

POLI(SILSESKWIOKSANY) O BUDOWIE DRABINKOWEJ. FUNKCJONALIZACJA I ZASTOSOWANIE

FUNCTIONALIZATION AND APPLICATION OF LADDER-LIKE POLYSILSESQUOXANES

Kamila Majewska-Smolarek

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Henryka Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
e-mail: kamila.majewska-smolarek@cbmm.lodz.pl*

Abstrakt

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Metody syntezy LPSS

1.1. Hydrolityczna polikondensacja trójfunkcyjnych silanów

1.2. Synteza i polimeryzacja kondensacyjna cyklicznych tetrasiloksanotetraoli

1.3. Stopniowa synteza liniowych oligosilsekwioksanów o stereoregularnych strukturach

1.4. Otrzymywanie LPSS z wykorzystaniem supramolekularnej samoorganizacji monomerów lub prekursorów łańcucha głównego

1.5. Poli(silsekwioksany) z jonowymi grupami funkcyjnymi

2. Właściwości i zastosowania liniowych poli(silsekwioksanów)

2.1. Powłoki i cienkie filmy

2.1.1. Uporządkowane monowarstwy LPSS

2.2. Składniki hybrydowych kompozytów polimerowych

2.3. Materiały stosowane w optoelektronice

2.1. Powłoki i cienkie filmy

2.4. Polimery wrażliwe na bodźce

2.5. Polielektrolity

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Kamila Majewska-Smolarek ukończyła studia na Politechnice Łódzkiej na Wydziale Chemicznym, specjalizacja: Technologia Chemiczna Organiczna. Obecnie pracuje w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi w zespole prof. dr hab. Anny Kowalewskiej w Dziale Nanomateriałów Polimerowych.



<https://orcid.org/0000-0003-4958-8987>

ABSTRACT

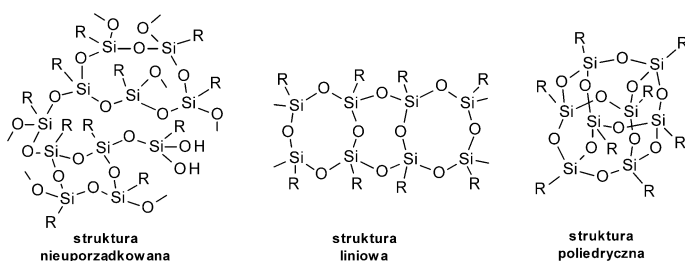
Linear poly(silsesquioxanes) (LPSS) of ladder-like chains are the least studied and understood group of macromolecular organosilicon compounds. However, the development of new analytical techniques has made it possible to design efficient synthetic methods to obtain polymers with a regular structure of the main inorganic component. As a result, a wide range of LPSS with different molecular weights and diverse organic functional groups have been obtained. The first part of this summary reviews the various methods of LPSS synthesis, along with a discussion of the basic factors controlling the structure of the siloxane chain. The valuable physical and chemical properties of linear poly(silsesquioxane) polymers resulting from the presence of a double siloxane chain make these polymers unique. Applications of LPSS in advanced materials engineering are presented and discussed.

Keywords: polysilsesquioxanes , LPSS, ladder-like polysilsesquioxanes

Słowa kluczowe: Poli(silseskwioksany), LPSS, Silseskwioksany drabinkowe

WPROWADZENIE

Silseskwioxany stanowią dużą i zróżnicowaną strukturalnie grupę związków chemicznych. Należą do niej zarówno oligomeryczne, poliedryczne silseskwioxany (ang. polyhedral silsesquioxanes, POSS), żywice poli(silseskwioxanowe) o rozgałęzionej strukturze, jak też poli(silseskwioxany) o regularnej, liniowej budowie podwójnego łańcucha głównego (ang. linear polysilsesquioxanes, LPSS) (**Rysunek 1**). W przeglądzie tym omówione zostały metody syntezy oraz właściwości LPSS, które są najmniej poznaną grupą makrocząsteczkowych związków krzemoorganicznych o łańcuchach zbudowanych z wiązań siloksanowych. Przedstawione zostały także różne aspekty aplikacyjne LPSS.



Rysunek 1. Przykłady silseskwioxanów o różnych strukturach przestrzennych
Figure 1. Examples of silsesquioxanes with different spatial structures

Liniowe polisilseskwioxany budzą rosnące zainteresowanie jako zaawansowane hybrydowe materiały nieorganiczno-organiczne. Pierwsze wzmianki o polimerach tego rodzaju pojawiły się już w latach 60-tych XX w. [1]. Jednak dopiero w ostatnim czasie stały się one przedmiotem rosnącego zainteresowania. Liczne badania i analizy poświęcone LPSS pomogły w opracowaniu bardziej efektywnych metod ich syntezy, jak również określeniu nowych obszarów zastosowań tych polimerów. Poszukiwano zarówno dróg otrzymywania LPSS pozwalających na lepszą kontrolę procesu i uzyskiwanie makrocząsteczek o zdefiniowanej budowie łańcucha głównego, jak również prostszych procedur gdzie priorytetem było uzyskanie lepszej wydajności materiałów polimerowych o liniowej strukturze. Dzięki obecności podstawników organicznych w LPSS i ich odpowiedniej modyfikacji, można otrzymać nowe hybrydowe pochodne o uporządkowanej strukturze, które mają wyjątkowe właściwości fizykochemiczne. Obecność podwójnego łańcucha siloksanowego zapewnia im większą odporność termiczną, chemiczną i mechaniczną w porównaniu do liniowych polisiloksanów [2,3], co jest bardzo ważne w przypadku zastosowań w zaawansowanych technologiach.

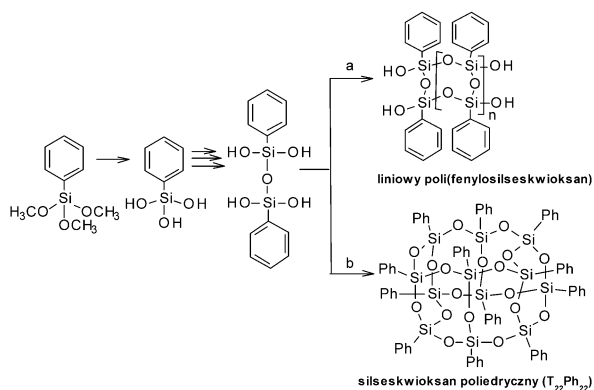
1. METODY SYNTEZY LPSS

Prekursorami zarówno poliedrycznych silseskwioksanów, jak i żywic silseskwioksanowych są najczęściej trójfunkcyjne organosilany RSiX_3 ($X = \text{Cl}, \text{OR}'$, OR' lub OAc), gdzie R może być podstawnikiem organicznym lub atomem wodoru [4,5]. Ze względu na największą reaktywność i dostępność najczęściej stosowane są trichloro- lub trialkoksylilany. Morfologia powstających makrocząsteczek uzależniona jest od wielu czynników, między innymi od stężenia początkowego monomeru, ilości wody, pH układu reakcyjnego, stężenia i rodzaju katalizatora, temperatury, rodzaju grup funkcyjnych na atomie krzemu oraz właściwości zastosowanego rozpuszczalnika [3,4,6,7]. Ilość zmiennych parametrów hydrolitycznej kondensacji znacznie komplikuje kontrolę struktury powstających makrocząsteczek. Uzyskanie liniowych poli(silseskwioksanów) na drodze hydrolitycznej kondensacji trójfunkcyjnych monomerów tego typu jest zwykle obarczone wieloma trudnościami. Rezultatem tego może być powstawanie rozgałęzień łańcucha, jak również przypadkowe sieciowanie. Dlatego tak ważne jest dobranie odpowiedniej metody syntezy, która pozwoliłaby na uzyskanie jak najbardziej regularnej budowy układu połączeń siloksanowych tworzących struktury LPSS. W kolejnych rozdziałach przedstawiono przegląd najważniejszych metod syntezy liniowych poli(silseskwioksanów).

1.1. HYDROLITYCZNA POLIKONDENSACJA TRÓJFUNKCYJNYCH SILANÓW

Pierwsze doniesienia o powstaniu liniowych poli(silseskwioksanów) pochodzą z 1960 roku, kiedy to Brown i współpracownicy opublikowali wyniki swych prac dotyczących polikondensacji hydrolizatu fenylotrichlorosilanu, katalizowanej zasadą potasową [1]. Wyniki te w 1971 roku zostały jednak skrytykowane przez Frye i Klosowskiego, którzy sugerowali powstawanie w tych warunkach układów mniej lub bardziej losowo połączonych oligosilseskwioksanów policyklicznych [8]. Obecne techniki analityczne stosowane do badań struktur związków chemicznych, tj. rentgenografia strukturalna, spektroskopia rezonansu magnetycznego (NMR) jąder ^1H , ^{29}Si oraz ^{13}C , spektroskopia w podczerwieni (FTIR), jak również spektroskopia mas MALDI TOF, pozwoliły poznać mechanizmy powstawania tych skomplikowanych struktur. Badania te wykazały, że silanotriol powstający w pierwszym etapie reakcji może następnie kondensować z wytworzeniem liniowych oligomerów takich jak disiloksano-1,1,3,3-tetrol i trisiloksano-1,1,3,5,5,-pentaol [9]. Powstawanie takich oligomerów nie zawsze prowadzi do otrzymania produktów liniowych. Przykładowo, kondensacja 1,1,3,3-tetrafenylodisiloksano-1,3-diolu z 1,3-

diizopropylodisiloksano-1,1,3,3-tetrole w obecności środka odwadniającego dicykloheksylokarboimidu (DCC) prowadziła do powstania bicyklicznego oligosilsekwioksanu (wydajność 17%) [10]. Opracowano metodę otrzymywania makrocząsteczek poli(fenyl-silsekwioksanów) o budowie zbliżonej do liniowej przeprowadzając reakcję hydrolizy i kondensacji fenylotrialkoksylanów w obecności węgla potasu, prowadzonej w polarnych rozpuszczalnikach [11,12]. Stwierdzono, że produktami pośrednimi w tej reakcji są odpowiednie 1,3-difenylo-disiloksano-1,1,3,3-tetrole (**Rysunek 2**). W zależności od stężenia monomeru, otrzymano silsekwioksany o strukturze poliedrycznej lub zbliżonej do liniowej.



