

MAREK CYPRIK

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
e-mail: mcytryk@cbmm.lodz.pl

Zastosowanie spektroskopii ^{29}Si NMR do badań polimerów krzemooorganicznych^{*)}

Streszczenie — Przedstawiono krótki przegląd zastosowań współczesnych technik ^{29}Si NMR w badaniach materiałów polimerowych opartych na krzemie. Uwzględniono przy tym warianty badań w roztworze oraz w stanie stałym. Pierwszy z tych wariantów wykorzystuje się zarówno do charakterystyki i identyfikacji produktów (polisiloksanów, polisilanów), jak i do bardziej subtelnych badań struktury oraz dynamiki łańcucha a także do badań mechanizmu i kinetyki reakcji polimeryzacji. Wariant NMR stanu stałego służy natomiast do oceny orientacji, dynamiki i zmian konformacyjnych łańcuchów polimerów wewnątrz bądź na powierzchni materiałów krzemooorganicznych.

Słowa kluczowe: spektroskopia ^{29}Si NMR, polimery krzemooorganiczne, roztwory, stan stały, struktura.

APPLICATION OF ^{29}Si NMR SPECTROSCOPY IN ORGANOSILICON POLYMERS' INVESTIGATIONS

Summary — A short review of applications of modern ^{29}Si NMR techniques in the investigations of silicon based polymeric materials is presented. Two variants of investigations *i.e.* in liquid state and solid-state NMR were taken into account. The first one is used for characteristics and identification of the products (polysiloxanes, polysilanes) as well as for fine investigations of the structure and dynamics of polymer chain and mechanism and kinetics of polymerization reactions. Solid-state NMR is used for the evaluation of orientation, dynamics and conformational changes of polymer chains inside or on the surface of organosilicon material.

Key words: ^{29}Si NMR spectroscopy, organosilicon polymers, solutions, solid state, structure.

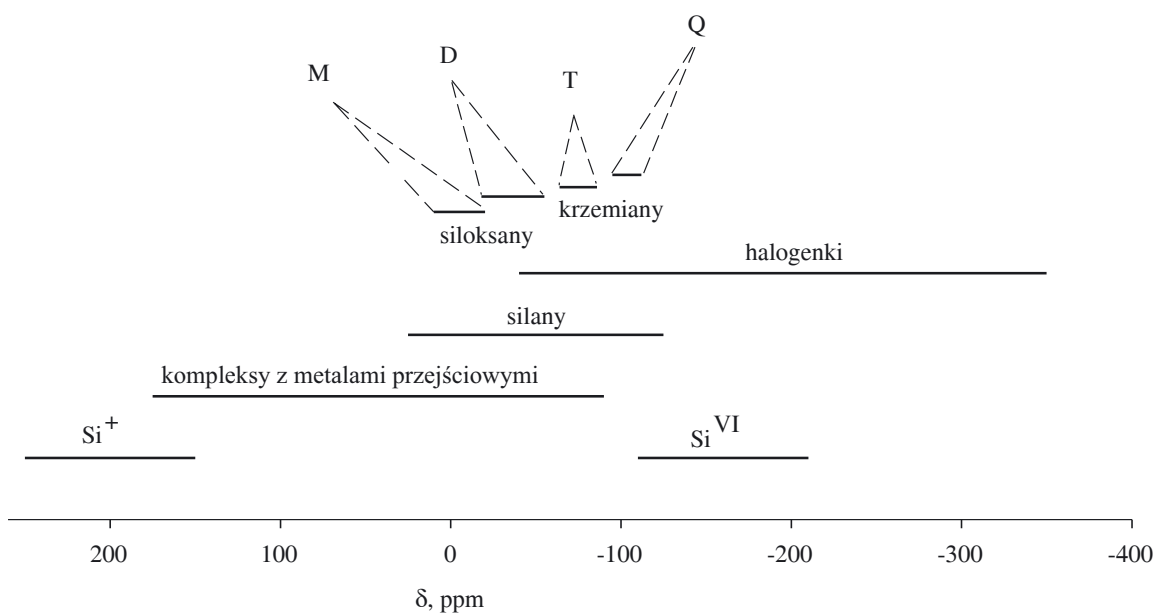
W ciągu ostatniej dekady odnotowano istotny rozwój spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^{29}Si pod względem zarówno technicznym, jak i osiągnięć badawczych. Postęp ten znalazł swe odzwierciedlenie w ilości publikacji. Liczba związków krzemu scharakteryzowanych za pomocą ^{29}Si NMR przekracza obecnie 25 000, a liczba prac prezentujących dane spektroskopowe ^{29}Si to ok. 6000 pozycji, w tym kilka doskonałych książkowych monografii [1—4]. Dostępna w internecie baza przesunięć chemicznych ^{29}Si NMR dotyczy ponad 7500 związków [5].

