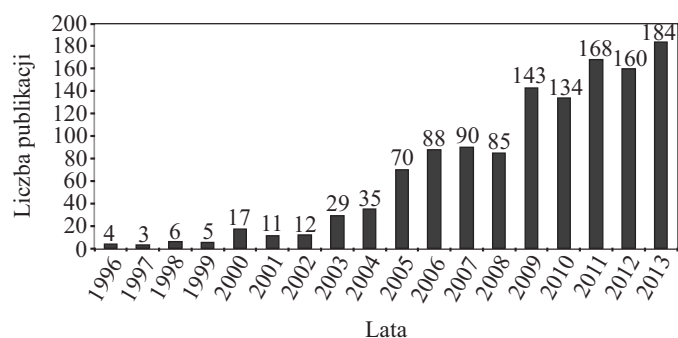


V. struktura klatkowa  $T_{12}$



VI. struktura niezamkniętej klatki



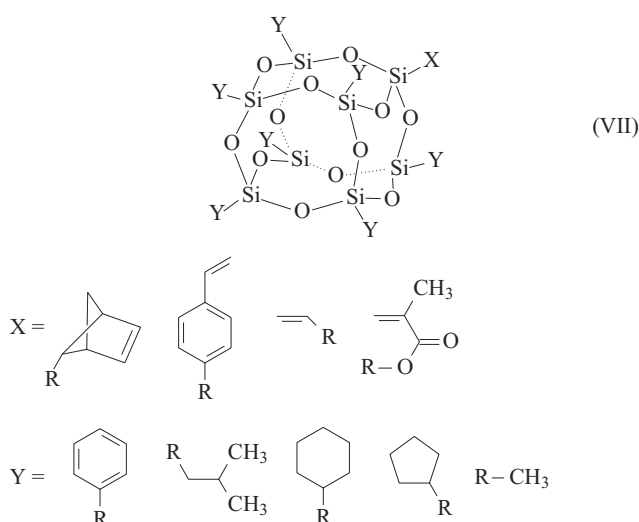


Rys. 2. Liczba publikacji dotyczących POSS w latach 1996–2013 (Scopus)

Fig. 2. Number of publications on the POSS in years 1996–2013 (Scopus)

W terminologii systematycznej POSS całkowicie skondensowane określa wzór  $R_nT_n$ , gdzie T oznacza jednostkę  $SiO_{3/2}$ , R – podstawniki przyłączone do peryferyjnych atomów krzemu, zaś n – ilość atomów krzemu w strukturze klatkowej oraz ilość podstawników w klatce krzemowo-tlenowej. Najczęściej badane są związki z klatką  $T_8$ , której średnica rdzenia wynosi  $d \approx 0,53$  nm. Znane są jednak również związki POSS z klatką  $T_6$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{12}$ ,  $T_{14}$ ,  $T_{16}$  oraz  $T_{18}$  [13–15].

Budowa struktur typu POSS jest różnicowana nie tylko ze względu na zmienną liczbę atomów krzemu wchodzących w skład klatki krzemowo-tlenowej, ale także liczbę i rodzaj związanych z nią podstawników. Podstawniki te zasadniczo dzieli się na dwie grupy: reaktywne i niereaktywne. Znane są struktury POSS, zawierające w charakterze reaktywnych grup funkcyjnych, atomy wodoru [16], halogeny [17], grupy allilowe [18], aminowe [19], epoksydowe [20–22], hydroksylowe [23], izocyjanokowe [24], nitylowe [25], norbornenylowe [26], winylowe [27–30], silanolowe [31], silanowe [32] czy chlorosilanowe [33]. Z kolei jako grupy funkcyjne niereaktywne najczęściej są stosowane podstawniki metylowe, etylowe, *iso*-butylowe, cyklopentylowe, a także cykloheksylowe [26, 27, 34–38] oraz układy aromatyczne [wzór (VII)] [30, 34, 40–53].



Ważne, że w wyniku odpowiedniego doboru grup funkcyjnych połączonych z peryferyjnymi atomami krzemu w klatce silseskwioksanu, a stanowiących ok. 70 % całkowitej objętości cząsteczki POSS, można – w szerokim zakresie – „projektować” oraz kontrolować właściwości otrzymanego materiału. Rodzaj podstawników określa m.in. właściwości adhezyjne i aktywność katalityczną, a w przypadku polimerów z udziałem cząsteczek POSS – ich właściwości supramolekularne [41, 54, 55].

Głównymi zaletami silseskwioksanów są: duża wytrzymałość mechaniczna, rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych, stabilność termiczna i znaczna odporność na warunki atmosferyczne [4]. Inne korzystne cechy POSS to przede wszystkim nietloność, brak zapachu oraz nietoksyczność. Ponadto, nieskomplikowana synteza czyni je łatwo dostępnymi [56].

Możliwość „zaprojektowania” właściwości fizykochemicznych klatkowych silseskwioksanów, wynikających z ich budowy, pozwala na ich wielokierunkowe zastosowanie. Potwierdzono użyteczność silseskwioksanów w wielu dziedzinach, takich jak: biomedycyna [57–61], elektronika i optyka [62–65], techniki separacyjne (w nowych membranach, czy wypełnieniach kolumn chromatograficznych) [66–68] oraz kataliza [69–71].

#### SYNTEZA SILSESKWIOKSANÓW – OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA

Liczne metody wytwarzania POSS i ich pochodnych [71–79], w zależności od rodzaju zastosowanych substancji wyjściowych, można podzielić na dwie główne grupy. Pierwsza grupa obejmuje wieloetapowe reakcje umożliwiające otrzymanie silseskwioksanów z silanów o ogólnym wzorze  $XSiY_3$ , gdzie X oznacza grupę stabilną chemicznie (np. atom wodoru, organiczną grupę funkcyjną), natomiast Y – bardzo reaktywny podstawnik (np. Cl, OH lub OR) [równ. (1)] [80, 81]. W wyniku takiej syntezy najczęściej uzyskuje się pochodne z reaktywnymi grupami funkcyjnymi, np. atomami wodoru, grupami winylowymi, aminowymi lub halogenkowymi [82].



Druga grupa reakcji przebiega bez ingerencji w rdzeń tlenowo-krzemowy cząsteczki. Polega na modyfikacji POSS otrzymanych na drodze kontrolowanej hydrolizy i kondensacji związków zawierających reaktywne grupy funkcyjne, w wyniku ich wymiany zachodzącej podczas różnorodnych chemicznych procesów katalitycznych, np. hydrosililowania [83], substytucji [84–86], czy metatezy [87–89].

#### ZASTOSOWANIE SILSESKWIOKSANÓW W SYNTEZIE MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Jak już wspomniano, znamienne dla silseskwioksanów są: dobrze zdefiniowana, trójwymiarowa struktura

tlenowo-krzemowej klatki oraz możliwość wprowadzenia różnorodnych grup funkcyjnych do peryferyjnych atomów krzemu.

Silseskwioxany z powodzeniem stosuje się jako składniki układów katalitycznych w reakcjach metatezy [90], epoksydacji [91–94], hydroformylowania [95], Dielsa-Aldera [96] oraz polimeryzacji [97]. W ostatnich latach podjęto także próby otrzymywania silseskwioxanów z wbudowanymi atomami metali przejściowych, np. Ti, Zr, V, Hf czy Pd (metalosilseskwioxany) [98], jako katalizatorów w reakcjach polimeryzacji. W tego rodzaju związkach POSS klatka krzemowo-tlenowa pełni rolę krzemionki – powszechnie stosowanego nośnika kompleksów metaloorganicznych wykorzystywanych w polimeryzacji olefin [69, 99–113]. Użycie POSS umożliwia otrzymanie dobrze zdefiniowanych katalizatorów heterogenicznych, wykazujących także zalety katalizatorów homogenicznych.

Organiczno-nieorganiczny charakter związków POSS, ich olbrzymia różnorodność oraz korzystne właściwości są wykorzystywane w wytworzonych z ich udziałem polimerach hybrydowych, o cechach pośrednich między cechami związków organicznych – polimerów i nieorganicznych – na przykład krzemionki. Daje to możliwość „projektowania” nowych, specjalistycznych materiałów o unikatowych właściwościach [114, 115].