Rysunek 2. Schemat otrzymywania silsekwioksanów o strukturze liniowej (a - dla $[\text{silan}]_0 \geq 4,5 \text{ mol/L}$) i poliedrycznej (b - dla $[\text{silan}]_0 < 4,5 \text{ mol/L}$) na drodze reakcji kondensacji w obecności K_2CO_3 w $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ [11]

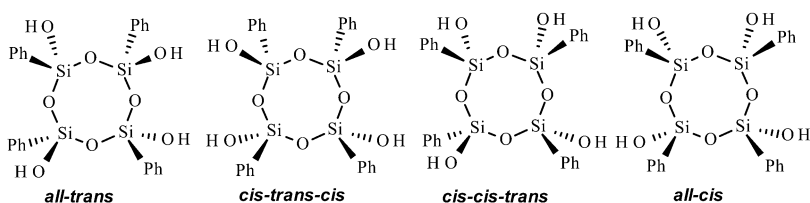
Figure 2. Synthesis of silsesquioxanes with linear (a - for $[\text{silane}]_0 \geq 4.5 \text{ mol/L}$) and polyhedral (b - for $[\text{silane}]_0 < 4.5 \text{ mol/L}$) structures by condensation reaction in the presence of K_2CO_3 in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ [11]

Co ciekawe, reakcje prowadzone z użyciem jako monomeru metakrylanu 3-(trimetoksy-sililo)propylu prowadziły do uzyskania drabinkowych LPSS w warunkach zasadowych, podczas gdy w obecności kwasu chlorowodorowego powstawały struktury poliedryczne [12]. Na przebieg reakcji kondensacji w obecności K_2CO_3 wpływa również temperatura. Jej podwyższenie przyspiesza reakcje hydrolizy i kondensacji, co może prowadzić do zwiększenia masy cząsteczkowej produktu [13]. Większa szybkość kondensacji sprzyja jednak powstawaniu niepożądanych, nierozpuszczalnych produktów rozgałęzionych. Metodę kondensacji trialkoksylanów w obecności K_2CO_3 zastosowano do otrzymania poli(silsekwioksanów) z różnymi grupami funkcyjnymi w łańcuchach bocznych, między innymi z grupą fenylołą [12], 3-metakrylo propylową [13], 3-merkaptopropylową [14], p-chlorometylofenylową i 3-chloropropylową oraz ich

azydo-pochodnymi [15] jak również kopolimerów, na przykład poli(fenylo-kometakrylosilsekwioksanów) [16-20].

1.2. SYNTEZA I POLIMERYZACJA KONDENSACYJNA CYKLICZNYCH TETRASILOKSANOTETRAOLI

Cykliczne silanole zbudowane z atomów krzemu i tlenu tworzących jednostki silsekwioksanowe typu T, mogą być zastosowane jako dobrze zdefiniowane bloki budulcowe w syntezie materiałów hybrydowych zaliczanych do grupy silsekwioksanów [21]. Wyniki uzyskane za pomocą modelowania molekularnego metodą Monte Carlo sugerowały, że dwie najbardziej uprzywilejowane formy silsekwioksanów, które mogą powstawać w wyniku kondensacji cyklicznych prekursorów, to oligosilsekwioksany poliedryczne oraz liniowe poli(silsekwioksany) [22]. W pierwszym etapie hydrolizy organotrichlorosilanów powstają organosilanotriole i dimeryczne disiloksano-1,1,3,3-tetrole (dimery), które przekształcają się w trimery i tetramery, a następnie cykliczne makrocząsteczki o większych rozmiarach. Duża zawada przestrzenna organicznych grup funkcyjnych w podstawnikach bocznych zwiększa stabilność silanotrioli i disiloksanów [23]. Na przykład, fenylosilanetriol powstający w czasie reakcji hydrolizy PhSiCl_3 kondensuje z wytworzeniem liniowych siloksanów, które po osiągnięciu długości trzech powtarzalnych jednostek (merów) mogą ulegać odwracalnym reakcjom cyklizacji [24]. Początkowo powstające cyklotrisiloksanotriole są produktami kinetycznymi natomiast cyklotetrasiloksanotetrole są produktami termodynamicznymi. Obydwa produkty są mieszaniną stereoisomerów, powstających w różnych ilościach w zależności od warunków reakcji [24]. PhSi(OH)_3 uzyskany w wyniku hydrolizy PhSiCl_3 w roztworze acetonu, ulegał polikondensacji z utworzeniem *all-cis*-cyklotetrasiloksanetriolu $[\text{PhSi(OH)O}]_4$ [25,26] oraz epimerycznych tetracyklooktasiloksanedioli i makrocząsteczek policyklicznych [26]. Analogiczne wyniki uzyskano w trakcie badań nad hydrolizą $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$ prowadzoną w rozcieńczonym wodnym roztworze acetonu [27]. Przebieg hydrolizy MeSi(OMe)_3 , której towarzyszyło stopniowe powstawanie liniowych i cyklicznych oligomerów przedstawili Sprung i Guenther [28]. Hydroliza fenylotrialkoksysilanów w obecności NaOH prowadzi do wytworzenia głównie izomeru *all-cis* $[\text{PhSi(OH)O}]_4$, który w obecności kwasu chlorowodorowego ulega przekształceniu do mieszaniny stereoisomerów *all-cis*, *all-trans*, *cis-trans-cis* i *cis-cis-trans* (**Rysunek 3**) [29].



Rysunek 3. Struktury stereoisomerów sfunkcjonalizowanych cyklotetrasiloksanotetraoli
 Figure 3. Structure of stereoisomers of functionalized cyclotetrasiloxanetetraols

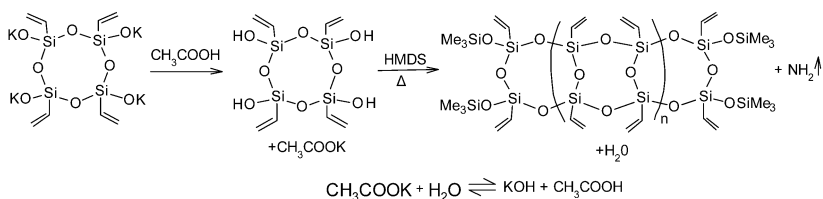
Podobnie, izomer *all-cis* $[\text{iBuSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ izomeryzował w obecności HCl z wytworzeniem mieszaniny czterech stereoizomerów [30].

Inną metodę wydajnej syntezy cyklicznych tetrasiloksanotetraoli, prowadzącą do otrzymania poszczególnych stereoizomerów 1,3,5,7-tetrahydroksi-1,3,5,7-tetraizopropylcyklotetrasiloksanu, $[\text{iPrSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ (*all-trans*, *cis-cis-trans*, *cis-trans-cis* i *all-cis*) zaproponowali Unno i in. [31]. Izomery te zostały uzyskane z izomerycznie czystych 1,3,5,7-tetraarylo-1,3,5,7-tetraizopropylcyklotetrasiloksanów, które przygotowano z odpowiednich dichlorosilanów i PrArSiCl_2 ($\text{Ar} = \text{Ph}$, *p*-tolyl). Po rozdzieleniu mieszaniny cyklicznych izomerów metodą HPLC, dokonano ich stereospecyficznego dearylowania za pomocą HCl i AlCl_3 , a następnie hydrolizy 1,3,5,7-tetrachloro-1,3,5,7-tetraizopropylcyklotetrasiloksanów uzyskanych w etapie pośrednim.

W syntezach z udziałem cyklicznych tetrasiloksanotetraoli skupiono się na opracowaniu warunków reakcji, w których głównym procesem byłaby polikondensacja monomerów prowadząca do otrzymania liniowych poli(silsekwioxanów). Zastosowanie prekursorów o strukturze cyklicznej pozwala na zwiększenie wydajności powstawania liniowych oligosilsekwioxanów, konieczne jest jednak stosowanie wyizolowanych izomerów. Oligo(metylosilsekwioxany) o strukturze liniowej zostały otrzymane w wyniku polikondensacji sfunkcjonalizowanych cyklotetra(metylosiloksanoli) $[\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ (w obecności *N,N*-dietylohydroksyloaminy) i $[\text{MeSi}(\text{X})\text{O}]_4$ ($\text{X} = \text{OEt}$, NCO) (na drodze hydrolitycznej polikondensacji) [32]. Cyklotetra(metylosiloksanol) $[\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ (mieszanina stereoizomerów) został zsyntetyzowany poprzez hydrolizę $[\text{MeSi}(\text{H})\text{O}]_4$ w obecności Pd/C [33]. Izomer *cis-trans-cis* został następnie wyizolowany na drodze krystalizacji i poddany polikondensacji katalizowanej K_2CO_3 , z utworzeniem makrocząsteczkowego LPSS.

Innym podejściem do syntezy LPSS jest polikondensacja cyklicznych tetrasiloksanoli otrzymywanych *in situ* z prekursorów cyklotetrasiloksanolowych. Cykliczne tetrasiloksanolany o strukturze *all-cis*, które są stabilizowane poprzez oddziaływania z jonami metali, powstają w reakcji hydrolitycznej kondensacji trialkoksylianów, katalizowanej wodorotlenkami metali alkalicznych [34]. Budowę

końcowego produktu określać może wiele czynników, między innymi ilość wody w mieszaninie reakcyjnej, właściwości zastosowanego rozpuszczalnika, rodzaj grup funkcyjnych na atomie krzemu oraz temperatura [35]. Te hybrydowe pochodne mogą być następnie przekształcane w sfunkcjonalizowane małowcząsteczkowe produkty, np. w reakcjach z trójpodstawionymi chlorosilanami [36]. Wykorzystując możliwość uzyskania cyklicznych organotetrasiloksanosilanolanów, w tym 2,4,6,8-tetrawinylo(cyklotetrasiloksanolanu) potasu, opracowano nową efektywną metodę syntezy liniowych poli(winylosilsekwioksanów) o regularnej budowie łańcucha głównego (**Rysunek 4**) [37]. Obecność grup winylowych pozwala na dalszą funkcjonalizację makrocząsteczek LPSS-Vi na przykład, na drodze hydrosililowania, metatezy oraz addycji eno-tiolowej.



Rysunek 4. Synteza i polikondensacja $[\text{ViSi}(\text{OH})\text{O}]_4$

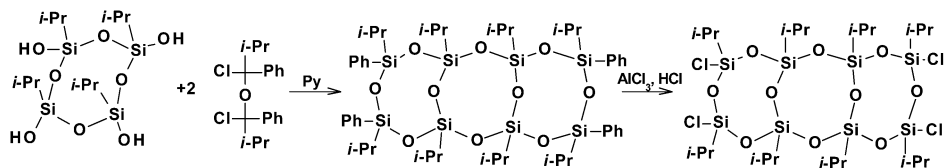
Figure 4. Synthesis and polycondensation of $[\text{ViSi}(\text{OH})\text{O}]_4$

Cyklotetrasiloksanolan potasu o strukturze *all-cis* przekształcano w cykliczny tetrasiloksanol poprzez wymianę K^+/H^+ z wykorzystaniem stężonego kwasu octowego. Reakcja ta nie jest jednak stereoselektywna i usunięcie kationów potasu pozwala tylko na uzyskanie mieszaniny izomerycznych produktów. Następnie przeprowadzono polikondensację cyklicznych tetrolu w obecności heksametylodisilazanu (HMDS), jako czynnika sililującego część reaktywnych grup SiOH. Zablokowanie końców łańcucha grupami trimetylosililowymi pozwoliło na otrzymanie stabilnych produktów. Ta droga syntetyczna nie może być jednak stosowana jako uniwersalna metoda otrzymywania sfunkcjonalizowanych LPSS. Wyniki uzyskane w przypadku innych tetrasiloksanolanów sugerują, że bardzo duży wpływ na wynik reakcji mają zarówno czynniki stereoelektronowe jak również reaktywność grup funkcyjnych w zastosowanych warunkach reakcji. Na przykład, produkty otrzymane w wyniku polikondensacji $[\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}]_4$, uzyskanego *in situ* z 2,4,6,8-tetrafenylocyklotetrasiloksanolanu sodu, były mieszaniną oligomerów o różnej budowie przestrzennej [38]. Stwierdzono, że istotny wpływ na przebieg reakcji kondensacji ma tu zawada przestrzenna grup fenylowych. 2,4,6,8-tetra(3-merkaptopropylcyklosiloksanolan) potasu o strukturze *all-cis* został uzyskany z dobrą wydajnością [39], jednak w reakcji z kwasem nie uzyskano liniowych polisilsekwioksanów, a jedynie produkty o silnie rozgałęzionej budowie.