Naturalna, występująca w przyrodzie, zawartość izotopu krzemu aktywnego magnetycznie (^{29}Si , spin 1/2) jest stosunkowo niewielka i wynosi 4,7 %. Dodatkowe utrudnienie w powszechnym stosowaniu metody magnetycznego rezonansu jądrowego jąder krzemu stanowią długi czas relaksacji spin-sieć (T_1) oraz ujemny współczynnik żyromagnetyczny. Ten ostatni jest odpowiedzialny za występowanie ujemnego efektu Overhausera w warunkach odsprzęgania spinów protonów powodującego zmniejszenie intensywności sygnałów.

Sposobem na zwiększenie czułości metody jest stosowanie technik odsprzęgania bramkowego, dodatek odczynników przyspieszających relaksację, np. $\text{Cr}(\text{acac})_3$, a także użycie metod wykorzystujących transfer polaryzacji [2, 4]. Znaczny wzrost czułości można także uzyskać na drodze zwiększenia intensywności pola magnetycznego. Tak więc, instrument pracujący w warunkach częstotliwości 800 MHz w przypadku jąder ^1H (co odpowiada 158,92 MHz w odniesieniu do jąder ^{29}Si), osiąga czułość 8 razy większą niż instrument pracujący w warunkach częstotliwości 200 MHz [4]. Rozwój metod opierających się na transferze magnetyzacji bardzo wyraźnie przyczynił się do dynamicznego postępu w dziedzinie spektroskopii ^{29}Si NMR stanu stałego. Wyczerpujące omówienie współczesnych technik stosowanych w spektroskopii NMR jąder krzemu można znaleźć we wspomnianych monografiach [3, 4].

Zaletą spektroskopii ^{29}Si NMR jest szeroki zakres przesunięć chemicznych, standardowo od +50 do -200 ppm (specyficzne układy, np. silileny i ich kompleksy z metalami przejściowymi, mogą jednak wykazywać przesunięcia chemiczne nawet przekraczające 1000 ppm, rys. 1), oraz duża rozdzielczość $<\pm 0,2$ Hz odpowia-

^{*)} Szkoła Spektroskopii NMR.



Rys. 1. Zakres przesunięć chemicznych ^{29}Si NMR wybranych połączeń krzemooorganicznych (oznaczenia M, D, T, Q — por. schemat A)

Fig. 1. ^{29}Si NMR chemical shifts ranges for selected organosilicon compounds (M, D, T, Q denotations — see Scheme A)

dająca wartości 0,005 ppm przy częstotliwości rezonansowej krzemu 39 MHz (200 MHz — jądra ^1H), która wynika z długich czasów relaksacji spin-spin (T_2).

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII ^{29}Si NMR DO BADAŃ POLIMERÓW W ROZTWORZE

Spektroskopia ^{29}Si NMR w badaniach polimerów krzemooorganicznych jest wykorzystywana zarówno do prostej charakterystyki oraz identyfikacji produktów, jak i do badań subtelnej struktury łańcucha a także mechanizmu lub kinetyki reakcji polimeryzacji.

Charakterystyka polimerów krzemooorganicznych

Polisiloksany

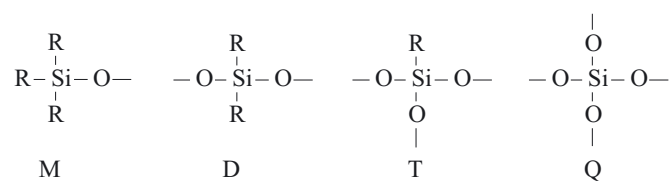
Polisiloksany (silikony) stanowią najważniejszą klasę polimerów krzemooorganicznych zapisywaną wzorem ogólnym $(\text{R}_3\text{-nSiO}_n)_x$, gdzie $n > 0$, $x > 2$ i R = alkil (zazwyczaj metyl), aryl (często fenyl) lub H. Poszczególne struktury takich grup o różnym stosunku R/O, oznaczone literami M, D, T i Q, reprezentują odpowiednio jednostki $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$, $\text{R}_2\text{Si}(\text{O}_{0,5})_2$, $\text{RSi}(\text{O}_{0,5})_3$ i $\text{Si}(\text{O}_{0,5})_4$ (schemat A). Przyjmuje się, że indeks górny oznacza pod-

stawniki przy atomie krzemu inne niż Me, np. D = Me_2SiO (zapis uproszczony), $\text{D}^{\text{H}} = \text{MeHSiO}$, $\text{D}^{\text{Ph}} = \text{MePhSiO}$ a $\text{D}^{\text{Ph}_2} = \text{Ph}_2\text{SiO}$.