Szczególnym zainteresowaniem cieszą się ostatnio nanokompozyty z udziałem nanocząstek, ze względu na możliwe różnorodne kierunki zastosowań. Dobrze zdefiniowana struktura oraz łatwość modyfikowania budowy podstawników organicznych, dzięki którym POSS może oddziaływać z osnową polimerową i zmieniać jej właściwości, decyduje o użyteczności silseskwioxanów jako nanonapełniaczy [116–119]. Korzystne właściwości takich nanokompozytów – duże wartości modułu sprężystości, duża wytrzymałość udarowa, mała gęstość – wpłynęły na wzrost obszaru ich zastosowań [120, 124]. Najnowsze doniesienia literaturowe, dotyczące otrzymywania kompozytów POSS z matrycami polimerowymi, wskazują jednak na trudności związane z równomiernym rozproszaniem cząstek POSS w osnowie polimerowej oraz niekorzystne tworzenie się agregatów napełniacza [125–130], co może skutkować niedostateczną poprawą właściwości modyfikowanych polimerów. Tego rodzaju problemów nie obserwowano wówczas, gdy cząstki POSS wprowadzano do łańcucha polimerowego na drodze kopolimeryzacji lub szczypania [118].

Funkcjonalizowane silseskwioxany, w zależności od ilości i rodzaju podstawników, mogą ulegać polimeryzacji przebiegającej według różnych mechanizmów, mogą też być wbudowywane w tworzący się łańcuch polimerowy innego monomeru w wyniku kopolimeryzacji, a także być wykorzystywane w charakterze czynników sieciujących (zarówno kondensacyjnie, jak i addycyjnie) [131] razem z innymi monomerami lub polimerami – w tym również z innymi silseskwioxanami – co umożliwia syntezę polimerów o założonej i bardzo zróżnic-

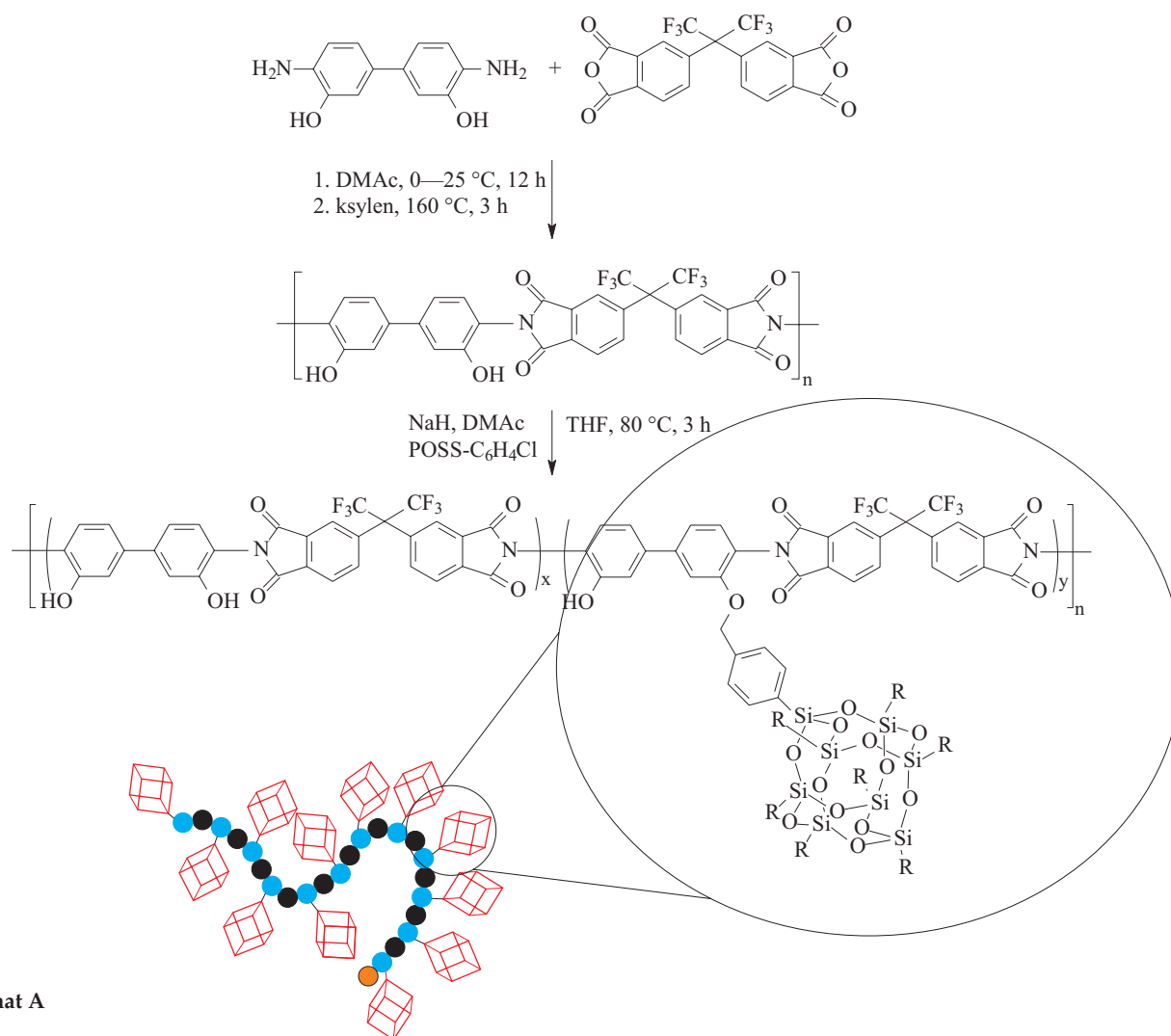
wanej strukturze [132]. POSS najczęściej wbudowywane w łańcuch polimeru to oktasilseskwioxany zawierające jeden podstawnik reaktywny umożliwiający polimeryzację, oraz niereaktywne pozostałe grupy funkcyjne [20–22, 26, 28, 30, 34–38, 40, 43, 49, 131–153].

Zastosowanie różnorodnych pochodnych POSS może prowadzić do istotnej poprawy właściwości, otrzymanych z ich udziałem, tak zmodyfikowanych polimerów, w tym do podwyższenia temperatury zeszklenia oraz temperatury rozkładu, zwiększenia odporności na utlenianie, a także polepszenia właściwości mechanicznych [6, 20, 26, 30, 34, 40, 57, 114, 133–136, 138, 154–158].

Zwykle kopolimery zawierające molekuly POSS są otrzymywane w, opracowanej przez Sharplessa w latach 90., reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji azydków do alkinów (ang. *click chemistry*) [159], której przykładami są prace [137, 138, 160–162], a także poliaddycji [20–22, 149], metatezy z otwarciem pierścienia [40, 43, 149–151, 163], polimeryzacji wolnorodnikowej [34–38, 136, 152] oraz polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ang. *atom transfer radical polymerization*, ATRP) [42, 132, 139–148, 158, 165–176]. W zależności od mechanizmu polireakcji, rodzaju zastosowanego monomeru oraz budowy klatki POSS, wytworzone kopolimery mogą mieć postać kopolimerów liniowych zawierających klatki silseskwioxanowe w łańcuchu głównym [160, 161] lub bocznym [34–36, 49, 136], bądź postać kopolimerów gwieździstych [60, 158, 174, 175].

W reakcji poliaddycji jest możliwa kopolimeryzacja krzemooorganicznych POSS z polarnymi komonomerami, takimi jak epoksydy [20–22], znane też są sposoby otrzymywania poliuretanów zawierających w swojej strukturze klatki POSS [149, 176]. Polikondensacja pozwala na kopolimeryzację polarnych imidów z silseskwioxanami [137, 138], a na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej syntezuje się kopolimery POSS ze styrenem [34–36], metakrylanem [37, 38, 152], winylopirolidonem [136] oraz acetoksystyrenem [136, 152]. Zastosowanie reakcji metatezy z otwarciem pierścienia umożliwia kopolimeryzację związków POSS z cykloalkenami. Z wykorzystaniem tej metody można przeprowadzić kopolimeryzację silseskwioxanów z jednym lub wieloma podstawnikami reaktywnymi, najczęściej norbornenylowymi [40, 43, 149–151]. Znane są przykłady użycia monofunkcyjnych silseskwioxanów zawierających grupę metakryloksypropylową w syntezie kopolimerów, w których klatki silseskwioxanowe były włączone w łańcuch boczny w procesie ich homo- lub kopolimeryzacji wolnorodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) [135].