Co ciekawe, analiza oligomerów LPSS-Vi metodą spektrometrii mas MALDI-TOF wykazała, że ich struktura nie jest jedynie wynikiem polikondensacji $[\text{ViSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ [37]. Oprócz oczekiwanego szeregu homologicznego $[\text{ViSi}(\text{O}_{3/2})]_{4n}$, odnaleziono również sygnały sugerujące obecność znacznej ilości oligomerów $[\text{ViSi}(\text{O}_{3/2})]_{4n+1}$. Świadczy to o rozrywaniu wiązań siloksanowych w czasie reakcji z wytworzeniem disiloksanów $[\text{ViSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$. Podobne obserwacje doprowadziły wcześniej do zaproponowania zmodyfikowanego mechanizmu tworzenia silseskwioksanów, zgodnie z którym obecność w mieszaninie reakcyjnej związków o charakterze zasadowym prowadzi do rozrywania wiązań siloksanowych Si-O-Si i otwarcia pierścienia siloksanowego [40]. Rozrywaniem wiązań siloksanowych i tworzeniem $[\text{MeSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$ wyjaśniono również izomeryzację $[\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ uzyskiwanego na drodze neutralizacji tetrametylocyklotetrasilanolanu potasu [41]. Sól potasowa o strukturze *all-cis* została przekształcona w reakcji z CH_3COOH w mieszaninę stereoizomerów *all-cis* i *cis-trans-cis* $[\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}]_4$.

1.3. STOPNIOWA SYNTEZA LINIOWYCH OLIGOSILSESKWIOKSANÓW O STEREOREGULARNYCH STRUKTURACH

Pierwszy stereoregularny, liniowy, *syn*-tricykliczny oligosilseskwioksan $\text{Me}_8\text{Ph}_4\text{Si}_8\text{O}_{10}$ został opisany w 1965 roku przez Browna [26]. Jego struktura została zbadana rentgenograficznie przez rosyjskich badaczy [42], którzy wyodrębnili także izomer *anti* [43]. Ważną metodę syntetyczną, pozwalającą na uzyskanie liniowych makrocząsteczek silseskwioksanowych o regularnej budowie łańcucha, opracowała grupa Unno [44]. Polega ona na stopniowym wydłużaniu nieorganicznego szkieletu LPSS poprzez zastosowanie naprzemiennie dearylochlorowania fenylo- i podstawnionych prekursorów, a następnie hydrolizy wytworzonych w ten sposób grup chlorowych. Łańcuchy makrocząsteczek o budowie drabinkowej zsyntetyzowano poprzez katalizowaną pirydyną kondensację cyklicznych tetrasilanoli $[\text{iPrSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ oraz dwóch cząsteczek 1,3-dichloro-1,3-difenylo-1,3-diizopropylodisiloksanu z wytworzeniem tricyklicznego oligomeru [45]. Wymiana podstawników arylowych na grupy chlorowe w reakcji z HCl/AlCl_3 pozwala na otrzymanie tetrachloropodstawionych łańcuchów, które po przekształceniu w odpowiednie silanole mogły być dalej rozbudowywane (**Rysunek 5**). Reakcje te przebiegają z zachowaniem pierwotnej konfiguracji na atomach krzemu w cyklotetrasiloksanach. Zastosowanie pojedynczych wyizolowanych izomerów jako substratów w reakcji pozwala na kontrolę stereochemiczną tworzących się struktur.



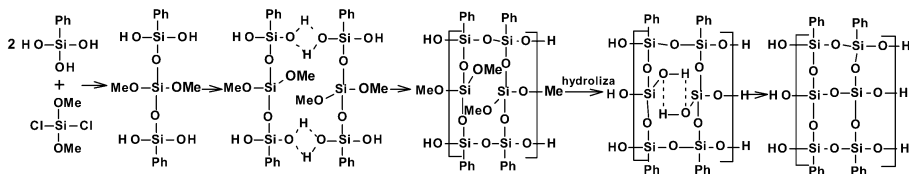
Rysunek 5. Stopniowa synteza stereoregularnych LPSS (Py-pirydyna).

Figure 5. Stepwise synthesis of stereoregular LPSS (Py-pyridine).

W przypadku kondensacji 1,3-dichloro-1,3-difenylo-1,3-diizopropylodisiloksanu i 1,3-diizopropylodisiloksanu-1,1,3,3-tetrolu w obecności pirydyny powstały makrocząsteczki składające się z połączonych ze sobą siloksanów pierścieniowych. W zależności od stechiometrii reakcji była to mieszanina izomerów bicyklicznego difenylo-disilanolu [44] lub tricyklicznej tetrafenyl-pochodnej [45]. Kontrola stereochemiczna powstających produktów wymaga użycia izomerycznie czystych prekursorów. W wyniku kondensacji $\text{Cl}(\text{iPr})\text{PhSiOSiPh}(\text{iPr})\text{Cl}$ i wyizolowanego izomeru *all-cis* $[\text{iPrSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ uzyskano mieszaninę pięciu stereoisomerów o strukturze *syn*-tricyklicznej, różniących się jednak rozmieszczeniem przestrzennym grup fenyłowych przy krańcowych atomach krzemu [45]. Z izomeru *cis-trans-cis* tetracyklosiloksanu $[\text{MeSi}(\text{OCN})\text{O}]_4$ uzyskano, w zależności od zastosowanych warunków reakcji, tricykliczny produkt o strukturze *syn*- lub mieszaninę izomerów *anti*- i *syn*- [46, 47]. Metodą stopniowego budowania łańcucha polisilsekwioksanowego można uzyskać pentacykliczne oligomery, jednak selektywność reakcji i wydajność zmniejsza się z powodu rosnącej liczby możliwych izomerycznych struktur. Rozwiązaniem jest zastosowanie kondensacji *in situ* chloropochodnych cyklosiloksanów i diastereomerycznie czystych dichlorodisiloksanodioli. Użycie izomerów (*R,S*) dioli pozwoliło na wytworzenie tricyklicznych, pentacyklicznych i heptacyklicznych oligomerów z grupami fenyłowymi na końcach łańcucha w pozycji *cis* [48]. Dziewięćcykliczne LPSS otrzymano kondensując odpowiedni tricykliczny tetrachloro-oligomer z bicyklicznym symetrycznym difenylo-disilanolem w proporcji molowej 1:2 [49]. Liniowe oligosilsekwioksany o regularnej budowie łańcucha, w tym po raz pierwszy pentacykliczny oligosilsekwioksan o strukturze *all-anti*, zostały także otrzymane na drodze utleniania „drabinkowych” polisilanów za pomocą kwasu m-chlorobenzoesowego (m-CPBA) [50]. Reakcja ta przebiega z zachowaniem konfiguracji łańcuchów prekursorów polisilanowych.

1.4. OTRZYMYWANIE LPSS Z WYKORZYSTANIEM SUPRAMOLEKULARNEJ SAMOORGANIZACJI MONOMERÓW LUB PREKURSORÓW ŁAŃCUCHA GŁÓWNEGO

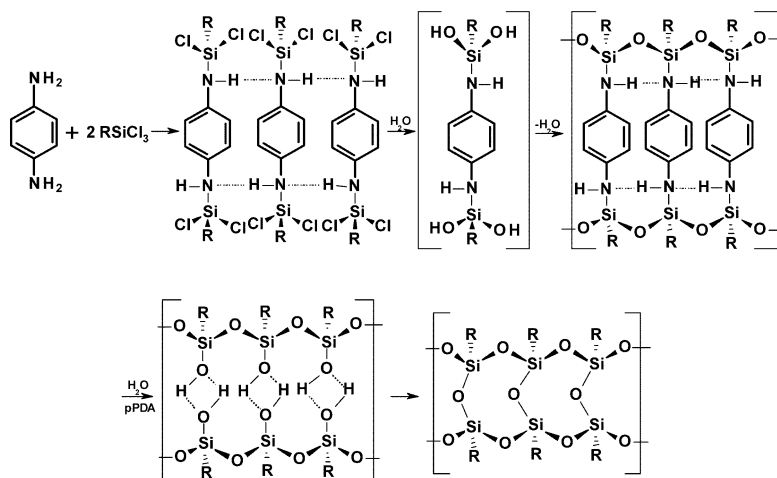
Podejmowane próby wymuszonej organizacji monomerów w celu uzyskania liniowych oligo(silsekwioxanów) poprzez kondensację silanoli na granicy faz nie przyniosły całkowitego sukcesu [51]. Relatywnie mała szybkość reakcji kondensacji niehydrolytycznej pozwala na większą kontrolę przebiegu syntezy makrocząsteczkowych produktów, jednak poli(silsekwioxany) z grupami metylowymi, winylowymi i oktadecylowymi otrzymane z chlorosilanowych prekursorów miały formę usieciowanych żywic [52]. Korzystniejsze rezultaty przyniosło porządkowanie monomerów w układach reakcyjnych na drodze słabych oddziaływań supramolekularnych, takich jak wiązania wodorowe czy oddziaływania typu π - π . W budowie hierarchicznych struktur dużą rolę odgrywa możliwość tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami silanolowymi zarówno w stanie stałym jak i roztworach [53,54]. W ten sposób, wykorzystując 1,3-difenylo-disiloksano-1,1,3,3-tetrol jako samoorganizujący się prekursor struktur drabinkowych, otrzymano liniowe poli(fenylo-silsekwioxany) o dużej masie cząsteczkowej [55,56]. Zjawisko oddziaływań supramolekularnych wykorzystano do syntezy poli(fenylosilsekwioxanów) zbudowanych z połączonych ze sobą trzech łańcuchów siloksanowych (**Rysunek 6**) [57].