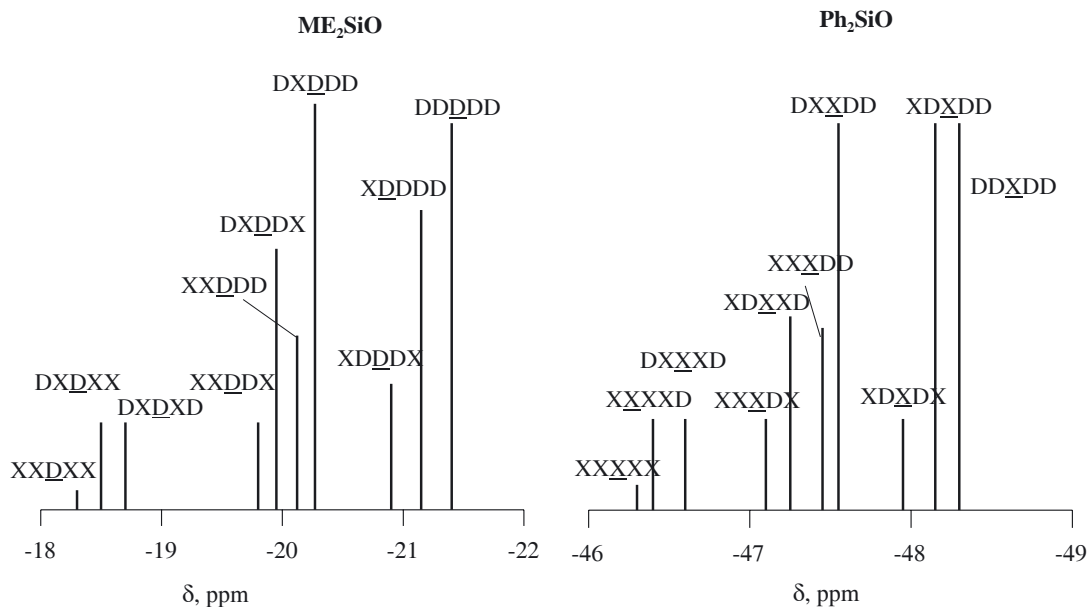
Zakres przesunięć chemicznych ^{29}Si wymienionych jednostek strukturalnych w polisiloksanach pokazano na rys. 1. Wysoka rozdzielczość spektroskopii ^{29}Si NMR pozwala na rozróżnienie indywidualnych linii rezonansowych pochodzących od poszczególnych atomów krzemu w polidimetylosiloksanach aż do poziomu oligomeru zawierającego 10 jednostek siloksanowych [2, 6, 7].

W przypadku liniowych polisiloksanów podstawowych rozmaitymi grupami wpływ na przesunięcie chemiczne ^{29}Si wywiera także taktyczność oraz efekt grupy sąsiadującej. Wspomniana duża rozdzielczość spektralna pozwala na określenie mikrostruktury łańcucha — w wielu wypadkach na poziomie pentad. Z taką właśnie dokładnością opisano widmo polimetylofenylosiloksanu (rys. 2) identyfikując sygnały poszczególnych sekwencji pentadowych na podstawie widm modelowych oligomerów [8]. Intensywność sygnałów ^{29}Si NMR posłużyła do wyznaczenia parametrów charakteryzujących mikrostrukturę polimeru, tj. udziału molowego jednostek strukturalnych, średniej liczby sekwencji w polimerze w przeliczeniu na 100 jednostek, liczbowo średniej długości sekwencji i prawdopodobieństwa występowania wiązań pomiędzy jednostkami siloksanowymi [9].

Statystyczna analiza sekwencji w polimerze otrzymanym w wyniku nierównowagowej kopolimeryzacji heksametylocyklotrisiloksanu z 1,3,5-trimetylo-1,3,5-trifenylocyklotrisiloksanem pozwoliła na obliczenie współczynników reaktywności obu komonomerów [10]. Podobnie, analiza polimetylowinylosiloksanów uzyskanych w kopolimeryzacji różnych cyklicznych siloksa-



Schemat A. Jednostki strukturalne siloksanów
Scheme A. Structural units of siloxanes



Rys. 2. Uproszczone widmo ^{29}Si NMR polidimetylo-co-difenylosiloksanu otrzymanego metodą równoważenia ($D = \text{Me}_2\text{SiO}$, $X = \text{Ph}_2\text{SiO}$, $D:X = 2:1$) [8]

Fig. 2. Simplified ^{29}Si NMR spectrum of equilibrated polydimethyl-co-diphenylsiloxane ($D = \text{Me}_2\text{SiO}$, $X = \text{Ph}_2\text{SiO}$, $D:X=2:1$) [8]

nów — zarówno w procesie równowagowym, jak i nierównowagowym (kontrolowanym kinetycznie) — umożliwiła ocenę współczynników reaktywności, prawdopodobieństwa addycji monomerów i mikrostruktury łańcucha [11–13].

Badanie mikrostruktury łańcucha polimetylofenylosiloksanu syntetyzowanego na drodze polimeryzacji 1,1-difenylo-3,3,5,5-tetrametylocyklotrisiloksanu dostarczyło ważnych informacji dotyczących mechanizmu otwarcia pierścienia w warunkach prowadzenia procesu wobec katalizatora anionowego lub kationowego [14–16].