W pracy [133] opisano otrzymywanie poliimidów z udziałem POSS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl. Cząsteczki POSS zostały wprowadzone do zdeprotonowanego łańcucha poliimidowego na drodze szczypania (schemat A) [133], dzięki czemu uzyskano polimery, w których klatki POSS znajdowały się w łańcuchu bocznym lub stanowiły grupy końcowe łańcucha polimerowego. Stopień wbudowania



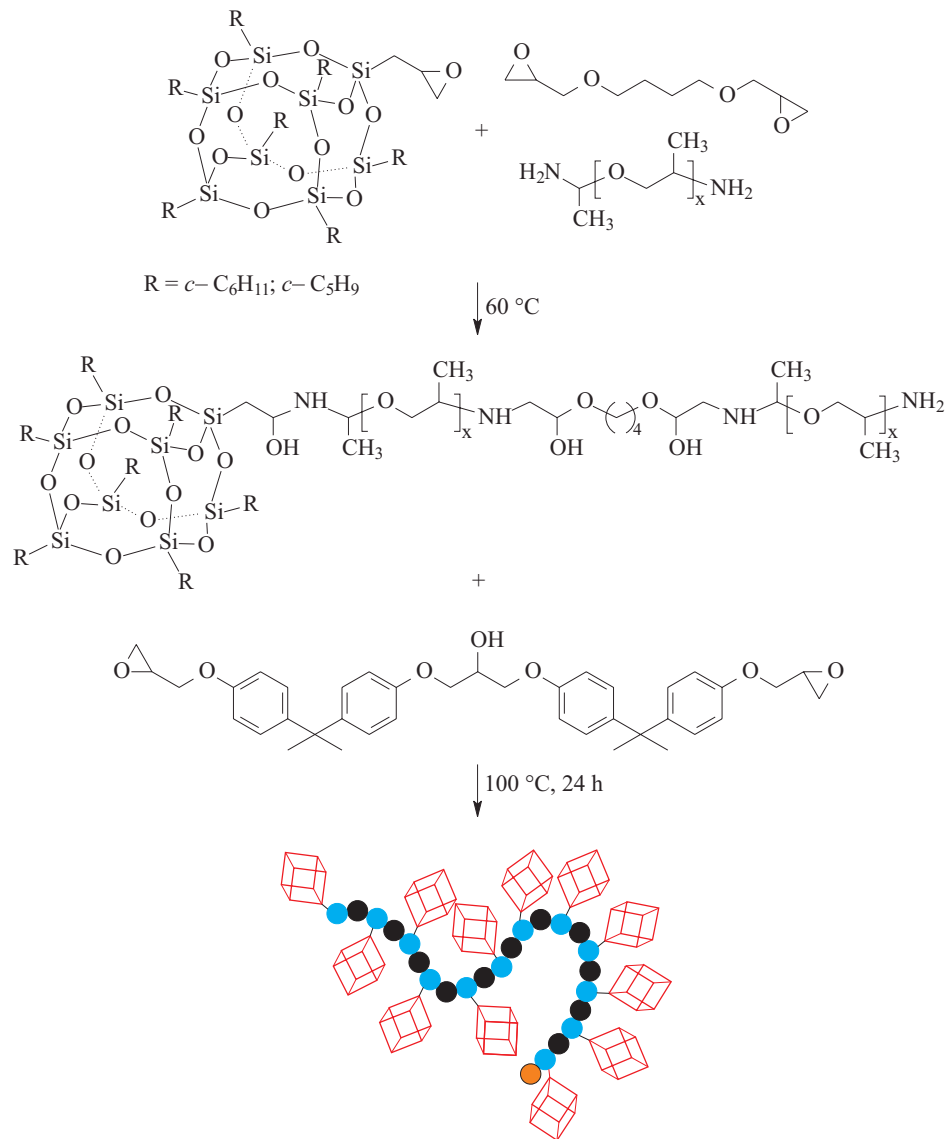
POSS do poliimidów wynosił, odpowiednio, 10,0–35,0 % mol i 2,5 % mol. Wykazano, że przyłączone do atomów krzemu w klatce POSS grupy peryferyjne, w przypadku kopolimeru o zawartości POSS 35 % mol, powodowały zmniejszenie o 30 % wartości stałej dielektrycznej zmodyfikowanych poliimidów. Obecność POSS w łańcuchach poliimidowych przyczyniała się także do obniżenia zarówno temperatury zeszklenia, jak i – w niewielkim stopniu – temperatury rozkładu otrzymanych materiałów polimerowych. Dodatkowo, w odniesieniu do kopolimerów o największym stopniu wbudowania POSS (22,0–35,0 % mol), stwierdzono zmniejszenie modułu Younga, w stosunku do wartości modułu odpowiadającej poliimidowi niezawierającemu POSS. Ponadto, w polimerze telechelicznym zaobserwowano samoorganizację krystalicznych domen POSS i poliimidu, prostopadłe do kierunku kalandrowania folii.

Ważną grupą hybrydowych materiałów otrzymywanych na drodze poliaddycji stanowią kopolimery polarnych monomerów z epoksydowymi pochodnymi POSS. Oktasilskwioksany z ugrupowaniami epoksydowymi są bardzo reaktywne i łatwo mogą być wprowadzone do wielu polimerów epoksydowych, aminowych lub zawierających grupy hydroksylowe.

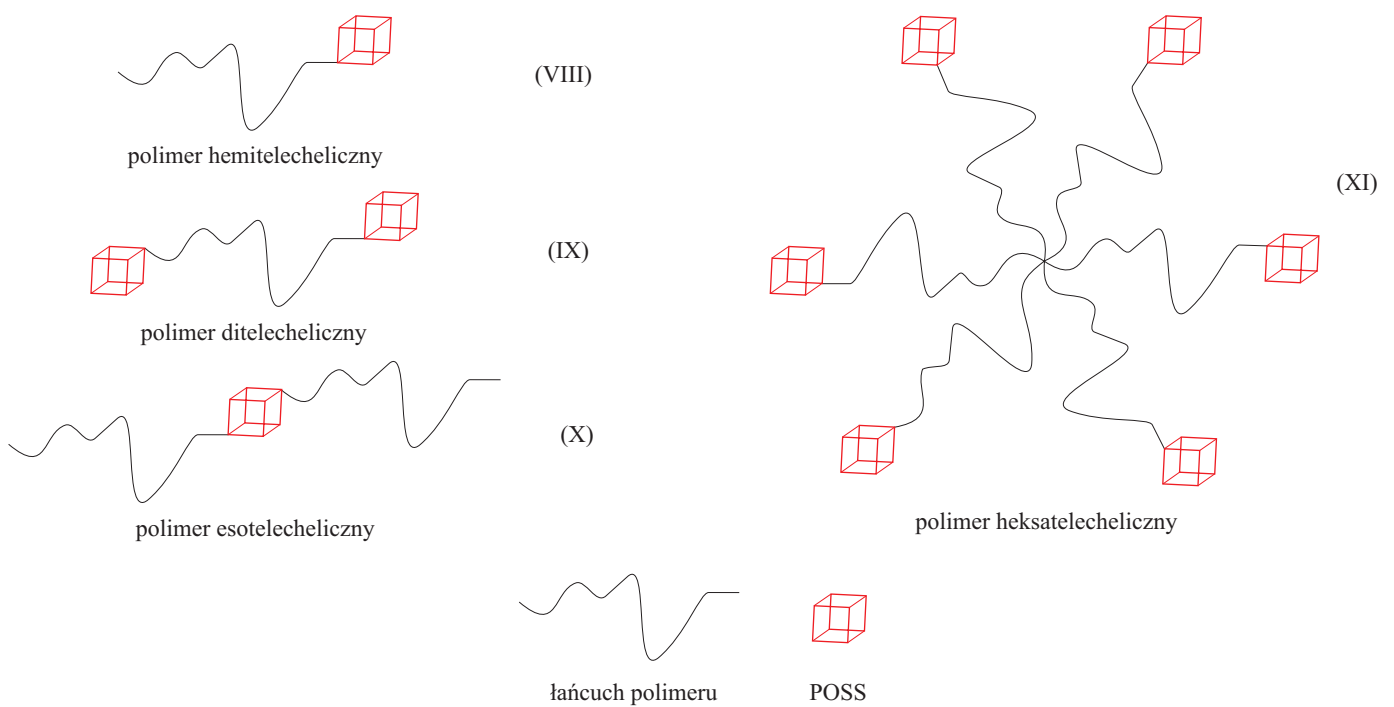
Najbardziej użyteczne okazały się silseskwioxany zawierające w swej strukturze – jako grupę epoksydową – podstawnik glicydylowy lub epoksykloheksylowy. Syntezę oraz charakterystykę kopolimerów epoksydowych z udziałem POSS przedstawiono m.in. w pracy [134]. W celu otrzymania żywicy epoksydowej wzmocnionej cząsteczkami POSS, przeprowadzono reakcję oktasilskwioksanu, zawierającego grupę glicydoksypropylową oraz siedem grup cykloheksylowych, z eterem diglicydylowym bisfenolu A i eterem 1,4-butanodiolu, z zastosowaniem polipropoksylo-diaminy (schemat B) [134].