Rysunek 6. Synteza liniowych poli(silsekwioxanów) zbudowanych z trzech łańcuchów siloksanowych
Figure 6. Synthesis of linear poly(silsekwioxanes) built of three siloxane chains

Jako monomer zastosowano bis(fenylo-dihydroksylsiloksy)dimetoksylsilan, który dzięki zdolności selektywnego tworzenia wiązań wodorowych w zastosowanym układzie rozpuszczalników (acetonitryl/toluen 1:1, v/v) utworzył dimer stanowiący matrycę w reakcji polikondensacji. Liofilizacja mieszaniny reakcyjnej doprowadziła do powstania liniowych łańcuchów poli(fenylosiloksanowych) połączonych mostkami dimetoksylsiloksyłowymi. Przeprowadzona następnie hydroliza grup MeOSi- oraz odwadniająca kondensacja wytworzonych silanoli, umożliwiły otrzymanie trójniciowego LPSS o regularnej strukturze nieorganicznego łańcucha.

Liniowe poli(silsekwioksany) o wysokiej regularności struktury łańcucha głównego można otrzymać na drodze stopniowej polimeryzacji kondensacyjnej (ang. Stepwise Coupling Polymerization, SCP). Metodą tą zsyntetyzowano na przykład czterołańcuchowy poli(fenylosilsekwioksan) o strukturze drabinkowej i wysokiej termostabilności [58]. Synteza metodą SCP polega na wykorzystaniu wiązań wodorowych i oddziaływań π - π do tworzenia schierarchizowanych oddziaływań supramolekularnych (**Rysunek 7**) [59, 60]. Pierwszym etapem reakcji (synteza prekursora układu supramolekularnego) jest preaminoliza trichlorosilanów z użyciem aromatycznej α,ω -diaminy, najczęściej o konfiguracji 1,4- (para), ale również 1,3- (meta) [61,58]. Stosowanie aromatycznych diamin nie jest konieczne w przypadku użycia trichlorosilanów posiadających grupy organiczne zdolne do oddziaływań supramolekularnych. Na przykład liniowe poli(fenylosilsekwioksany) otrzymano metodą SCP z zastosowaniem 1,2-etylenodiaminy [60, 62].



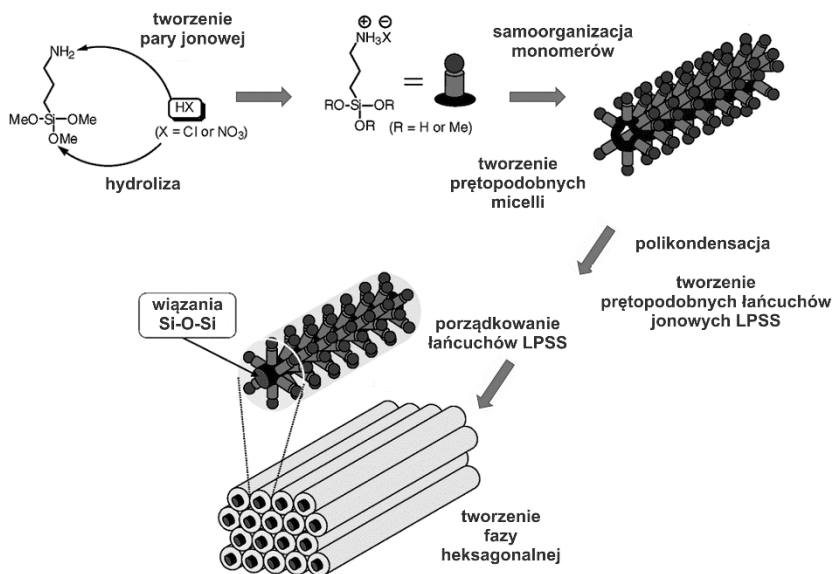
Rysunek 7. Tworzenie poli(silsekwioksanów) na drodze stopniowej polikondensacji
Figure 7. Formation of poly(silsequioxanes) by stepwise polycondensation

Produkt pierwszego etapu jest właściwym monomerem w reakcji SPC. Zawiera on drugorzędowe mostki aminowe, które wraz z oddziaływaniami π - π pomiędzy centralnym segmentem arylowym biorą udział w preorganizacji grup silanowych. Następnie przeprowadzana jest hydroliza wiązań Si-Cl z utworzeniem jednostek silanolowych, które także mają zdolność do tworzenia wiązań wodorowych. Dzięki obecności mostków aminowych, oddziaływaniom π - π oraz wiązaniom wodorowym między grupami Si-OH, które ulegają kolejno kondensacji do wiązań siloksanowych powstaje supramolekularny, liniowy *cis*-izotaktyczny związek przejściowy. Stopniowa hydroliza mostków aminowych prowadzi do usunięcia centralnych seg-

mentów templatu. W konsekwencji tego powstają grupy silanolowe, które następnie kondensują w środowisku zasadowym, tworząc wiązania Si-O-Si pomiędzy naprzeciwległymi segmentami łańcuchów siloksanowych. Metoda SCP wyróżnia się łagodnymi warunkami reakcji i można za jej pomocą otrzymać regularne LPSS z różnymi grupami funkcyjnymi w podstawnikach bocznych, w tym również całkowicie nieorganiczny liniowy poli(wodorosiloksyksan) [61]. W celu zachowania sieci wiązań wodorowych początkowe etapy reakcji (poprzedzające kondensację grup silanolowych) przeprowadza się w niskich temperaturach (od -10°C do 25°C). Syntezy najczęściej prowadzi się w mieszaninie rozpuszczalników o różnej polarności, co sprzyja oddziaływaniom supramolekularnym i jednocześnie zapewnia dobrą rozpuszczalność powstającego produktu. Stosowane niskie stężenie monomerów zmniejsza prawdopodobieństwo rozgałęziania łańcucha siloksanowego.

1.5. POLI(SILSESKWIOKSANY) Z JONOWYMI GRUPAMI FUNKCYJNYMI

Liniowe poli(siloksyksany) o regularnej budowie łańcucha głównego, które posiadają jonowe grupy funkcyjne, można otrzymać na drodze reakcji zol-żel [63]. Polimery te, mimo dużej masy cząsteczkowej, są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Po raz pierwszy LPSS tego typu, zawierające grupy amoniowe w podstawnikach bocznych, zostały zsyntetyzowane z użyciem 3-aminopropylotrialkoksyksanów w wodnych roztworach kwasów nieorganicznych [64]. Kwas pełni rolę nie tylko katalizatora hydrolizy alkoksyksanów, ale również bierze udział w protonowaniu grup aminowych. Stwierdzono zależność struktury makrocząsteczek od rodzaju kwasu zastosowanego do reakcji [64,65]. LPSS powstawały w obecności HCl ($pK_a = -7$), HNO_3 ($pK_a = -1,4$) oraz CF_3COOH ($pK_a = 0,5$), natomiast użycie kwasu trifluorometanosulfonowego (superkwas; $pK_a = -13$), prowadziło do otrzymania POSS. Znaczącym czynnikiem wpływającym na strukturę tworzącego się produktu LPSS jest stosunek molowy [kwas]/[alkoksyksan] oraz szybkość protonowania grup aminowych [66]. Protonowanie takie jest szybkie w obecności łatwo dysocjującego superkwasu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. W konsekwencji odpychania się kationowych grup amoniowych tworzą się oligomery o zamkniętej strukturze poliedrycznej (POSS), co pozwala na zachowanie jak największego dystansu pomiędzy jednoimiennymi ładunkami [67]. Przypuszcza się, że oligomery siloksyksanowe o strukturze liniowej przyjmują strukturę podobną do helikalnej, aby umożliwić istnienie jonowych struktur prętopodobnych (**Rysunek 8**).



Rysunek 8. Synteza jonowych LPSS tworzących fazę heksagonalną w stanie stałym. [64] za zgodą American Chemical Society 2004

Figure 8. Synthesis of ionic LPSS forming a hexagonal phase in the solid state. [64] with permission of the American Chemical Society 2004

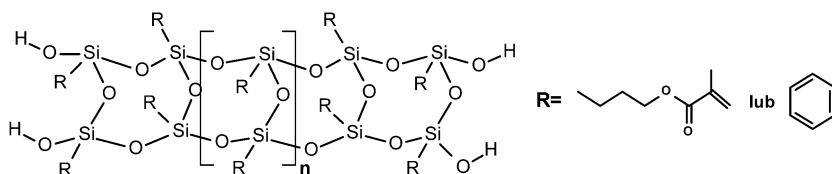
W oparciu o wyniki analizy rentgenostrukturalnej stwierdzono, że jonowe LPSS tworzą w stanie stałym uporządkowane superstruktury heksagonalne [64]. Morfologia tego rodzaju jest rezultatem tworzenia się wydłużonych miceli, w których grupy jonowe są skierowane w stronę fazy wodnej a grupy alkoksylsilolowe i silanolowe do wewnątrz miceli, gdzie ma miejsce kondensacja z powstaniem wiązań siloksanowych. Podobne rezultaty uzyskano z zastosowaniem 3-(2-aminoetyloamino)-propylotrimetoksylsilanu jako prekursora jonowych LPSS [68]. Zsyntetyzowano ponadto LPSS zawierające grupy chiralne, które również tworzą struktury heksagonalne [69]. Heksagonalne uporządkowanie zanikało jednak w wyniku przyłączenia kwasu tetrasulfonowego tetrafenyloporfiryryny [70]. Wykazano też, że prętopodobne jonowe LPSS mogą być otrzymywane w warunkach katalizy zasadowej [71,72]. Kationowe i anionowe LPSS mogą być prekursorami różnorodnych funkcjonalnych materiałów hybrydowych, uzyskiwanych np. na drodze wymiany jonowej z warstwowymi minerałami [73], polimerami [74] oraz surfaktantami [75]. Jonowe LPSS posiadające grupy sulfonowe [72], imidazoliowe [76] oraz fosfonianowe [77] charakteryzują się stosunkowo dużym przewodnictwem protonowym, dobrą odpornością termiczną ($T_{ds} > 300^{\circ}\text{C}$) oraz rozpuszczalnością w wodzie.

2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIA LINIOWYCH POLI(SILSES- KWIOKSANÓW)

Opracowanie wydajnych dróg syntezy LPSS, jak również ich różnorodnej funkcjonalizacji, przyniosło w efekcie nie tylko znaczący postęp w obszarze badań podstawowych, ale również pozwoliło na uzyskanie nowych materiałów hybrydowych o unikalnych lub ulepszonych właściwościach. Poniżej przedstawiono przegląd zastosowań LPSS w wybranych kierunkach inżynierii materiałowej.