Jednym z istotnych zastosowań omawianej tu metody jest użycie jej do określenia liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru. Oblicza się go z proporcji intensywności sygnałów grup końcowych do intensywności sygnałów krzemu wewnątrz łańcucha. Spektroskopię ^{29}Si NMR wykorzystano także do oceny długości bloków w polimerach i kopolimerach siloksanowych. Mianowicie, przesunięcia chemiczne końcowych atomów krzemu różnią się zasadniczo od przesunięć atomów krzemu znajdujących się w środku łańcucha (lub wewnątrz segmentów siloksanowych w kopolimerach blokowych). Integracja sygnałów odpowiadających Si^A i Si^B umożliwia oszacowanie średniego stopnia polimeryzacji (DP) wg równania (1) [17].

$$\text{R}_3\text{Si}^A(\text{OSi}^B\text{Me}_2)_n\text{OSi}^A\text{R}_3; DP = 2(B/A) + 2 \quad (1)$$

Metoda ^{29}Si NMR ma tę przewagę nad chromatografią GPC, że dostarcza danych dotyczących bezwzględnej wartości liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego, niezależnie od właściwości fizycznych polimeru (lepkości, promienia hydrodynamicznego); ograniczeniem

jest jednak wymiar makrocząsteczek — osiągnięcie zamierzonej dokładności integracji jest możliwe w przypadku polimerów o ciężarach cząsteczkowych $<15\,000$.

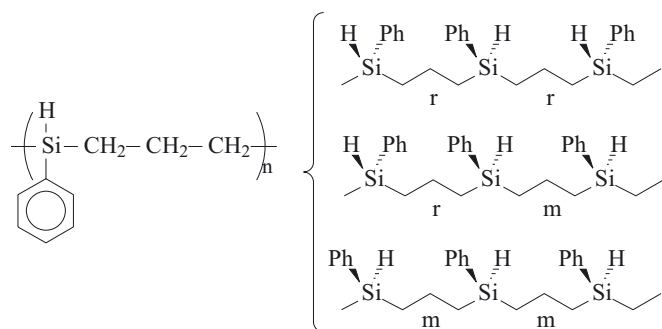
Spektroskopię ^{29}Si NMR wykorzystywano również do określania struktury składników żywic silikonowych zawierających jednostki M, D^{OH} i T. Poza oczekiwanymi różnicami w przesunięciach chemicznych rozmaitych sekwencji, w wielu przypadkach zaobserwowano diastereotopię grup M ($\text{Me}_3\text{SiO}_{0,5}$). W cząsteczce np. $\text{M}_2\text{T-D}^{\text{OH}}\text{-TM}_2$, zjawisko to jest wynikiem pseudoasymetrii grupy D^{OH} [18].

Polisilany

Na temat spektroskopii NMR polisilanów również można znaleźć wiele publikacji. Najwięcej danych dotyczy permetylopolisilanów [19]. Badano wpływ zwiększenia długości i liczby rozgałęzień łańcucha polisilanów oraz efekt indukcyjny podstawnika na przesunięcia chemiczne ^{29}Si NMR polisilanów. Oddziaływania te w przypadku różnych serii homologicznych są odmienne i często przeciwstawne. W polisilanach o złożonej strukturze wypadkowy wpływ omawianych czynników jest trudny do przewidzenia [4, 20, 21].

Oprócz informacji na temat badań izotropowych przesunięć chemicznych coraz więcej danych dotyczy hetero- i homojądrowych stałych sprzężeń spinowych bardzo pomocnych w procesie określania struktury polisilanów, zwłaszcza rozgałęzionych i dendrytycznych [4, 22]. Ostatnio, jako metoda badania struktur tych polimerów popularność zyskują homojądrowe (^{29}Si - ^{29}Si) eksperymenty INADEQUATE [23, 24].

Pomysłowym przykładem użycia metody NMR do badania bardziej złożonej struktury polimerów jest za-



Schemat B. Budowa i taktyczność łańcucha poli(1-fenyl-1-silabutanu) (*m* — mezo, *r* — racemo) [25]

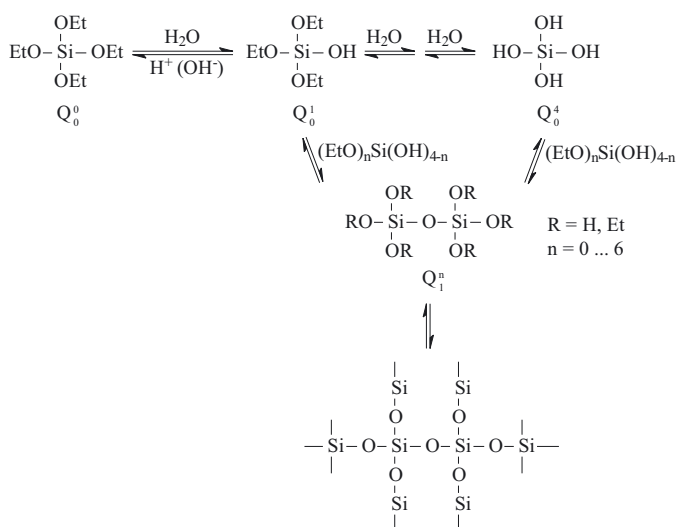
Scheme B. Structure and tacticity of poly(1-phenyl-1-silabutane) chain (*m* — meso, *r* — racemate) [25]

stosowanie techniki rezonansu potrójnego 3D-NMR $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ w celu określenia taktyczności poli(1-fenyl-1-silabutanu) (schemat B) oraz pełnego opisu struktury dendrymerów polikarbosilanowych $\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiHMe}_2)_2]_4$ [25, 26].