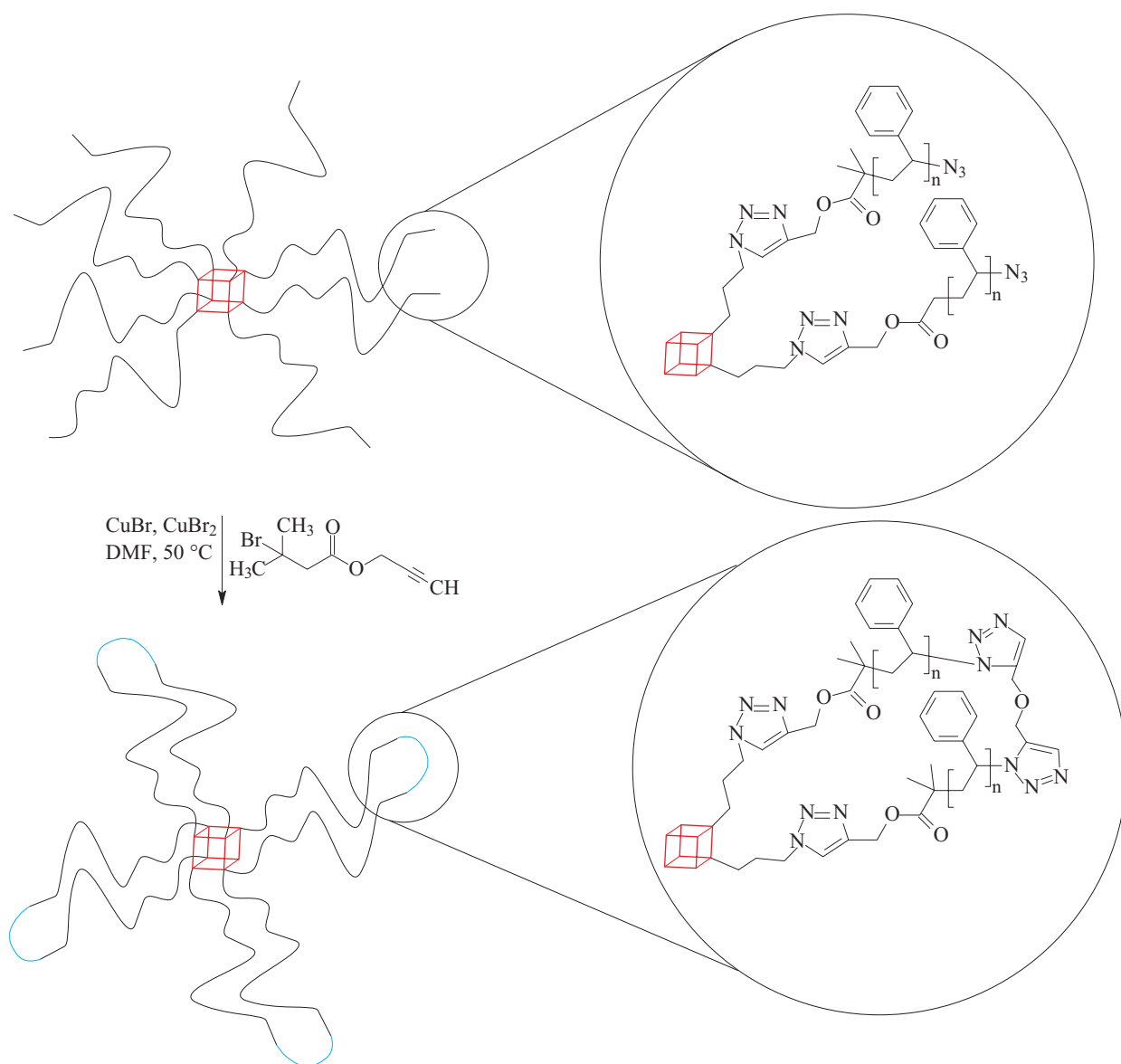
Większa zawartość POSS w kopolimerze powodowała wzrost jego temperatury zeszklenia ( $T_g$ ), co – jak sugerują autorzy – było skutkiem ograniczenia ruchu węzłów sieci w makrocząsteczkach hybrydowego materiału przez wbudowane w łańcuchach polimeru klatki silseskwioxanowe.

Syntezę organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych zawierających POSS z powodzeniem można także przeprowadzić z zastosowaniem kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP). Silseskwioxany mogą być wprowadzane do polimeru jako inicjator przebiegającej polimeryzacji ATRP.



Schemat B





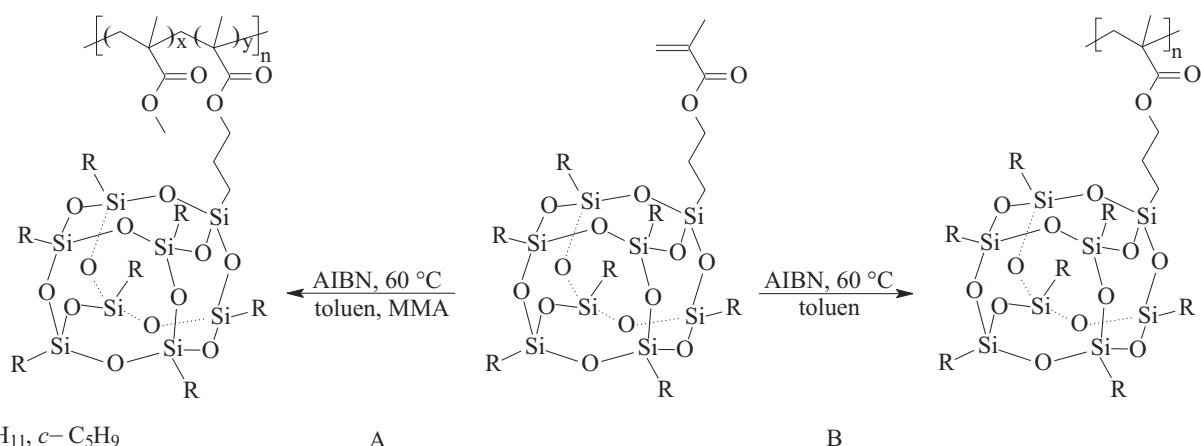
Schemat C

Ważne jest, że możliwość „zaprojektowania” inicjatorów POSS, różniących się budową i wielkością klatki tleno-krzemowej oraz liczbą reaktywnych grup funkcyjnych, pozwala na otrzymywanie polimerów i kopolimerów o pożądanej architekturze i topologii. Metodą ATRP wytwarza się amfifilowe kopolimery blokowe [165–169], kopolimery w kształcie gwiazdy [158, 165, 170–173] oraz różnorodne kopolimery telecheliczne [132, 139–148] [wzory (VIII)–(XI)] [12].

Publikacja [158] stanowi jedno z najnowszych opracowań dotyczących syntezy polimerów gwiazdzistych zawierających POSS. Kopolimer gwiazdzisty z rdzeniem oktasilseskwioksanowym i polistyrenowymi ramionami zakończonymi grupami  $-\text{N}_3$ , uzyskano w wyniku połączenia reakcji ATRP i poliaddycji. Synteza POSS, stosowanego jako inicjator polimeryzacji ATRP, obejmowała otrzymywanie POSS-(Br)<sub>8</sub> na drodze poliaddycji POSS-(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub> z 2-bromo-2-metylopropanianem prop-2-yn-1-ylu. Polimeryzację styrenu prowadzono

w obecności katalizatora CuBr/PMDETA (PMDETA: *N,N,N',N',N''*-pentametylo dietylenotriamina), a produktem reakcji był polimer gwiazdzisty mający osiem ramion polistyrenowych zakończonych atomem bromu (PS-Br). Następnie ugrupowanie PS-Br poddano reakcji substytucji przy udziale azydki sodu i otrzymano pochodną PS-N<sub>3</sub>, zdolną do reakcji z eterem propargilowym. Produktem tej reakcji jest unikatowy polimer gwiazdzisty z cyklicznie połączonymi ramionami (schemat C) [158].

Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy uzyskanego polimeru gwiazdzistego z ramionami liniowymi i cyklicznymi wynosił, odpowiednio,  $\bar{M}_n = 23,4 \cdot 10^3$  i  $20,6 \cdot 10^3$ , a ich rozkład ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) – 1,08 i 1,14. Spośród dwóch otrzymanych polimerów gwiazdzistych, wyższą temperaturę zeszklenia wykazywał polimer z ramionami cyklicznymi. Na to zjawisko, zdaniem autorów, prawdopodobnie mają wpływ m.in. reakcje łączące ramiona PS w klatce POSS, skutkujące ograniczeniem ruchu makro-



Schemat D

cząstek oraz wydłużeniem czasu niezbędnego do osiągnięcia stanu równowagi strukturalnej hybrydowego materiału.