2.1. POWŁOKI I CIENKIE FILMY

Interesujące właściwości fizykochemiczne LPSS tj. znakomita rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych, dobra filmotwórczość i adhezja do podłoża, odróżniają je od innych materiałów silseskwioksanowych. Daje to możliwość zastosowania ich, na przykład, jako powłok ochronnych które mogą spełniać szeroki zakres wymagań w fotoelektronice oraz optyce nieliniowej [78]. Filmy sporządzone z fotosieciowanych poli(fenylo-ko-glicydoksypropylosilseskwioksanów) lub poli(fenylo-ko-cykloheksyloetylosilseskwioksanów) charakteryzują się odpornością termiczną do około 400°C, niską względną przenikalnością elektryczną (3,0-3,6), wysoką przejrzystością optyczną (95%), dużą twardością (4-9H) oraz dobrymi właściwościami barierowymi, co umożliwia ich zastosowanie jako warstw ochronnych w elektronice [79]. Aby uzyskać optymalne właściwości wykonuje się przeważnie powłoki na bazie poli(silseskwioksanów), które zawierają różne grupy funkcyjne, na przykład poli(fenylo-ko-metakryloksypropylo)silseskwioksany (LPMSQ), poli(metylo-ko-metakryloksypropylo)silseskwioksany oraz poli(fenylo-ko-merkaptopropylo)silseskwioksany (**Rysunek 9**) [16, 80, 81].



Rysunek 9. Struktura LPMSQ zastosowanego jako powłoka filmotwórcza [16]

Figure 9. Structure of LPMSQ that was used as a film-forming coating [16]

Zaobserwowano również, że usieciowane poli(silseskwioksany) z grupami akrylowymi i epoksydowymi mają zdolność samonaprawiania („self-healing”)

i wykazują dobre właściwości mechaniczne (twardość do 6H), odporność termiczną $>400^{\circ}\text{C}$ i przezroczystość optyczną ($>90\%$) [82,83].

Dzięki specyficznym właściwościom biobójczym, kolejnym ciekawym zastosowaniem cienkich warstw materiałów polimerowych jest wykorzystanie ich jako układów ochronnych przeciwko korozji biologicznej. Przykładem polimerów o właściwościach bakteriobójczych mogą być również hybrydowe, jonowe poli(silsekwioksany), które wykazywały silne właściwości bakteriobójcze względem bakterii gram dodatnich (*S. aureus*) i gram ujemnych (*E. coli*) [84].

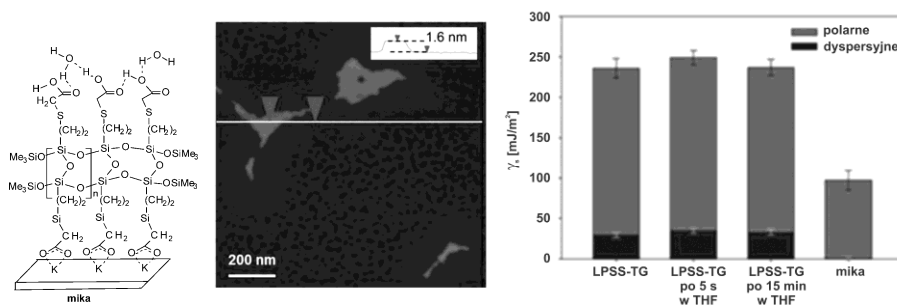
2.1.1. UPORZĄDKOWANE MONOWARSTWY LPSS

Metody kontroli energii powierzchniowej podłoży mają duże znaczenie, między innymi, w bioinżynierii (implantologia, biosensory). Ogromną rolę odgrywają tu właściwości fizykochemiczne stosowanych materiałów, tj. zwilżalność, rodzaj grup funkcyjnych obecnych na powierzchni materiału, ładunek powierzchniowy, szorstkość. Ważną metodą sterowania właściwościami powierzchni metali, tlenków metali, szkła, glinokrzemianów jest nanoszenie cienkich warstw amfifilowych związków małowcząsteczkowych (ang. Self Assembling Monolayers, SAM) [85, 86], a także szczepienie na powierzchniach tych materiałów łańcuchów polimerowych posiadających grupy funkcyjne zdolne do oddziaływań z podłożem (ang. Polymeric Self Assembling Monolayers, PSAM) [87]. W zależności od budowy łańcuchów polimerowych i rodzaju grup funkcyjnych w łańcuchach bocznych oraz segmentach końcowych, możliwe są różne sposoby przyłączania makrocząsteczek do podłoży. Ponadto, adsorpcja cząstek tworzących warstwy PSAM może się odbywać w wyniku tworzenia wiązań wodorowych, wiązań kowalencyjnych lub oddziaływań elektrostatycznych z powierzchnią.

LPSS również mogą być stosowane jako materiały hybrydowe do wytwarzania PSAM. Obecność grup winylowych w LPSS-Vi umożliwia zastosowanie różnorodnych metod funkcjonalizacji polisilsekwioksanów i uzyskanie nowej grupy polimerów, które można zastosować jak PSAM. Na przykład, w reakcjach addycji eno-tiolowej do modyfikacji LPSS-Vi wykorzystano merkaptopochodne, m. in. kwas 2-sulfanylooctowy (kwas 2-tioglikolowy) (LPSS-TG) kwas 3-sulfanylopropanowy (kwas 3-merkaptopropionowy) (LPSS-MP) jak również 2-sulfanylooctan metylu (tioglikolan metylu) (LPSS-TM) [88]. Opisano również dwuetapową syntezę kopolimerów LPSS zawierających w łańcuchach bocznych rozmieszczone statystycznie polarne ugrupowania różnego typu. W tym celu do modyfikacji LPSS-Vi użyto, oprócz kwasu 2-tioglikolowego, również pochodne kwasu (2*R*)-2-acetyloamino-3-sulfanylopropanowego (N-acetylocysteina), kwasu 2-amino-5-[[1-(karboksy-metyloamino)-1-okso-3-sulfanylopropan-2-yl]amino] -5-o-

ksopentanowego (glutation) oraz chlorowodoru kwasu (2*R*)-2-amino-3-sulfanylopropanowego (chlorowodorek cysteiny) [89]. Obecność różnych podstawników może wpływać na zmiany przebiegu procesów adsorpcji na podłożach jak również upodabniać modyfikowane materiały pod względem chemicznym do macierzy pozakomórkowej zawierającej sekwencję peptydową RGD (Arg-Gly-Asp). Uzyskanie hydrofilowych, nanostrukturizowanych powierzchni bogatych w organiczne grupy polarne (CH₃, OH, NH₂ i COOH) może być szczególnie przydatne w bioinżynierii.

Cienkie warstwy tak sfunkcjonalizowanych LPSS naniesiono na powierzchnię płytek miki (natywnej lub pokrytej wstępnie małowcząsteczkowymi pochodnymi kwasów karboksylowych zawierającymi dodatkowo różne grupy funkcyjne) uzyskując silnie hydrofilowe podłoża (kąąt zwilżania wyznaczony z użyciem wody ~18°). Budowę zaadsorbowanych warstw analizowano także za pomocą techniki AFM, wykazując, że zarówno skład bocznych łańcuchów polimerowych oraz rodzaj grup funkcyjnych obecnych na modyfikowanej powierzchni są kluczowymi czynnikami określającymi strukturę i właściwości PSAM uzyskanych z LPSS. Trwałą hydrofilowość warunkuje specyficzne ułożenie makrocząsteczek, które zależy zarówno od oddziaływań polimer-podłoże, jak i między- i wewnątrzcząsteczkowych w obrębie warstwy. Wykazano także dużą odporność solwolytyczną warstw LPSS-TG zaadsorbowanych na natywnej micy (**Rysunek 10**) [88].



Rysunek 10. Sposób adsorpcji makrocząsteczek LPSS-TG na powierzchni miki (a), przykładowy obraz topograficzny AFM i odpowiadający mu profil zmian wysokości powierzchni próbki (b) oraz wynik testu stabilności solwolytycznej warstw LPSS-TG zaadsorbowanych na micy (c). [88] za zgodą Royal Society of Chemistry

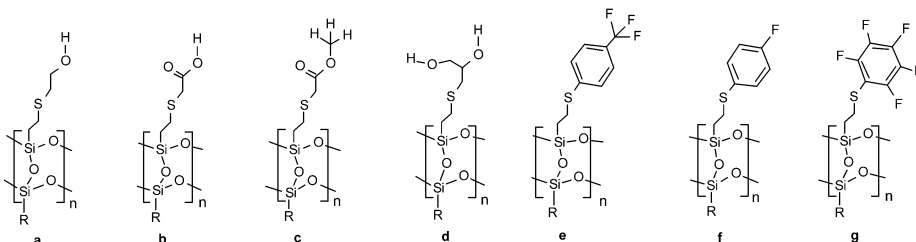
Figure 10. Arrangement of LPSS-TG chains adsorbed on the surface of muscovite mica (a), an exemplary AFM height image and the corresponding surface profile (b) and solvolytic stability of LPSS-TG layers adsorbed on mica (c). [88] with permission of the Royal Society of Chemistry

Hydrofilowość i morfologia zaadsorbowanych warstw LPSS w normalnych warunkach była niezmienna pomimo upływu czasu, co jak wykazano, miało związek

z wytworzeniem pomiędzy grupami karboksylowymi wiązań wodorowych typu „głowa do ogona”. Zmniejszenie wartości swobodnej energii powierzchniowej (do około 30% wartości początkowej) zaobserwowano dopiero po krótkim wygrzewaniu próbki w 120°C. Cykliczne układy dimeryczne wiązań wodorowych pomiędzy grupami COOH tworzące się w wysokich temperaturach są trwałe. Reorganizacja wiązań i odtworzenie struktur typu „głowa do ogona” nastąpiła dopiero pod wpływem wysokiej wilgotności otoczenia [90]. Zmiany te nie wpływały jednak na warstwową strukturę zaadsorbowanego materiału.

2.2. SKŁADNIKI HYBRYDOWYCH KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

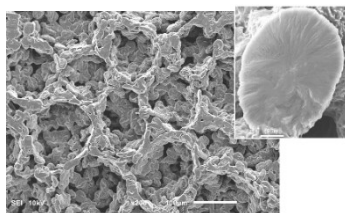
Zastosowanie sfunkcjonalizowanych liniowych polisilseskwioksanów jako dodatków modyfikujących w kompozytach na bazie tradycyjnych osnów polimerowych umożliwia uzyskanie nowych materiałów hybrydowych o ulepszonych właściwościach. Przykładem mogą być LPSS z hydrofobowymi grupami bocznymi (fenyłowymi, heksylowymi, cykloheksylowymi, undecylowymi) przyłączonymi do polisilseskwioksanowego rdzenia za pomocą wiązań amidowych, które zostały użyte do przygotowania przezroczystych, odpornych termicznie mieszanin z polimerami organicznymi: poli(metakrylanem metylu) (PMMA) i polistyrenem (PS) [91]. Zaprojektowano także szereg nowych LPSS-R, które zastosowano jako amorficzne dodatki modyfikujące właściwości kompozytów polimerowych w osnowie polilaktydu. Podstawniki R w tych makrocząsteczkach zawierały grupy OH, COOH oraz COOMe [89] lub C₆F₅, C₆H₄F i C₆H₄CF₃ [90], mogące brać udział w tworzeniu wiązań wodorowych lub uczestniczyć w oddziaływaniach typu n-π* (**Rysunek 11**). Funkcjonalizacji dokonano poprzez modyfikację LPSS-Vi na drodze addycji eno-tiolowej.