Kinetyka procesów polimeryzacji kondensacyjnej

Spektroskopia NMR jest bardzo użytecznym narzędziem do badań kinetyki reakcji chemicznych. W przypadku magnetycznego rezonansu jąder krzemu istnieją wspomniane już ograniczenia. Mała czułość i stosunkowo długi czas relaksacji powodują, że akwizycja widma trwa kilka minut. Ta ostatnia cecha uniemożliwia ocenę kinetyki reakcji szybkich.

Reakcję, której dostatecznie powolny przebieg pozwala na zastosowanie metody ^{29}Si NMR stanowi hydrolityczna polikondensacja polifunkcyjnych alkoksylanów (zol-żel). Jest to jeden z najważniejszych procesów stosowanych w przemysłowym wytwarzaniu materia-



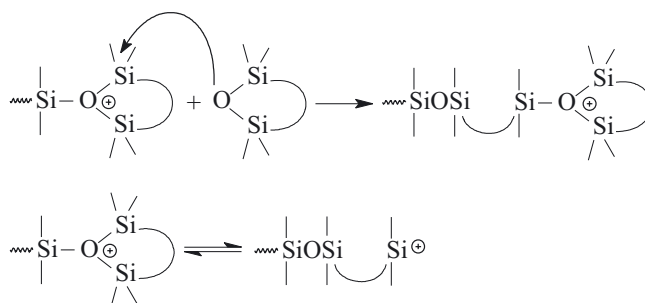
Schemat C. Hydrolityczna polikondensacja tetraetoksylanu
Scheme C. Hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane

łów krzemooorganicznych, wykorzystywany w syntezie porowatych wyrobów krzemionkowych, prekursorów ceramicznych, hybryd organiczno-nieorganicznych i żywic silikonowych. Proces ten jest bardzo złożony, składa się bowiem z kilku odwracalnych reakcji elementarnych: hydrolizy grup alkoksylowych do silanolowych, reakcji odwrótnej (tj. estryfikacji grup silanolowych alkoholem) oraz kondensacji grup silanolowych i alkoksylowych (schemat C). Względne ich szybkości zależą bardzo silnie od rodzaju katalizatora, rozpuszczalnika, temperatury i reaktywnych dodatków.

W celu poznania względnych stałych szybkości tych reakcji (hydrolizy, estryfikacji i kondensacji) z reguły badano kinetykę procesu zol-żel na pierwszym (homogenicznym) etapie procesu [27–34], ponieważ pomiary w roztworze umożliwiają śledzenie tylko tego stadium reakcji. Natomiast prowadząc badania w emulsji można, wykorzystując standardowe metody magnetycznego rezonansu jądrowego cieczy, obserwować także heterogeniczny etap polikondensacji. W taki właśnie sposób monitorowano kinetykę sieciowania w emulsji wodnej polidimetylosiloksanu zakończonego grupami hydroksylowymi za pomocą tetraetoksylanu i metylotrimetoksylanu [35].

Badania nietrwałych produktów pośrednich

Spektroskopia NMR stanowi nieocenioną pomoc w zrozumieniu mechanizmów reakcji polimeryzacji, umożliwia bowiem wykrycie i identyfikację nietrwałych produktów pośrednich. Przykładem może tu być proces kationowej polimeryzacji cyklosiloksanów, którego mechanizm ustalano na podstawie identyfikacji jonów siloksoniowych i kationów sililiowych od dawna wskazywanych jako możliwe struktury aktywnych ośrodków polimeryzacji (schemat D). Poszukiwania „wolnego” kationu sililiowego R_3Si^+ w roztworze trwały ponad 30 lat i stanowi to niewątpliwie barwny rozdział w historii rozwoju chemii związków krzemu [36, 37]. Znaczenie „wolnego” kationu R_3Si^+ wynika nie tylko z mechanizmu polimeryzacji kationowej cyklosiloksanów, ale



Schemat D. Możliwe struktury aktywnych ośrodków propagacji w kationowej polimeryzacji cyklosiloksanów
Scheme D. Possible structures of the active propagation centers in cationic polymerization of cyclosiloxanes

przede wszystkim z możliwości występowania w chemii krzemu, znanej z chemii węgla, reakcji typu S_N1 . W specyficznych warunkach, w środowisku o bardzo małej nukleofilowości, udało się zaobserwować jony zarówno sililiowe [38–40], jak i siloksoniowe [41] oraz wykazać, że te ostatnie rzeczywiście biorą udział w polimeryzacji cyklosiloksanów [42–44].