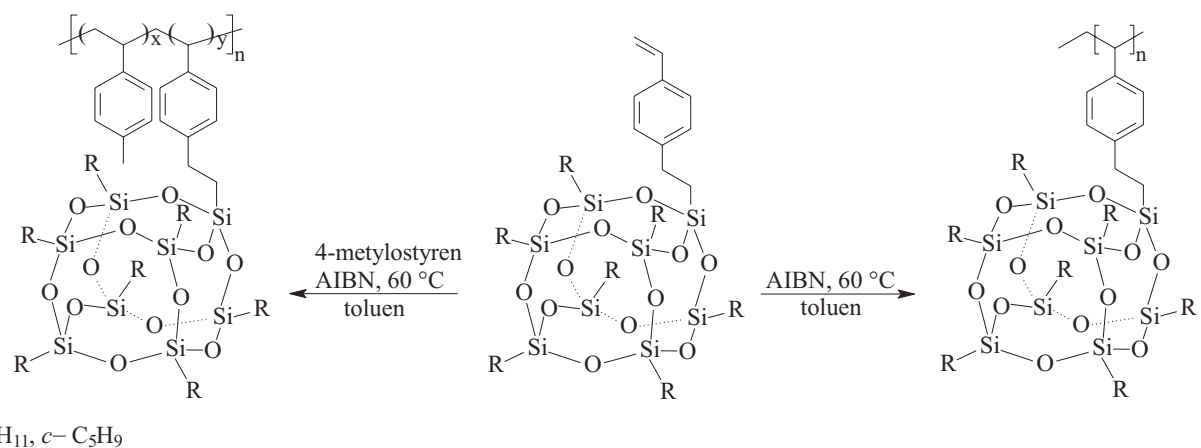
W celu otrzymania hybrydowych materiałów zawierających klatki krzemowo-tlenowe stosuje się również metodę polimerizacji wolnorodnikowej. Monopodstawione silseskwioxany, powszechnie wykorzystywane w procesach wolnorodnikowej homo- i kopolimeryzacji, najczęściej zawierają podstawniki metakrylowe oraz styrylowe. Przykładem otrzymywania materiału organiczno-nieorganicznego na drodze polireakcji wolnorodnikowej jest homopolimerizacja silseskwioxanu (MMA-POSS) oraz jego kopolimeryzacja z metakrylanem metylu [135]. Wykorzystany oktasilseskwioxan zawierał siedem niereaktywnych grup (cykloheksylowych – *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> lub cyklopentylowych – *c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), natomiast inicjatorem był azobisisobutyronitryl (AIBN) (schemat D) [135].

Wytworzone materiały polimerowe charakteryzowały się bardzo wysokimi wartościami temperatury zeszczenia i rozkładu. Nie obserwowano zmian na krzywych DSC otrzymanych produktów – MMA-POSS-(*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>7</sub> oraz MMA-POSS-(*c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub> – w przedziale 0–400 °C, podczas gdy poli(metakrylan

metylu) syntezowany w takich samych warunkach topił się w temperaturze z zakresu 43–163 °C, w zależności od taktyczności. Uzyskane polimery i kopolimery traciły 10 % masy w temp. 388 °C, poli(metakrylan metylu) natomiast rozkładał się już w temperaturze powyżej 200 °C. W porównaniu z typowymi polimetakrylanami, polimetakrylany modyfikowane POSS wykazywały wyższą temperaturę rozkładu, aż o ok. 190 °C. Ponadto, homopolimer MMA-POSS z grupami cykloheksylowymi oraz kopolimer zawierający w swej strukturze związki POSS zarówno z cykloheksylowymi, jak i cyklopentylowymi podstawnikami, rozpuszczały się w większości powszechnie stosowanych rozpuszczalników, natomiast homopolimer zawierający POSS z grupami cyklopentylowymi nie rozpuszczał się w rozpuszczalnikach węglowodorowych i ich halogenopochodnych.

Inną grupę monofunkcyjnych POSS stanowią silseskwioxany zawierające grupę styrylową. Przykładem ich zastosowania może być proces wolnorodnikowej homopolimerizacji monostyrylopochothanej silseskwioxanu (Str-POSS) lub kopolimeryzacji z 4-metylostyrenem przy użyciu AIBN jako inicjatora (schemat E) [34].

Podobnie jak we wcześniej omawianych przykładach, również w tym przypadku rozpuszczalność otrzymana-



Schemat E



nych produktów zależała od rodzaju niereaktywnych grup przyłączonych do naroży POSS. Wszystkie (ko)polimery były rozpuszczalne w THF, z wyjątkiem homopolimeru Str-POSS z podstawnikiem  $c\text{-C}_5\text{H}_9$ , który rozpuszczał się w  $\text{CHCl}_3$ . Obecność jednostek pochodzących od Str-POSS w kopolimerze wpływała na podwyższenie temperatury zeszklenia (średnio o  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) oraz temperatury rozkładu (o ok.  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ), w porównaniu z odpowiednimi wartościami temperatury czystego poli(4-metylostyrenu). Warto zauważyć, że wprowadzenie ilości 1 % mol Str-POSS powodowało obniżenie, natomiast wprowadzenie 9 % mol – podwyższenie temperatury rozkładu oraz temperatury zeszklenia otrzymanych materiałów polimerowych.

Polimeryzacja monopodstawionych silseskwioxanów z cykloalkenami jest możliwa w reakcji metatezy z otwarciem pierścienia (ang. *ring opening metathesis polymerization*, ROMP). Jak wykazano w pracy [40] kopolimeryzacja norbornenu z norbornenyłową pochodną silseskwioxanu (Nor-POSS) zachodzi według wspomnianego mechanizmu w atmosferze azotu, z udziałem katali-

wielkością, w zależności od rodzaju niereaktywnych podstawników POSS. Znacznie większe aglomeraty POSS tworzą się w kopolimerze Nor-POSS z grupami cykloheksylowymi niż z cyklopentylowymi. Formowanie się aglomeratów krystalicznych domen silseskwioxanowych wpływało na właściwości „zapamiętywania kształtu” otrzymanych kopolimerów. Proces odzyskiwania kształtu w homopolimerze norbornenu następował dzięki relaksacji dobrze zorientowanych łańcuchów polimerowych (wzrost entropii konformacyjnej łańcuchów polimerów), uzyskanej podczas ogrzewania polimeru powyżej jego temperatury zeszklenia. W przypadku kopolimerów hybrydowych z udziałem POSS, domeny polinorbornenu są w mniejszym stopniu zorientowane w matrycy polimerowej w procesie rozciągania badanej próbki, co wpływa na zwiększenie zakresu temperatury, w którym następuje powrót do kształtu pierwotnego próbki polimeru, za co odpowiedzialne są oddziaływania POSS-POSS. Stwierdzono, że kopolimery z Nor-POSS, zwłaszcza zawierające grupy cyklopentylowe, korzystnie zmieniają zależność odkształcenia od temperatury, wyjściowego polinorbornenu [177].

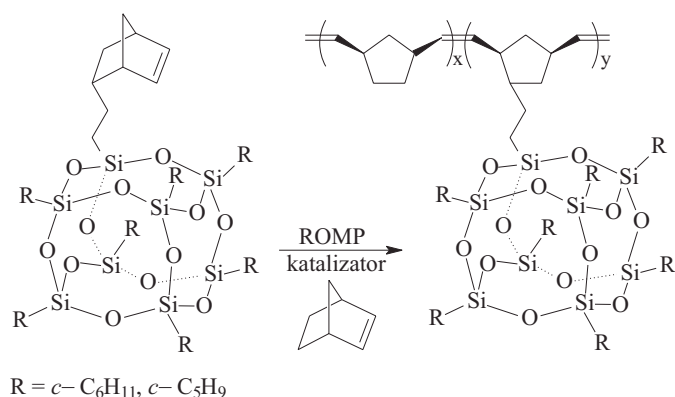
## PODSUMOWANIE

Publikacje na temat polimerowych materiałów hybrydowych z udziałem POSS pojawiły się w literaturze naukowej niespełna 27 lat temu. Prace badawcze dotyczyły „projektowania” takich materiałów, ich syntezy oraz charakterystyki. W ciągu ostatnich lat w najlepszych czasopismach zamieszczono ok. 100 prac z tej dziedziny. Około 2000 cytowań tych pozycji świadczy o rosnącym zainteresowaniu syntezą hybrydowych materiałów polimerowych zawierających POSS.