Rysunek 11. Struktura LPSS z grupami funkcyjnymi zdolnymi do udziału w oddziaływaniach supramolekularnych: (a - e) wiązania wodorowe, (f, g) oddziaływania typu n-π*

Figure 11. Structure of LPSS with functional groups capable of supramolecular interactions: (a - e) hydrogen bonds, (f, g) n-π*-type interactions

Stwierdzono, że dodatki LPSS-R tego typu, w zależności od rodzaju grup funkcyjnych R, mogą wpływać w różny sposób na właściwości termiczne kompozytów na bazie polilaktydu, w tym zdolność do krystalizacji fazy amorficznej PLA oraz jego odporność termiczną [89,90]. Wykazano ponadto wpływ obecności LPSS-R na właściwości mechaniczne PLA, w zależności od struktury grup R oraz stopnia dyspersji dodatków w osnowie [89,90]. Najlepsze rezultaty osiągnięto w obecności LPSS-COOMe (5 %wag.), których makrocząsteczki były bardzo dobrze rozproszone w osnowie poliestrowej i znacząco zwiększyły plastyczność PLA (230% wydłużenia przy zerwaniu, przy zachowaniu granicy plastyczności ~ 40 MPa) [92]. Podobnie, zastosowanie LPSS z fluoroarylowymi podstawnikami zwiększyło podatność PLA na rozciąganie [93]. Obecność atomów fluoru w tych kompozytach wpłynęła ponadto na zmniejszenie energii powierzchniowej materiału oraz poprawienie ich właściwości barierowych w stanie amorficznym (znaczny spadek szybkości przenikania tlenu). W przypadku R = COOMe, COOH, C₆F₅, C₆H₄F i C₆H₄CF₃ stwierdzono również charakterystyczny efekt zwiększonej absorpcji światła w zakresie UV-B [92,93]. Niewielki dodatek LPSS-R [R = OH, (OH)₂, COOH, COOMe] do mieszaniny poli(L-laktydu) i poli(D-laktydu) spowodował ponadto zwiększenie wydajności procesu stereokompleksowania jak również wpłynął na zwiększenie stabilności termicznej stereokompleksów [94]. Wykazano również wpływ LPSS-R (R = OH, COOH, COOMe) na morfologię i hierarchiczną organizację kryształów utworzonych podczas powolnego odparowywania rozpuszczalników z roztworów mieszanin zawierających takie same ilości PLA i LPSS-R [95]. Najbardziej interesujący kształt kryształitów, tworzących ponadto hierarchiczne makrostruktury uzyskano w obecności LPSS-OH (**Rysunek 12**). Wyniki badań FT-IR wykazały zmiany konformacji łańcuchów poliestrowych pod wpływem LPSS w mieszaninach o takim składzie. Analiza NMR sugerowała, że wiązania wodorowe do grup karbonylowych PLA nie są znaczące, jednak polisilseskwioksany zdolne do tworzenia silniejszych wiązań wodorowych wzmagają nukleację PLA, o czym świadczyła wielkość i liczba kryształitów.



Rysunek 12. Hierarchiczna struktura utworzona w czasie krystalizacji mieszaniny PL i LPSS-OH. [96] za zgodą Royal Society of Chemistry

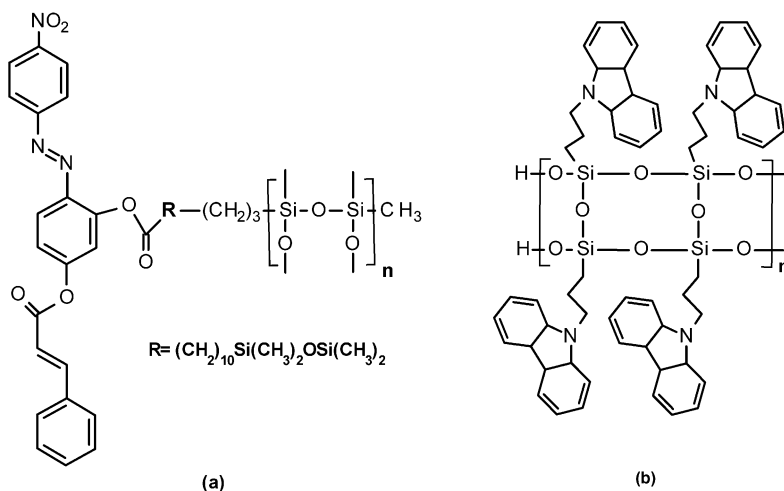
Figure 12. Hierarchical structure formed during crystallization a mixture of PL and LPSS-OH [96] with permission of the Royal Society of Chemistry

Badania struktury trójskładnikowych mieszanin polilaktydu i poli(metakrylanu metylu) (PLA/PMMA; 9:1 wag.) z dodatkiem LPSS-R (R = OH, COOMe, C₆F₅) (1-3 % wag.) dowiodły, że niewielka ilość odpowiednio sfunkcjonalizowanych polisilsekwioksanów może poprawić dyspersję PMMA w PLA [96]. Dodatek kompatybilizatora LPSS, modulując strukturę mieszaniny PLA/PMMA, wpływał na jej właściwości termiczne i mechaniczne. Wykazano ponadto, że modyfikacja elektroprzędzonych włókien PLLA niewielką ilością LPSS-COOMe (5-10 % mas.) i MWCNT (0,1 % mas.) w dużym stopniu polepszyła ich stabilność termiczną oraz wytrzymałość na rozciąganie [97].

LPSS z bocznymi grupami fluoroarylowymi zastosowano jako domieszki do polikaprolaktonu (PCL) [98]. Uzyskany materiał polimerowy, który wykazywał zwiększoną odporność termiczną, został elektrostatycznie przędzony w celu uzyskania hybrydowych nanowłókien i membran. Chropowatość powierzchni i obecność grup fluoroarylowych zwiększyły znacząco hydrofobowość nanowłókien. W konsekwencji membrany wykazywały bardzo dobre właściwości samoczyszczące oraz oleofobowe.

2.3. MATERIAŁY STOSOWANE W OPTOELEKTRONICE

Niektóre żywice poli(silsekwioksanowe), dzięki swym bardzo dobrym właściwościom mechanicznym, termicznym, optycznym, dobrej adhezji do szkła i powierzchni organicznych, mogą być wykorzystane jako cienkie powłoki ochronne do wyświetlaczy, telefonów komórkowych, soczewek optycznych i płyt DVD [99]. LPSS spełniają bardzo dobrze wymogi technologiczne w tym zakresie. Przykładowo, odporne termicznie usieciowane poli(fenylko-metakryloksypropylosilsekwioksany) mogą być zastosowane w produkcji filtrów kolorów w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych LCD, których wytwarzanie wymaga użycia termostabilnych materiałów [16]. Polimerowe diody elektroluminescencyjne i organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) nowej generacji są stosowane obecnie w systemach oświetleniowych i płaskich panelach wyświetlaczy. Liniowe poli(silsekwioksany) (**Rysunek 13a**), które wykazują dużo lepszą odporność termiczną, chemiczną i fotoodporność, są bardzo obiecującym materiałem do wykorzystania w produkcji diod OLED/PLED (polimerowe organiczne diody elektroluminescencyjne) [100-102].



Rysunek 13. Przykłady hybrydowych LPSS do zastosowań optoelektronicznych, 13a [102], 13b [106]
 Figure 13. Examples of hybrid LPSS for optoelectronic applications, 13a [102], 13b [106]

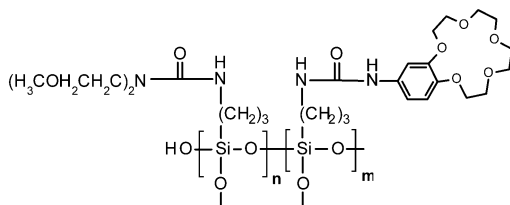
Przykładowo, polimery transparentne w zakresie światła widzialnego, które uzyskano na drodze modyfikacji poli(silsekwioksanów) z grupami amoniowymi w łańcuchach bocznych w reakcji z bezwodnikiem ftalowym [103] mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie, np. jako powłoki uszczelniające diody LED i półprzewodniki. Kolejnym przykładem mogą być poli(silsekwioksany) z podstawnikami bocznymi o nieliniowych właściwościach optycznych, na przykład poli(4-chlorometylofenyloetylosilsekwioksany) sfunkcjonalizowane 4-hydroxy-4'-nitrostilbenem [104], jak również LPSS z grupami propylokarbazolowymi (**Rysunek 13b**) [105,106], 6-bis(4-di-benzotiofeno)-4-metylobenzylowymi [107] oraz 3-metylo-1,5-difenylobenzenowymi [108]. Charakteryzują się one wysokimi wydajnościami foto- i elektroluminescencji w roztworach i w stanie stałym, dobrą filmotwórczością i stabilnością termiczną. Wykazano, że odpowiednio sfunkcjonalizowane LPSS mogą pełnić rolę polimerowej matrycy dla kompleksu bis[2-(4,6-difluorofenylo)pirydino-C2,N](pikolinianu) irydu (III) (Flrpic), który emituje niebieskie światło [107,108]. Przyłączenie chromoforów pirenowych do poli(winylosilsekwioksanów) w reakcji Mizoroki-Heck'a doprowadziło do otrzymania hybrydowych makrocząsteczek (LPSS-Py) o regularnie rozmieszczonych grupach bocznych, związanych z łańcuchem głównym poprzez sztywne łączniki etenylowe. Wyjątkowa struktura tych poli(silsekwioksanów) i obecność sprzężonego układu elektronów π sprzyja tworzeniu się zielono emitujących ekscimerów wewnątrzcząsteczkowych, zarówno w bardzo rozcieńczonych roztworach, jak i w stanie stałym [109]. Stwierdzono ponadto, że LPSS-Py są zdolne do wydajnego przenoszenia energii na drodze rezonansu Förstera

(FRET) do odpowiednich barwników emitujących światło czerwone [109]. Dzięki temu materiały te mogą znaleźć zastosowanie w nowoczesnych systemach pozyskiwania światła oraz kompozytowych diodach elektroluminescencyjnych.