Techniką nabierającą w ostatnich latach znaczenia jest spektroskopia NMR sprzężona z chromatografią cieczową (LC-NMR). Staje się ona bardzo dogodną metodą oznaczania np. jednorodności składu zarówno mieszanin polimeryzacyjnych, jak i kopolimerów [45].

Czasy relaksacji

Czasy relaksacji spin-sieć (T_1) pozwalają na ocenę ruchliwości różnych segmentów łańcucha polimeru. Pomiar wartości T_1 szeregu liniowych polidimetylosiloksanów wykazały, że odpowiedzialne za relaksację ^{29}Si są lokalne ruchy segmentalne w łańcuchach oligomerów i polimerów. Relaksacja ta staje się niezależna od długości łańcucha (więc i od lepkości roztworu) już wówczas, gdy ciężar cząsteczkowy oligomeru przekracza 500 [46]. Długie czasy relaksacji spin-sieć ($T_1 = 35\text{--}60\text{ s}$) polimerów $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_3$ (czyli MD_nM) oraz $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$ (czyli $\text{MD}_n^{\text{H}}\text{M}$) świadczą o znacznej ruchliwości łańcuchów, przy czym ruchliwość ta zależy od odległości segmentu od końca łańcucha oraz od rodzaju podstawników przy atomie krzemu. Stwierdzono, że udział dipolowego mechanizmu relaksacji Si-H skraca czas T_1 [47] a wartości T_1 różnych stereoisomerów o odmiennych ciężarach cząsteczkowych są podobne, zatem taktyczność polimeru i długość łańcucha wywierają niewielki wpływ na ruchliwość segmentalną.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII ^{29}Si NMR DO BADAŃ POLIMERÓW W STANIE STAŁYM

Pomiary ^{29}Si NMR w stanie stałym stanowiły duże wyzwanie. Długie czasy relaksacji T_1 , oddziaływania dipolowe Si-H oraz anizotropia przesunięć chemicznych powodowały, iż proste zastosowanie technik NMR wykorzystywanych do badań cieczy było właściwie niemożliwe, otrzymywano bowiem widma z szerokimi niecharakterystycznymi pasmami o małej intensywności.

Zasadniczy postęp w tej dziedzinie dokonał się wraz z wprowadzeniem techniki wirowania próbki pod kątem magicznym (MAS — *Magic Angle Spinning*) w stosunku do kierunku pola magnetycznego i zastosowaniem ciągłego odsprężania ^1H o dużej mocy.

Dzięki tym zabiegom wyeliminowano zjawisko poszerzenia linii związane z anizotropią i sprzężeniem dipolowym. Dalsza poprawa czułości była możliwa dzięki wykorzystaniu transferu magnetyzacji od jąder o większej czułości i większej populacji (zazwyczaj ^1H , rzadziej ^{19}F i ^{31}P) do jąder krzemu (CP — *Cross Polarization*). Dos-

konale przedstawienie współczesnych technik NMR stanu stałego można znaleźć w artykułach przeglądowych [48, 49], a opis zastosowań spektroskopii ^{29}Si — w [3].

Metody NMR stanu stałego są wykorzystywane do badań orientacji, charakterystyki dynamicznej i zmian konformacyjnych łańcuchów polimerów. Przesunięcia chemiczne ^{39}Si dostarczają danych o budowie fragmentów cząsteczek i konformacjach segmentów łańcucha, natomiast rozpraszanie spinów ^1H poprzez homojądrowe sprzężenia dipolowe informuje o oddziaływaniach przestrzennych, a więc o wzajemnym usytuowaniu grup i fragmentów cząsteczek. Techniki dwuwymiarowe ^1H - ^{29}Si pozwalają na określenie budowy i ruchliwości makrocząsteczki w stanie stałym oraz struktury nadcząsteczkowej [3].

Za pomocą prostych metod jednopulsowych (SP/MAS, SP — *Single Pulse*) można ocenić liczbę wszystkich rodzajów atomów krzemu w próbce. Zastosowanie CP/MAS powoduje wzmacnianie sygnałów pochodzących od atomów krzemu, w sąsiedztwie których znajdują się atomy wodoru, ponieważ efektywność transferu magnetyzacji zależy od odległości ^1H - ^{29}Si .

Istotny wpływ na transfer wywiera także ruchliwość segmentalna. Mianowicie, sygnał ^{29}Si jest tym słabszy, im większa jest odległość H-Si a także im większa jest ruchliwość odpowiedniego fragmentu cząsteczki. Porównanie zatem widm SP/MAS i CP/MAS dostarcza nam ważnych bezpośrednich i pośrednich informacji o otoczeniu różnych atomów krzemu w cząsteczce. Metody te doskonale nadają się zwłaszcza do badania powierzchni międzyfazowych, gdyż fragmenty „powierzchniowe” znacznie różnią się ruchliwością i otoczeniem chemicznym od podobnych fragmentów we wnętrzu materiału.