Związki POSS z powodzeniem są wprowadzane do typowych polimerów na drodze kopolimeryzacji, szczepienia i współwytłaczania. Zwykle kopolimery z POSS otrzymuje się w reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji azydów do alkinów (*click chemistry*), polikondensacji, poliaddycji, metatezy z otwarciem pierścienia, polimeryzacji rodnikowej, zarówno konwencjonalnej, jak i kontrolowanej ATRP. Nieliczne jak dotąd prace dotyczą wykorzystania polimeryzacji koordynacyjnej do syntezy hybrydowych, nieorganiczno-organicznych polimerów olefinowych. Ich szczegółowe omówienie zostanie przedstawione w naszej kolejnej pracy.

*Paweł Groch jest doktorantem Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego oraz stypendystą projektu finansowanego przez Europejski Fundusz Społeczny „Uniwersytecki Program Stypendialny 2013–2014”, „Stypendia doktoranckie inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego”, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.*

*Praca została opracowana w ramach projektu i częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/B/ST5/03042.*



Schemat F

zatora molibdenowego w chloroformie (schemat F) [40]. Reakcja miała charakter polimeryzacji żyjącej, a reakcję zakończono w wyniku dodania benzaldehydu.

Uzyskane materiały polimerowe zawierające 50 % mas. Nor-POSS wykazywały wyższą temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ), w porównaniu z  $T_g$  polinorbornenu i jej wartość zwiększała się ze wzrostem udziału POSS w łańcuchu polimerowym. Wyznaczona wartość  $T_g$  polinorbornenu wynosiła  $52,3\text{ }^\circ\text{C}$ , a kopolimeru z Nor-POSS zawierającego grupy cykloheksylowe lub cyklopentylowe, odpowiednio,  $81,0\text{ }^\circ\text{C}$  oraz  $69,0\text{ }^\circ\text{C}$ . Wprowadzenie Nor-POSS do polimeru nie wpływało w istotnym stopniu na temperaturę rozkładu badanych materiałów ( $T_{roz} \approx 400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Zdjęcia wykonane metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały w kopolimerze norbornenu z Nor-POSS obecność aglomeratów komonomerów POSS, w postaci cylindrycznych struktur różniących się

## LITERATURA

- [1] Hazer D.B., Hazer B., Dinçer N.: *Journal of Biomedicine and Biotechnology* **2011**, 2011, 1.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00381-012-1729-5>
- [2] Kalayci O.A., Cömert F.B., Hazer B. i in.: *Polymer Bulletin* **2010**, 65, 215. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-009-0196-y>
- [3] Gadodia G.A.: "Synthesis and Study of Hybrid Organic – Inorganic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (poss) Based Polymers", University of Massachusetts – Amherst 2009.
- [4] Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A. i in.: *Chemical Reviews* **1995**, 95, 1409. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00037a012>
- [5] Lu S.-Y., Hamerton I.: *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1661. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7)
- [6] Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F.: *Chemical Reviews* **2010**, 110, 2081. <http://dx.doi.org/10.1021/cr900201r>
- [7] Voronkov M.G., Vavrent'yev V.I.: *Topics in Current Chemistry* **1982**, 102, 199.  
[http://dx.doi.org/10.1007/3-540-11345-2\\_12](http://dx.doi.org/10.1007/3-540-11345-2_12)
- [8] Scott D.W.: *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68, 356. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01207a003>
- [9] Barry A.J., Daudt W.H., Domicone J.J. i in.: *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 4248.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja01621a025>
- [10] Harrison P.G.: *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, 542, 141. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-328X\(96\)06821-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-328X(96)06821-0)
- [11] Li G., Wang L., Ni H., Pittman C.U.: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, 11, 123.  
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1015287910502>
- [12] Zhang W., Müller A.H.E.: *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2013**, 38, 1121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.03.002>
- [13] Agaskar P.A.: *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 2707.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ic00013a002>
- [14] Agaskar P.A., Klemperer W.G.: *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 229, 355.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04266-X](http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693(94)04266-X)
- [15] Franco R., Kandalam A.K., Pandey R. i in.: *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 1709.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp0127622>
- [16] Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E.: *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 504. <http://dx.doi.org/10.1021/cm051821b>
- [17] Guo X., Wang W., Liu L.: *Polymer Bulletin* **2010**, 64, 15.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-009-0129-9>
- [18] Wada K., Yano K., Kondo T. i in.: *Catalysis Letters* **2006**, 112, 63. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-006-0165-0>
- [19] Zhang Z., Liang G., Ren P. i in.: *Polymer Composites* **2008**, 29, 77. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.20381>
- [20] Li G.Z., Wang L.C., Ni H.L. i in.: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, 11, 123.  
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1015287910502>
- [21] Tuteja A., Choi W., Ma L. i in.: *Science* **2007**, 318, 1618.  
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1148326>
- [22] Matějka L., Strachota A., Pleštil J. i in.: *Macromolecules* **2004**, 37, 9449. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1148326>
- [23] Bliznyuk V.N., Tereshchenko T.A., Gumenna M.A. i in.: *Polymer* **2008**, 49, 2298. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.044>
- [24] Constantopoulos K., Clarke D., Markovic E. i in.: *Polymer Preprints* **2004**, 45, 668.
- [25] *Pat. USA* 2004 030 084 (2004).
- [26] Seurer B., Coughlin E.B.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, 1198.  
<http://dx.doi.org/10.1002/macp.200800065>
- [27] Shockey E.G., Bolf A.G., Jones P.F. i in.: *Applied Organometallic Chemistry* **1999**, 13, 311. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199904\)13:4%3C311::AID-AOC847%3E3.0.CO;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199904)13:4%3C311::AID-AOC847%3E3.0.CO;2-1)
- [28] Tsuchida A., Bolln C., Sernetz F.G. i in.: *Macromolecules* **1997**, 30, 2818. <http://dx.doi.org/10.1021/ma960846g>
- [29] Zhang H., Jung M., Shin Y. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 111, 2697.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.29284>
- [30] Zheng L., Farris R.J., Coughlin E.B.: *Macromolecules* **2001**, 34, 8034. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0110094>
- [31] Hao J., Palmieri F., Stewart M.D. i in.: *Polymer Preprints* **2006**, 47, 1158.
- [32] Drazkowski D.B., Lee A., Haddad T.S. i in.: *Macromolecules* **2006**, 39, 1854.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma0518813>
- [33] Dare E.O.: *Turkish Journal of Chemistry* **2006**, 30, 585.
- [34] Haddad T.S., Lichtenhan J.D.: *Macromolecules* **1996**, 29, 7302. <http://dx.doi.org/10.1021/ma960609d>
- [35] Haddad T.S., Viers B.D., Phillips S.H.: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, 11, 155.  
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1015237627340>
- [36] Wu J., Haddad T.S., Kim G. i in.: *Macromolecules* **2007**, 40, 544. <http://dx.doi.org/10.1021/ma061886f>
- [37] Schiavo S.L., Mineo P., Cardiano P. i in.: *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4898. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.09.015>
- [38] Markovic E., Clarke S., Matisons J. i in.: *Macromolecules* **2008**, 41, 1685. <http://dx.doi.org/10.1021/ma702103z>
- [39] Severn J.R., Duchateau R., van Santen R.A. i in.: *Dalton Transactions* **2003**, 11, 2293.  
<http://dx.doi.org/10.1039/B300698K>
- [40] Mather P.T., Jeon H.G., Romo-Urbe A. i in.: *Macromolecules* **1999**, 32, 1194. <http://dx.doi.org/10.1021/ma981210n>
- [41] Waddon A.J., Zheng L., Farris R.J. i in.: *Nano Letters* **2002**, 2, 1149. <http://dx.doi.org/10.1021/nl020208d>
- [42] Zheng L., Farris R.J., Coughlin E.B.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 39, 2920.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.10175>
- [43] Zheng L., Hong S., Cardoen G. i in.: *Macromolecules* **2004**, 37, 8606. <http://dx.doi.org/10.1021/ma048557c>
- [44] Zheng L., Waddon A.J., Farris R.J. i in.: *Macromolecules* **2002**, 35, 2375. <http://dx.doi.org/10.1021/ma011855e>
- [45] Romo-Urbe A., Mather P.T., Haddad T.S. i in.: *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1998**, 36, 1857.  
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199808\)36:11%3C1857::AID-POLB7%3E3.3.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199808)36:11%3C1857::AID-POLB7%3E3.3.CO;2-7)