Obiecującymi materiałami do zastosowania w optoelektronice są również unikalne hybrydowe makrocząsteczki liniowych poli(silsekwioksanów) szczipione chromoforowymi pochodnymi pirenu za pomocą łączników zawierających heteroatomy [110]. Stwierdzono, że LPSQ-triazol-Py i LPSQ-amid-Py są zdolne do wydajnego transferu energii rezonansu fluorescencji do odpowiednich barwników emitujących światło czerwone [110]. Sfunkcjonalizowane materiały wykazywały również interesującą zdolność detekcji w kierunku paramagnetycznych [Cu(II), Fe(III), Co(II)] i diamagnetycznych [Ag(I), Hg(II)] kationów metali, co wskazuje na ich przydatność do zastosowania w urządzeniach do wykrywania kationów metali [110].

2.4. POLIMERY WRAŻLIWE NA BODŹCE

Polimery wrażliwe na bodźce fizyczne lub chemiczne, które pochodzą z środowiska zewnętrznego, tj. promieniowanie UV, zmiany temperatury, pH czy obecność określonych związków chemicznych cieszą się coraz bardziej rosnącym zainteresowaniem. Makrocząsteczki o takich właściwościach mogą być stosowane, między innymi, jako sensory obecności wybranych substancji (kationów metali, gazów), jak również jako nośniki leków. Zmieniając temperaturę otoczenia można sterować przezroczystością roztworów wodnych materiałów termoczułych [111], a także powodować separację faz oraz w sposób odwracalny modulować siły adhezji [112], co może ewentualnie być przydatne w przypadku zastosowania ich w chromatografii kolumnowej. Opracowano również wielofunkcyjne amfifilowe i termoczułe materiały LPSS, które są zdolne do selektywnego wykrywania obecności jonów. Przykładowo modyfikacja poli(silsekwioksanów) z bocznymi grupami bis(2-metoksyetylo)amidowymi eterem koronowym 15-korona-5 pozwoliła otrzymać fotoczuły układ wrażliwy na obecność wybranych jonów (Li^+ , Na^+ , K^+) w badanych roztworach (**Rysunek 14**) [113].



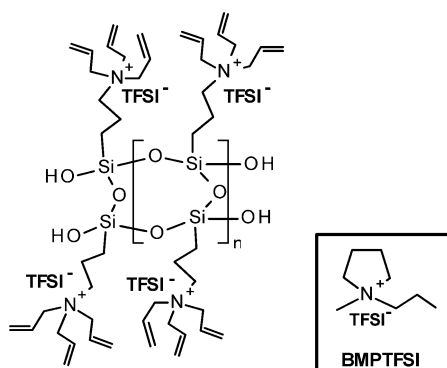
Rysunek 14. Przykład polimeru LPSS wrażliwego na bodźce [113]

Figure 14. Example of a stimulus-sensitive LPSS polymer [113]

W podobny sposób modyfikacja poli(silsekwioxanów) z grupami 3-merkaptopropylowymi i N-(metoksyetylo)metyloamidowymi, za pomocą kwasu metakrylowego lub bezwodnika maleinowego pozwoliła otrzymać związki o właściwościach amfifilowych [114]. Zsyntetyzowane poli(siloksany) z grupami azydopropylowymi oraz azydometylofenylowymi okazały się potencjalnymi materiałami fotoczułymi, które miały dobre właściwości filmotwórcze [15].

2.5. POLIELEKTROLITY

Materiały polimerowe mają duży potencjał jako elektrolity w bateriach litowo-jonowych [115,116]. Jonozele na bazie poli(silsekwioxanów) wykazywały dużą odporność termiczną, dobre właściwości mechaniczne, stabilność elektrochemiczną, wysoką wydajność kulombowską i przewodnictwo protonowe. Ponadto, pomimo użycia niewielkich ilości środka sieciującego, odznaczały się one wartościami prądu wyjściowego o pojemności bliskiej pojemności ciekłych elektrolitów [117]. Taka struktura jonozeli sprzyja zwiększeniu dyfuzyjności jonów litowych. Trzeba podkreślić, że wydajność pracy ogniwa związana jest z zawartością środka sieciującego i jest ona odwrotnie proporcjonalna do gęstości usieciowania grup funkcyjnych poli(silsekwioxanów). Pozytywne wyniki badań otrzymano również w przypadku poli(metakryloksypropylosilsekwioxanów) [118,119], poli(metakryloksypropylo-ko-fenylosilsekwioxanów) [120], poli(silsekwioxanów) funkcjonalizowanych w grupach bocznych łańcuchami poli(tlenku etylenu) [121] oraz poli(silsekwioxanów) z grupami tri-(N,N,N)alilopropylamoniowymi (**Rysunek 15**) [122].



Rysunek 15. Poli(silsekwioxan) zastosowany jako elektrolit w bateriach litowo-jonowych [122]

Figure 15. Poly(silsesquioxane) used as an electrolyte in lithium-ion batteries [122]

UWAGI KOŃCOWE

Intensywny rozwój nowych technologii wymaga często zastosowań materiałów, w tym polimerów, o wyjątkowych właściwościach funkcjonalnych. Liniowe polisilsekwioksany o drabinkowej strukturze łańcuchów siloksanowych budzą rosnące zainteresowanie jako zaawansowane hybrydowe materiały nieorganiczno-organiczne. O wyjątkowości tych polimerów stanowią ich właściwości fizykochemiczne wynikające z unikalnej struktury podwójnego łańcucha siloksanowego.

Rozwój nowych technik analitycznych umożliwił opracowanie metod syntetycznych pozwalających na otrzymanie liniowych poli(silsekwioksanów) o regularnej strukturze makrocząsteczek. Optymalizacja warunków reakcji i określenie czynników kontrolujących strukturę łańcucha siloksanowego pozwoliła na uzyskanie cennych produktów o szerokim spektrum zastosowań w obszarze inżynierii materiałowej.

PODZIĘKOWANIA

Składam podziękowania dla prof. dr hab. Anny Kowalewskiej za merytoryczną pomoc i opiekę.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.F. Brown Jr., L.H. Vogt Jr., A. Katchman, J.W. Eustance, K.M. Kiser, K.W. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 23, 6194
- [2] G. Kickelbick, Silsesquioxanes. In: Scheschkewitz D. (eds) *Functional Molecular Silicon Compounds I. Structure and Bonding*. vol. **155**. Springer Cham, 2014
- [3] R.H. Baney, X. Cao, Polysilsesquioxanes. In: Jones, R.G., Ando, W., Chojnowski, J. (eds) *Silicon-Containing Polymers*. Springer, Dordrecht, 2000
- [4] R.H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1409
- [5] M.A. Brook, *Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry*. John Wiley, 2000, New York, 309
- [6] G. Kickelbick, Silsesquioxanes. In: Scheschkewitz D. (eds) *Funktional Molecular Silicon Compounds I. Structure and Bonding*, vol. **155**. Springer, 2013
- [7] E. Leśniak, *Polimery*, 2001, **46**, 516
- [8] C.L. Frye, J.M. Klosowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4599
- [9] Y. Kawakami, *React. Funct. Polym.*, 2007, **67**, 1137
- [10] M. Unno, B.A. Shamsul, M. Arai, K. Takada, R. Tanaka, H. Matsumoto, *Appl. Organomet. Chem.*, 1999, **13**, 303
- [11] S.S. Choi, A.S. Lee, S.S. Hwang, K.Y. Baek, *Macromolecules*, 2015, **48**, 6063
- [12] Y.H. Kim, G.-M. Choi, J.G. Bae, Y.H. Kim, B.-S. Bae, *Polymers*, 2018, **10**, 449

- [13] A.S. Lee, S.S. Choi, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **73**, 7
- [14] A.S. Lee, S.S. Choi, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *Macromol. Res.*, 2015, **23**, 60
- [15] A.S. Lee, S.S. Choi, S.H. Jang, S.S. Hwang, K.Y. Baek, *Macromol. Res.*, 2014, **22**, 1109
- [16] S.S. Choi, A.S. Lee, H.S. Lee, H.Y. Jeon, K.Y. Baek, D.H. Choi, S.S. Hwang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 5012
- [17] K.I. Jung 1, S.O. Hwang 1, N.H. Kim, D.G. Lee, J-H. Lee, H.W. Jung, *Prog. Org. Coat.*, 2018, **124**, 129
- [18] S.O. Hwang, A. S. Lee, J. Y. Lee, S-H. Park, K.I. Jung, H. W. Jung, J-H. Lee, *Prog. Org. Coat.*, 2018, **121**, 105
- [19] S. Park, A.S. Lee, Y. S. Do, S.S. Hwang, Y.M. Lee, J.-H. Leeb, J. S. Lee, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 15308
- [20] M. Pei, A.S. Lee, S.S. Hwang, H. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 10955
- [21] Y. Liu, T. Chaiprasert, A. Ouali, M. Unno, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 4227
- [22] S.D. Hillson, E. Smith, M. Zeldin, C.A. Parish, *J. Phys. Chem. A.*, 2005, **109**, 8371
- [23] M. Unno, S.B. Alias, H. Saito, H. Matsumoto, *Organometallics*, 1996, **15**, 2413
- [24] F. Yagihashi, M. Igarashi, Y. Nakajima, W. Ando, K. Sato, Y. Yumoto, C. Matsui, S. Shimada, *Organometallics*, 2014, **33**, 6278
- [25] F.J. Feher, J.J. Schwab, D. Soulivong, J.W. Ziller, *Main Group Chem.* 1997, **2**, 123
- [26] J.F. Brown Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4317
- [27] J.F. Brown Jr., L.H. Voght Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4313
- [28] M.M. Sprung, F.O. Guenther, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4173
- [29] R. Ito, Y. Kakihana, Y. Kawakami, *Chem. Lett.*, 2009, **38**, 364
- [30] H. Endo, N. Takeda, M. Unno, *Chem. Asian J.*, 2017, **12**, 1224
- [31] M. Unno, Y. Kawaguchi, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2256
- [32] H. Seki, T. Kajiwarra, Y. Abe, T. Gunji, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1363
- [33] H.S. Lee, S.-S. Choi, K.-Y. Baek, S.M. Hong, E.C. Lee, J.-C. Lee, S.S. Hwang, *Eur. Polym. J.*, 2012, **48**, 1073
- [34] Y.A. Molodtsova, Y.A. Pozdnyakova, K.A. Lyssenko, I.V. Blagodatskikh, D.E. Katsoulis, O.I. Shchegolikhina, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **571**, 31
- [35] Y.A. Pozdnyakova, K.A. Lyssenko, A.A. Korlyukov, I.V. Blagodatskikh, N. Auner, D. Katsoulis, O.I. Shchegolikhina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 1253
- [36] Y.A. Pozdnyakova, A.A. Chetveriko, K.A. Lyssenko, A.S. Peregudov, M.I. Buzin, O.I. Shchegolikhina, E.V. Matukhina, *Russ. Chem. Bull.*, 2007, **56**, 77
- [37] A.Kowalewska, M.Nowacka, *Silicon*, 2015, **7**, 133
- [38] M.Nowacka, A.Kowalewska, T.Makowski, *Polymer*, 2016, **87**, 81
- [39] M.Nowacka, A.Kowalewska, K.Gadzinowska, *Silicon*, 2015, **7**, 147
- [40] M.G. Voronkov, V.I. Lavrentyev, *Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives*. In: *Inorganic Ring Systems. Topics in Current Chemistry*, **102**. Springer, 1982, Berlin, Heidelberg; **199**
- [41] A.Y. Pozdnyakova, A.A. Korlyukov, E.G. Kononova, K.A. Lyssenko, A.S. Peregudov, O.I. Shchegolikhina, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 572
- [42] V.E. Shklover, A.N. Chekhlov, Y.T. Struchkov, N.N. Makarova, K.A. Andrianov, *Zh. Strukt. Khim.* 1978, **19**, 1091
- [43] V.E. Shklover, I.Y. Klement'ev, Y.T. Struchkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1981, **259**, 131
- [44] M. Unno, A. Suto, T. Matsumoto, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, **82**, 4, 289
- [45] M. Unno, A. Suto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1574
- [46] K. Suyama, T. Gunji, K. Arimitsu, Y Abe *Organometallics*, 2006, **25**, 5587
- [47] H. Seki, Y Abe, T Gunji *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 846
- [48] M. Unno, T. Matsumoto, H. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 307