Pomiary czasów relaksacji prowadzone w warunkach zmiennych wartości temperatury pozwalają na uzyskanie dodatkowych danych dotyczących dynamicznej charakterystyki łańcuchów i jej zmian w trakcie przemian fazowych. W kopolimerach siloksanowych zawierających fragmenty w istotny sposób różniące się ruchliwością, badano konformacje i charakterystykę dynamiczną sztywnych oraz giętkich segmentów łańcucha [50]. Wyniki oznaczania czasów relaksacji umożliwiły uchwycenie przemian fazowych i struktury polidimetylosiloksanu w różnej temperaturze [51].

Zaawansowane techniki NMR np. zastosowanie bardzo szybkiego wirowania próbki (do 45 kHz) w akwizycji widm MAS, eksperymenty dwuwymiarowe z korelacją heterojądrową (HETCOR) oraz pomiary CP/MAS w zmiennym czasie kontaktu coraz powszechniej wykorzystuje się do badań struktury w masie i na powierzchni próbki elastomerów polisiloksanowych [52–54], modyfikowanych krzemionek [55–57], zeolitów i polikrzemianów [58, 59] oraz hybryd nieorganiczno-organicznych [52, 53, 60–62].

Techniki pomiarów w stanie stałym (SS NMR, SS — *Solid State*) stosuje się często w połączeniu z innymi me-

todami badań strukturalnych, przede wszystkim z metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), mikroskopii elektronowej (SEM i TEM) i modelowania molekularnego, co pozwala na pełniejszą i bardziej kompleksową analizę struktury badanego materiału [3, 61, 63].

PODSUMOWANIE

Niezwykłe dynamiczny w ostatnich latach rozwój metod ^{29}Si NMR sprawił, iż stały się one niezastąpione w badaniach polimerów i materiałów opartych na krzemie. W stopniu spektakularnym umożliwił on poszerzenie naszej wiedzy o tych materiałach. Szczególnie cenne okazały się osiągnięcia w dziedzinie rezonansu dwu- i trójwymiarowego a także wysokorozdzielczej spektroskopii stanu stałego.