- [46] Amir N., Levina A., Silverstein M.S.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 4264. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.22168>
- [47] Zhang C., Guang S., Zhu X. i in.: *Journal of Physics and Chemistry* **2010**, 114, 22455. <http://dx.doi.org/10.1021/jp1080753>
- [48] Patel R.R., Mohanraj R., Pittman C.U.: *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2006**, 44, 234. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20691>
- [49] Zhang W.H., Fu B.X., Seo Y. i in.: *Macromolecules* **2002**, 35, 8029. <http://dx.doi.org/10.1021/ma020725i>
- [50] Mammeri F., Bonhomme C., Ribot F. i in.: *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 4163. <http://dx.doi.org/10.1021/cm900339h>
- [51] Wheeler P.A., Fu B.X., Lichtenhan J.D. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 2856. <http://dx.doi.org/10.1002/app.24645>
- [52] Escudé N.C., Chen E.Y.-X.: *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 5743. <http://dx.doi.org/10.1021/cm902599w>
- [53] Lin H.-M., Wu S.-Y., Huang P.-Y. i in.: *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, 1550. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200600363>
- [54] Cheng C.-C., Yen Y.-C., Chang F.-C.: *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, 927. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.201100167>
- [55] Matějka L., Janata M., Pleštil J. i in.: *Polymer* **2014**, 55, 126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.11.026>
- [56] Dutkiewicz M.: „Syntezy i nanotechnologie funkcjonalizowanych oktasilseskwioksanów”, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 2011.
- [57] Wu J., Mather P.T.: *Polymer Reviews (Philadelphia, PA, U. S.)* **2009**, 49, 25. <http://dx.doi.org/10.1080/15583720802656237>
- [58] Fillion T.M., Xu J., Prasad M.L.: *Biomaterials* **2011**, 32, 985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.10.012>
- [59] Tanaka K., Chujo Y.: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2013**, 86, 1231. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20130182>
- [60] Pu Y., Zhang L., Zheng H. i in.: *Macromolecular Bioscience* **2014**, 14, 289. <http://dx.doi.org/10.1002/mabi.201300270>
- [61] Ghanbari H., Cousins B.G., Seifalian A.M.: *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, 1032. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.201100126>
- [62] Lee J., Cho H.-J., Jung B.-J. i in.: *Macromolecules* **2004**, 37, 8523. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0497759>
- [63] Froehlich J.D., Young R., Nakamura T.: *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 4991. <http://dx.doi.org/10.1021/cm070726v>
- [64] Tanaka K., Inafuku K., Chudo Y.: *Chemical Communications* **2010**, 46, 4378. <http://dx.doi.org/10.1039/C0CC00266F>
- [65] Cho H.-J., Hwang D.-H., Lee J.-I. i in.: *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 3780. <http://dx.doi.org/10.1021/cm061011f>
- [66] Cheng C.-C., Yen Y.-C., Ko F.-H. i in.: *Chemistry of Materials* **2012**, 22, 731. <http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12929E>
- [67] Choi J., Lee K.M., Wycisk R. i in.: *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 157, B914. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3392294>
- [68] Decker B., Hartmann-Thompson C., Carver P.I. i in.: *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 942. <http://dx.doi.org/10.1021/cm901820s>
- [69] Zhang Y., Ye Z.: *Chemical Communications* **2008**, 10, 1178. <http://dx.doi.org/10.1039/B716900K>
- [70] Zhang Y., Ye Z.: *Macromolecules* **2008**, 41, 6331. <http://dx.doi.org/10.1021/ma800880e>
- [71] Monticelli O., Cavallo D., Bocchini S. i in.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, 4794. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.24926>
- [72] Frye C.L., Collins W.T.: *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92, 5586. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00722a009>
- [73] Sprung M.M., Guenther F.O.: *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 3990. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01620a013>
- [74] Sprung M.M., Guenther F.O.: *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 3996. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01620a014>
- [75] Brown J.F., Lester H.V.: *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, 4313. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00947a016>
- [76] Yan H.X., Jia Y., Feng Y.C. i in.: *Advanced Materials Research* **2014**, 849, 248. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.849.248>
- [77] Park D.S., Ha T.S., Lim H. i in.: *Advanced Materials Research* **2014**, 845, 204. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.845.204>
- [78] Markovic E., Constantopolous K., Matisons J.G.: “Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: From Early and Strategic Development through to Materials Application” w “Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes” tom 3, (red. Hartmann-Thompson C.), Springer BV, Dordrecht Heidelberg London New York 2011, pp. 1–46.
- [79] Cordes D.B., Lickiss P.D.: “Preparation and Characterization of Polyhedral Oligosilsesquioxanes” w “Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes” tom 3, (red. Hartmann-Thompson C.), Springer BV, Dordrecht Heidelberg London New York 2011, pp. 47–133.
- [80] Zenping Z., Gouzheng L., Tingli L.: *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, 2608. <http://dx.doi.org/10.1002/app.25304>
- [81] Laine R.M., Roll M.F.: *Macromolecules* **2011**, 44, 1073. <http://dx.doi.org/10.1021/ma102360t>
- [82] Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F.: *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 1741. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00187a028>
- [83] Marciniak B.: “Hydrosilylation of Alkenes and Their Derivatives” w “Hydrosilylation” (red. Marciniak B.), Springer Netherlands, 2009, str. 3–51.
- [84] Hendan B.J., Marsmann H.C.: *Applied Organometallic Chemistry* **1999**, 13, 287. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199904\)13:4<287::AID-AOC844>3.0.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199904)13:4<287::AID-AOC844>3.0.CO;2-P)
- [85] Liu Y., Yang X., Zhang W. i in.: *Polymer* **2006**, 47, 6814. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.050>
- [86] Dittmar U., Hendan B.J., Flörke U. i in.: *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 489, 185. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)05100-P](http://dx.doi.org/10.1016/0022-328X(94)05100-P)
- [87] Feher F.J., Soulivong D., Eklund A.G. i in.: *Chemical Communications* **1997**, 13, 1185. <http://dx.doi.org/10.1039/A701996C>

- [88] Itami Y., Marciniak B., Kubicki M.: *Chemistry: A European Journal* **2004**, 10, 1239.  
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.200305433>
- [89] Źak P., Marciniak B., Majchrzak M.: *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, 696, 887. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.10.021>
- [90] Feher F.J., Tajima T.L.: *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 2145.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja00084a065>
- [91] Abbenhuis H.C.L., Krijnen S., Santen van R.A.: *Chemical Communications* **1997**, 3, 331.  
<http://dx.doi.org/10.1039/a607935k>
- [92] Crocker M., Herold R.H.M., Orpen A.G. i in.: *Chemical Communications* **1997**, 24, 2411.  
<http://dx.doi.org/10.1039/a704969b>
- [93] Fujiwara M., Wessel H., Park H.-S. i in.: *Tetrahedron* **2002**, 58, 239. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)01144-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(01)01144-9)
- [94] Fujiwara M., Wessel H., Park H.-S. i in.: *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 4975. <http://dx.doi.org/10.1021/cm020424n>
- [95] Ritter U., Winkhofer N., Murugavel R. i in.: *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 8580.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja952986w>
- [96] Abbenhuis H.C.L., van Herwijnen H.W.G., van Santen R.A.: *Chemical Communications* **1996**, 24, 1941.  
<http://dx.doi.org/10.1039/cc9960001941>
- [97] Mehta A., Tembe G., Białek M. i in.: *Polymers for Advanced Technologies* **2013**, 24, 441.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.3100>
- [98] Ward A.J., Masters A.F., Maschmeyer T.: "Metallasilsesquioxanes: Molecular Analogues of Heterogeneous Catalysts" w "Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes" tom 3, (red. Hartmann-Thompson C.), Springer BV, Dordrecht Heidelberg London New York 2011, pp. 134–166.
- [99] Feher F.J., Budzichowski T.A.: *Polyhedron* **1995**, 14, 3239.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)85009-0](http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387(95)85009-0)
- [100] Carniato F., Boccaleri E., Marchese L. i in.: *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 4, 585.  
<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200600683>
- [101] Hanssen R.W.J.M., van Santen R.A., Abbenhuis H.C.L.: *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 4, 675.  
<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200300412>
- [102] Abbenhuis H.C.L.: *Chemistry: A European Journal* **2000**, 6, 25. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(20000103\)6:1%3C25::AID-CHEM25%3E3.3.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000103)6:1%3C25::AID-CHEM25%3E3.3.CO;2-P)
- [103] Feher F.J.: *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 3850. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00273a062>
- [104] Duchateau R., Abbenhuis H.C.L., van Santen R.A. i in.: *Organometallics* **1998**, 17, 5663.
- [105] Severn J.R., Duchateau R., van Santen R.A. i in.: *Dalton Transactions* **2003**, 11, 2293.  
<http://dx.doi.org/10.1039/b300698k>
- [106] Mehta A.M., Tembe G.E., Parikh P.A. i in.: *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis* **2011**, 104, 369.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11144-011-0356-6>
- [107] Duchateau R.: *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3525.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cr010386b>
- [108] Feher F., Blanski R.L.: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 22, 1614.  
<http://dx.doi.org/10.1039/c39900001614>
- [109] Feher F.J., Walzer J.F.: *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 1689.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ic00008a005>
- [110] Feher F.J., Walzer J.F., Blanski R.L.: *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 3618.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja00009a073>
- [111] Feher F.J., Blanski R.L.: *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 5886. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00040a076>
- [112] Mehta A., Tembe G., Parikh P. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 875.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.875>
- [113] Quadrelli E.A., Basset J.-M.: *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 707.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.031>
- [114] Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* **2008**, 53, 87.
- [115] Kickelbick G.: "Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications" (red. Kickelbick G.), Wiley-vch Weinheim 2007, str. 1–46.
- [116] Kuo S.-W., Chang F.-C.: *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2011**, 36, 1649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.002>
- [117] Ayandele E., Sarkar B., Alexandridis P.: *Nanomaterials* **2012**, 2, 445. <http://dx.doi.org/10.3390/nano2040445>
- [118] Wang F.K., Lu X., He C.: *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 2775. <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm02785e>
- [119] Kumar S., Butola B.S., Joshi M.: *Fibers and Polymers* **2013**, 14, 428. <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-013-0428-5>
- [120] Joshi M., Butola B.S., Simon G. i in.: *Macromolecules* **2006**, 39, 1839. <http://dx.doi.org/10.1021/ma051357w>
- [121] Brzozowski Z.K., Staszczak S., Hadam Ł. i in.: *Polimery* **2007**, 52, 29.
- [122] Liu L., Hu Y., Song L. i in.: *Journal of Materials Science* **2007**, 42, 4325. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0470-4>
- [123] Ye Y.-S., Yen Y.-C., Chen W.-Y. i in.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, 6296.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.22939>
- [124] Li L., Li X., Yang R.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 124, 3807. <http://dx.doi.org/10.1002/app.35443>
- [125] Roy S., Lee B.J., Kakish Z.M. i in.: *Macromolecules* **2012**, 45, 2420. <http://dx.doi.org/10.1021/ma202783p>
- [126] Fina A., Tabuani D., Frache A. i in.: *Polymer* **2005**, 46, 7855.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.121>
- [127] Tang Y., Lewin M.: *Polymers for Advanced Technologies* **2009**, 20, 1. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.1229>
- [128] Misra R., Fu B.X., Morgan S.E.: *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2007**, 45, 2441.  
<http://dx.doi.org/10.1002/polb.21261>
- [129] Hato M.J., Ray S.S., Luyt A.S.: *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, 293, 752.  
<http://dx.doi.org/10.1002/mame.200800146>
- [130] Pracella D.C.M., Fina A., Tabuani D. i in.: *Macromolecular Symposia* **2006**, 234, 59. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200650209>
- [131] Markovic E., Nguyen K., Clarke S. i in.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, 5038.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.26934>