- [49] M. Unno, T. Matsumoto, H. Matsumoto, *Int. J. Polym. Sci.*, 2012, ID 723892
- [50] M. Unno, R. Tanaka, S. Tanaka, T. Takeuchi, S. Kyushin, H. Matsumoto, *Organometallics*, 2005, **24**, 765
- [51] Y. Tashiro, N. Miyazato, K. Ebitani; *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2015, **25**, 1353
- [52] L. Bourget, D. Leclercq, A. Vioux, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 1999, **14**, 137
- [53] M. Kakudo; T. Watase, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 167
- [54] M. Kakudo; N. Kasai; T. Watase, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1894
- [55] I. Seto; T. Gunji; K. Kumagai; K. Arimitsu; Y. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 1983
- [56] Z.X. Zhang, J. Hao, P. Xie, X. Zhang, C.C. Han, R. Zhang; *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1322
- [57] Z. Ren, P. Xie, S. Jiang, S. Yan, R. Zhang; *Macromolecules* 2010, **43**, 2130
- [58] Z. Chen, Z. Li, H. Guo, J. Zhang, Z. Ren, S. Yan, P. Xie, R. Zhang; *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1968
- [59] P. Xie, R.B. Zhang, *Polym. Adv. Technol.*, 1997, **8**, 649
- [60] R. Zhang, D. Dai, L. Cui, H. Xu, C. Liu, P. Xie, *Mater. Sci. Eng.: C*, 1999, **10**, 13
- [61] Z. Ren, X. Cao, P. Xie, R. Zhang, S. Yan, Y. Ma; *Chem. Commun.*, 2009, 4079
- [62] X. Yang, C. Cao, Z. Chen, J. Liu, M. Luo, G. Lai, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, **33**, 9, 1305
- [63] Y. Kaneko, *Polymer*, 2018, **144**, 205
- [64] Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita, K. Kitamura, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3417
- [65] Y. Kaneko, M. Shoiriki, T. Mizumo, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 14475
- [66] Y. Kaneko, H. Toyodome, M. Shoiriki, N. Iyi, *Int. J. Polym. Sci.*, 2012, ID 684278
- [67] T. Tokunaga, S. Koge, T. Mizumo, J. Ohshita, Y. Kaneko, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 3039
- [68] Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto, K. Kitamura; *Polymer*, 2005, **46**, 1828
- [69] Y. Kaneko, N. Iyi; *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 7106
- [70] Y. Kaneko, H. Toyodome, H. Sato, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1663
- [71] H. Toyodome, Y. Kaneko, K. Shikinaka, N. Iyi, *Polymer*, 2012, **53**, 6021
- [72] Y. Kaneko, H. Toyodome, T. Mizumo, K. Shikinaka, N. Iyi, *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 9394
- [73] Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto, K. Kitamura, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 1486
- [74] Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto, K. Kitamura, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 1572
- [75] M. Nowacka, A. Kowalewska, K. Gadzinowska, *Silicon*, 2015, **7**, 147
- [76] T. Ishii, T. Enoki, T. Mizumo, J. Ohshita, Y. Kaneko; *RSC Adv.*, 2015, **5**, 15226
- [77] Z. Harada, K. Shikinaka, J. Ohshita, Y. Kaneko; *Polymer*, 2017, **121**, 228
- [78] Q. Zhou, S. Yan, C.C. Han, P. Xie, R. Zhang, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2970
- [79] A.S. Lee, S.S. Choi, S.J. Song, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 56532
- [80] P.S.G. Krishnan, C. He, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 531
- [81] A.S. Lee, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2013, **580**, 88
- [82] Y.Y. Jo, A.S. Lee, K.Y. Baek, H. Lee, S.S. Hwang, *Polymer*, 2017, **124**, 78
- [83] Y.Y. Jo, A.S. Lee, K.Y. Baek, H. Lee, S.S. Hwang, *Polymer*, 2017, **108**, 58
- [84] A.S. Lee, J.H. Lee, S.S. Choi, K.Y. Cho, S. Yu, C.M. Koo, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *Eur. Polym. J.*, 2017, **95**, 323
- [85] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4, 1103
- [86] A. Ulman, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1533
- [87] J.W. Park, H. Kim, M. Han, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2935
- [88] A. Kowalewska, M. Nowacka, A. Tracz, T. Makowski, *Soft Matter*, 2015, **11**, 4818
- [89] M. Nowacka, A. Kowalewska, T. Makowski, *Beilst. J. Nanotechn.*, 2015, **6**, 2377
- [90] A. Kowalewska, M. Nowacka, T. Makowski, A. Michalski, *Polymer*, 2016, **90**, 147
- [91] Y. Kaneko, H. Imamura, T. Sugioka, Y. Sumida, *Polymer*, 2016, **92**, 250

- [92] A.S. Herc, J. Bojda, M. Nowacka, P. Lewiński, W. Maniukiewicz, E. Piorkowska, A. Kowalewska, *Polymer*, 2020, **201**, 122563
- [93] A. Kowalewska, A.S. Herc, J. Bojda, M. Palusiak, E. Markiewicz, P. Ławniczak, M. Nowacka, J. Sołtyśiak; A. Różański, E. Piorkowska, *Polymer Testing*, 2021, **94**, 107033
- [94] A.S. Herc, P. Lewiński, S. Kaźmierski, J. Bojda, A. Kowalewska, *Thermochim. Acta*, 2020, **687**, 178592
- [95] A.S. Herc, M.K. Dudek, S. Kaźmierski, J. Bojda, W. Kaczorowski, B. Januszewicz, A. Kowalewska, *CrystEngComm*, 2022, **24**, 7465
- [96] A. Kowalewska, A.S. Herc, J. Bojda, M. Nowacka, M. Svyntkivska, E. Piorkowska, W. Kaczorowski, W. Szymański, *Polymers*, 2021, **13**, 1033.
- [97] M. Svyntkivska, T. Makowski, E. Piorkowska, M. Brzeziński, A. Herc, A. Kowalewska, *Molecules*, 2021, **26**, 1353
- [98] H. Caixia, W. Faqiang, K. Jialiang, L. Cun, H. Xiaoxiang, L. Zhanxiong, *Materials Today Com.*, 2023, **34**, 105082
- [99] G. Schottner, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3422
- [100] Z. Ren, S. Yan, R. Zhang, *Ladder Polysiloxanes for Optoelectronic Applications, Optoelectronics - Materials and Techniques*, Padmanabhan Predeep, IntechOpen, 2011
- [101] Q. Zhou, S. Yan, C.C. Han, P. Xie, R. Zhang, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2970
- [102] H. Gu, P. Xie, D. Shen, P. Fu, J. Zhang, Z. Shen, Y. Tang, L. Cui, B. Kong, F. Wei, Q. Wu, F. Bai, R. Zhang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1355
- [103] S. Miyauchi, T. Sugioka, Y. Sumida, Y. Kaneko, *Polymer*, 2015, **66**, 122
- [104] C. Liu, Y. Liu, J. Feng, Q. Yuan, P. Xie, D. Dai, R. Zhang, *React. Funct. Polym.*, 2001, **46**, 213
- [105] S.S. Choi, H.S. Lee, S.S. Hwang, D.H. Choi, K.Y. Baek, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9852
- [106] S.S. Choi, A.S. Lee, H.S. Lee, K.Y. Baek, D.H. Choi, S.S. Hwang, *Macromol. Res.*, 2011, **19**, 261
- [107] Z. Ren, D. Sun, H. Li, Q. Fu, D. Ma, J. Zhang, S. Yan, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 4115
- [108] Z. Ren, Z. Chen, W. Fu, R. Zhang, F. Shen, F. Wang, Y. Ma, S. Yan, *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 11306
- [109] M. Nowacka, A. Kowalewska, D. Plażuk, T. Makowski, *Dyes Pigm.*, 2019, **170**, 107622
- [110] M. Nowacka, T. Makowski, A. Kowalewska, *Materials*, 2020, **13**, 44914
- [111] M. Kashio, T. Sugizaki, H. Takushima, G. Honjou, S. Yamamoto, O. Moriya, *Polym. J.*, 2010, **42**, 190
- [112] O. Moriya, S. Yamamoto, T. Masuda, M. Kashio, T. Sugizaki; *Polym. J.*, 2008, **40**, 11, 1042
- [113] T. Masuda, S. Yamamoto, O. Moriya, M. Kashio, T. Sugizaki; *Polym. J.*, 2010, **42**, 313
- [114] F. Minami, S. Yamamoto, Y. Miyasaka, O. Moriya; *Polymer*, 2011, **52**, 4744
- [115] A.M. Stephan, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 21
- [116] A.M. Stephan, K.S. Nahm, *Polymer*, 2006, **47**, 5952
- [117] A.S. Lee, J.H. Lee, S.M. Hong, J.C. Lee, S.S. Hwang, C.M. Koo, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 94241
- [118] A.S.S. Lee, J.H. Lee, J.C. Lee, S.M. Hong, S.S. Hwang, C.M. Koo, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 1277
- [119] J.H. Lee, A.S. Lee, J.C. Lee, S.M. Hong, S.S. Hwang, C.M. Koo, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 2226
- [120] W. Na, A.S. Lee, J.H. Lee, S.S. Hwang, E. Kim, SM Hong, CM Koo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 12852
- [121] W. Na, A.S. Lee, J.H. Lee, S.S. Hwang, S.M. Hong, E. Kim, C.M. Koo, *Electrochim. Acta*, 2016, **188**, 582
- [122] J.H. Lee, A.S. Lee, S.M. Hong, S.S. Hwang, C.M. Koo, *Polymer*, 2017, **117**, 160

Praca wpłynęła do Redakcji 20 kwietnia 2023 r.