LITERATURA

- [1] Marsmann H.: „ ^{29}Si NMR Spectroscopic Results” w „NMR Basic Principles in Chemistry” t. 17 (red. Diehl P., Fluck E., Kosfeld R.), Springer-Verlag, Berlin 1981. [2] Williams E. A.: „ ^{29}Si NMR spectroscopy of organosilicon compounds” w „The Chemistry of Organic Silicon Compounds” t. 1 (red. Patai S., Rappoport Z.), Wiley-Interscience, Chichester 1989, str. 511–554. [3] Takeuchi Y., Takayama T.: „ ^{29}Si NMR spectroscopy of organosilicon compounds” w „The Chemistry of Organic Silicon Compounds” t. 2 (red. Rappoport Z., Apeloig Y.), Wiley-Interscience, Chichester 1998, str. 267–354. [4] Schraml J.: „ ^{29}Si NMR experiments in solutions of organosilicon compounds” w „The Chemistry of Organic Silicon Compounds” t. 3 (red. Rappoport Z., Apeloig Y.), Wiley-Interscience, Chichester 2001, str. 223–340. [5] Uhlig F., Hermann U., Marsmann H.: „ ^{29}Si NMR Database System” w http://www.silicium-nmr.tugraz.at/index_en.html 2000 [6] Engelhardt G., Jancke H., Magi M., Pehk T., Lippmaa E.: *J. Organometal. Chem.* 1971, **28**, 293. [7] Harris R. K., Kimber B. J.: *J. Organometal. Chem.* 1974, **70**, 43. [8] Engelhardt G., Magi M., Lippmaa E.: *J. Organometal. Chem.* 1973, **54**, 115. [9] Engelhardt G., Jancke H.: *Polym. Bull.* 1981, **5**, 577. [10] Baratova T. N., Mileshevich V. P., Gurari V. I.: *Polymer Sci. USSR* 1982, **24**, 27. [11] Ziemelis M., Saam J. C.: *Macromolecules* 1989, **22**, 2111. [12] Herczynska L., Chojnowski J., Lacombe L., Lestel L., Polowinski S., Boileau S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, **36**, 137. [13] Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Rózga-Wijas K., Ściborek M.: *Polymer* 2002, **43**, 1993. [14] Cypryk M., Kaźmierski K., Fortuniak W., Chojnowski J.: *Macromolecules* 2000, **33**, 1536. [15] Cypryk M.: *Polimery* 2001, **46**, 468. [16] Chojnowski J., Cypryk M., Kaźmierski K.: *Macromolecules* 2002, **35**, 9904. [17] Williams E. A., Cargioli J. D., Hobbs S. Y.: *Macromolecules* 1977, **10**, 782. [18] Harris R. K., Kimber B. J.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 1975, **10**, 117. [19] Ishikawa M., Iyoda J., Ikeda H., Kotake K., Hashimoto T., Kumada M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 4845. [20] Stanislawski D. A., West R.: *J. Organometal. Chem.* 1981, **294**, 295. [21] Stanislawski D. A., West R.: *J. Organometal. Chem.* 1981, **294**, 307. [22] Kuroda M., Kabe Y., Hashimoto M., Masamune S.: *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1988, **27**, 1727. [23] Hengge E., Schrank F.: *J. Organometal. Chem.* 1989, **362**, 11. [24] Oöschl U., Siegl H., Hassler K.: *J. Organometal. Chem.* 1996, **506**, 93. [25] Chai M., Saito T., Pi Z., Tessier C., Rinaldi P. L.: *Macromolecules* 1997, **30**, 1240. [26] Chai M., Pi Z., Tessier C., Rinaldi P. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 273. [27] Iwamoto T., Morita K., Mackenzie J. D.: *J. Non-Cryst. Solids* 1993, **159**, 65. [28] Rankin S. E., Macosko C. W., McCormick A. V.: *J. Polym. Sci. A* 1997, **35**, 1293. [29] Rankin S. E., Macosko C. W., McCormick A. V.: *Aiche J.* 1998, **44**, 1141. [30] Rankin S. E., McCormick A. V.: *Magn. Reson. Chem.* 1999, **37**, S27. [31] Rankin S. E., Sefcik J., McCormick A. V.: *J. Phys. Chem. A* 1999, **103**, 4233. [32] Sanchez J., Rankin S. E., McCormick A. V.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, **35**, 117. [33] Trejo-Duran M., Martinez-Richa A., Vera-Graziano R., Mendoza-Diaz G., Castano-Meneses V. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 520. [34] Tsai M. F., Lee Y. D., Chen K. N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 468. [35] Stein J., Leonard T. M., Smith J. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **47**, 667. [36] Lambert J. B., Kania L., Zhang S.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1191. [37] Gaspar P. P.: *Science* 2002, **297**, 785. [38] Kim K. C., Reed C. A., Elliott D. W., Mueller L. J., Tham F., Lin L. J. i inni: *Science* 2002, **297**, 825. [39] Lambert J. B., Zhao Y., Zhang S. M.: *J. Phys. Org. Chem.* 2001, **14**, 370. [40] Muller T., Zhao Y., Lambert J. B.: *Organometallics* 1998, **17**, 278. [41] Olah G. A., Li X.-Y., Wang Q., Rasul G., Prakash G. K. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 8962. [42] Wang Q., Zhang H., Prakash G. K. S., Hogen-Esch T. E., Olah G. A.: *Macromolecules* 1996, **29**, 6691. [43] Chojnowski J., Cypryk M., Kurjata J.: *J. Organometal. Chem.* 2003, **686**, 373. [44] Cypryk M., Chojnowski J., Kaźmierski K., Kurjata J.: *Polimery* 2004, **49**, 491. [45] Blechta V., Sykora J., Hetflejš J., Sabata S., Schraml J.: *Magn. Reson. Chem.* 2006, **44**, 7. [46] Levy G. C., Cargioli J. D., Juliano P. C., Mitchell T. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 1973, **95**, 3445. [47] Pai Y. M., Weber W. P., Servis K. L.: *J. Organometal. Chem.* 1985, **288**, 269. [48] Brown S. P., Spiess H. W.: *Chem. Rev.* 2001, **101**, 4125. [49] Laws D. D., Bitter H.-M. L., Jerschow A.: *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2002, **41**, 3096. [50] Takayama T., Ando I.: *J. Mol. Struct.* 1992, **271**, 75. [51] Koegler G., Hasenhindl A., Moeller M.: *Macromolecules* 1989, **22**, 4190. [52] Brus J., Dybal J.: *Polymer* 2000, **41**, 5296. [53] Brus J.: *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2002, **25**, 17. [54] Iulucci R., Taylor C., Hollis W. K.: *Magn. Reson. Chem.* 2006, **44**, 375. [55] Fyfe C. A., Zhang Y., Aroca P.: *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 3252. [56] Komori Y., Nakashima H., Hayashi S., Sugahara Y.: *J. Non-Cryst. Solids* 2005, **351**, 97. [57] Trebosc J., Wiench J. W., Huh S., Lin V. S. Y., Pruski M.: *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 7587. [58] Fyfe C. A., Diaz A. C., Grondey H., Lewis A. R., Forster H.: *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 7543. [59] Wiench J. W., Tricot G., Delevoye L., Trebosc J., Frye J., Montagne L. i inni: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, **8**, 144. [60] Bose A. B., Gangoda M., Jaroniec M., Gilpin R. K., Bose R. N.: *Surface Sci.* 2006, **600**, 143. [61] Huh S., Wiench J. W., Yoo J.-C., Pruski M., Lin V. S. Y.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 4247. [62] Baccile N., Maquet J., Babonneau F.: *C. R. Chimie* 2006, **9**, 478. [63] Huh S., Wiench J. W., Trewyn B. G., Song S., Pruski M., Lin V. S. Y.: *Chem. Commun.* 2003, 2364.