- [132] Pyun J., Matyjaszewski K.: *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3436. <http://dx.doi.org/10.1021/cm011065j>
- [133] Leu C.-M., Chang Y.-T., Wei K.-H.: *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3721. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0208408>
- [134] Lee A., Lichtenhan J.D.: *Macromolecules* **1998**, 31, 4970. <http://dx.doi.org/10.1021/ma9800764>
- [135] Lichtenhan J.D., Otonari Y.A., Carr M.J.: *Macromolecules* **1995**, 28, 8435. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00128a067>
- [136] Xu H., Kuo S.-W., Lee J.-S. i in.: *Macromolecules* **2002**, 35, 8788. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0202843>
- [137] Leu C.-M., Reddy G.M., Wei K.-H. i in.: *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 2261. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0208408>
- [138] Leu C.-M., Chang Y.-T., Wei K.-H.: *Macromolecules* **2003**, 36, 9122. <http://dx.doi.org/10.1021/ma034743r>
- [139] Ohno K., Sugiyama S., Koh K. i in.: *Macromolecules* **2004**, 37, 8517. <http://dx.doi.org/10.1021/ma048877w>
- [140] Huang C.-F., Kuo S.-W., Lin F.-J. i in.: *Macromolecules* **2006**, 39, 300. <http://dx.doi.org/10.1021/ma051923n>
- [141] Liu L., Wang W.P.: *Polymer Bulletin* **2009**, 62, 315. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-008-0020-0>
- [142] Smrčka O., Jancar S.: *Chemical Papers* **2008**, 62, 504. <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-008-0054-7>
- [143] Fei M., Jin B.K., Wang W.P. i in.: *Journal of Polymer Research* **2010**, 17, 19. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-009-9285-8>
- [144] Ma L., Geng H.P., Song J.X. i in.: *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115, 10 586. <http://dx.doi.org/10.1021/jp203782g>
- [145] Du F.F., Tian J., Wang H. i in.: *Macromolecules* **2012**, 45, 3086. <http://dx.doi.org/10.1021/ma300100s>
- [146] Lee W., Ni S.L., Deng J.J. i in.: *Macromolecules* **2007**, 40, 682. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0618171>
- [147] Zhang L., Lu D., Tao K. i in.: *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 1015. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200900042>
- [148] Zhang X., Tay S.W., Liu Z. i in.: *Journal of Membrane Science* **2009**, 329, 228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.050>
- [149] Constable G.S., Lesser A.J., Coughlin E.B.: *Macromolecules* **2004**, 37, 1276. <http://dx.doi.org/10.1021/ma034989w>
- [150] Xu W., Chung C., Kwon Y.: *Polymer* **2007**, 48, 6286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.014>
- [151] Zheng L., Kasi R.M., Farris R.J. i in.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, 885. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.10175>
- [152] Zhang W., Fu B.X., Seo Y. i in.: *Macromolecules* **2002**, 35, 8029. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0207881>
- [153] Gnanasekaran D., Madhavan K., Reddy B.S.R.: *Journal of Scientific and Industrial Research* **2009**, 68, 437.
- [154] Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B. i in.: *Advances in Polymer Science* **2006**, 201, 225. [http://dx.doi.org/10.1007/12\\_077](http://dx.doi.org/10.1007/12_077)
- [155] Madbouly S.A., Otaigbe J.U.: *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 1283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.08.002>
- [156] Phillips S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J.: *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2004**, 8, 21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2004.03.002>
- [157] Tanaka K., Chujo Y.: *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 1733. <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm14231c>
- [158] Ge Z., Wang D., Zhou Y. i in.: *Macromolecules* **2009**, 42, 2903. <http://dx.doi.org/10.1021/ma802585k>
- [159] Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B.: *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 2004. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5)
- [160] Wang L., Zhang C., Zheng S.: *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 19 344. <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm13596a>
- [161] Wei K., Wang L., Zheng S.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, 4221. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.26836>
- [162] Zhang W., Wang S., Kong J.: *Reactive and Functional Polymers* **2012**, 72, 580. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.001>
- [163] Yang D., Gao D., Chi Z. i in.: *Reactive and Functional Polymers* **2011**, 71, 1096. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.08.009>
- [164] Yang S., Pan A., He L.: *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 425, 5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.027>
- [165] Pyun J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* **2000**, 33, 217. <http://dx.doi.org/10.1021/ma9910787>
- [166] Pyun J., Matyjaszewski K., Wu J. i in.: *Polymer* **2003**, 44, 2739. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00027-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00027-2)
- [167] Tan B.H., Hussain H., He C.B.: *Macromolecules* **2011**, 44, 622. <http://dx.doi.org/10.1021/ma102510u>
- [168] Hussain H., Tan B.H., Seah G.L. i in.: *Langmuir* **2010**, 26, 11 763. <http://dx.doi.org/10.1021/la101686q>
- [169] Zheng Y.C., Wang L., Yu R.T. i in.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, 213, 458. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201100506>
- [170] Lu C.H., Wang J.H., Chang F.C. i in.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, 211, 1339. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201000051>
- [171] Zhang W.A., Wang S.H., Li X.H. i in.: *European Polymer Journal* **2012**, 48, 720. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.01.019>
- [172] Ni C.H., Zhu G.J., Zhu C.P. i in.: *Colloid and Polymer Science* **2010**, 288, 1193. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-010-2250-6>
- [173] Ni C.H., Wu G., Zhu C.P. i in.: *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 13 471. <http://dx.doi.org/10.1021/jp103260h>
- [174] Yuan W., Shen T., Liu X. i in.: *Materials Letters* **2013**, 111, 9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.062>
- [175] Xu H., Yang B., Wang J. i in.: *Macromolecules* **2005**, 38, 10 455. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0516687>
- [176] Lewicki J.P., Pielichowski K., Jancia M. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 104, 50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.025>
- [177] Jeon H.G., Mather P.T., Haddad T.S.: *Polymer International* **2000**, 49, 453. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(200005\)49:5<453::AID-PI332>3.3.CO;2-8](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(200005)49:5<453::AID-PI332>3.3.CO;2-8)