

HIERONIM MACIEJEWSKI^{1,2,*}, KAROL SZUBERT², BOGDAN MARCINIEC^{1,2}

Technologie otrzymywania funkcjonalizowanych polisiloksanów

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący technologii otrzymywania sfunkcjonalizowanych polisiloksanów na drodze reakcji hydrosililowania katalizowanej kompleksem rodu $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ immobilizowanym w cieczy jonowej (schemat A). Przedstawiono założenia i parametry procesu (tabela 1), omówiono syntezę funkcjonalizowanych polisiloksanów na podstawie epoksyfunktcyjnych prekursorów siloksanowych a także wybrane zastosowania takich prekursorów do wytwarzania nowych materiałów.

Słowa kluczowe: hydrosililowanie, funkcjonalizowane silikony, epoksyfunktcyjne siloksany, materiały hybrydowe.

TECHNOLOGIES OF FUNCTIONALIZED POLYSILOXANES PREPARATION

Summary — The paper is a review of technologies of preparation of polysiloxanes *via* hydrosilylation reaction catalyzed with rhodium complex $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ immobilized in ionic liquid (Scheme A). The assumptions and parameters of the process are presented (Table 1). The syntheses of functionalized polysiloxanes basing on epoxyfunctional silicone precursors were discussed as well as selected applications of such precursors for preparation of new materials.

Key words: hydrosilylation, functionalized silicones, epoxyfunctional siloxanes, hybrid materials.

W ostatnich latach bardzo duże zainteresowanie badaczy wzbudzają modyfikowane polisiloksany, które łączą charakterystyczne cechy łańcucha siloksanowego z właściwościami i reaktywnością określonej grupy funkcyjnej. Stwarza to możliwość otrzymywania nowych materiałów hybrydowych o unikatowych właściwościach, mających potencjalne zastosowania w wielu dziedzinach gospodarki [1–3].

W wyniku funkcjonalizacji, zależnie od rodzaju przyłączonej do łańcucha siloksanowego grupy organicznej, uzyskuje się zróżnicowaną reaktywność a tym samym odmienne i specyficzne właściwości tak modyfikowanego polisiloksanu [1, 4].

Podstawowa metoda wytwarzania funkcjonalizowanych polisiloksanów wykorzystuje procesy hydrosililowania [5]. W większości przypadków katalizatorami takiego procesu są kompleksy metali przejściowych, zwłaszcza zaś platyny. Katalizatory platynowe są aktywne w obecności różnorodnych grup funkcyjnych, jednakże pewne zanieczyszczenia surowców mogą powodować ich zatrucie [4]. Katalizatorami wykazującymi dużą odporność na zatrucia są kompleksy rodu. Opracowane przez nasz Zespół rozpuszczalne siloksyłowe kompleksy rodu zalicza się do najbardziej efektywnych katalizatorów procesów hydrosililowania [6–11]. Zazwyczaj po zakończeniu reakcji w układach homogenicznych, katalizator pozostaje w produkcie lub w wy-

niku kosztownych zabiegów jest z niego usuwany. Z ekonomicznego punktu widzenia odzysk i ponowne użycie katalizatora (szczególnie z układów polimerowych o dużej lepkości) stanowi poważny problem. Dlatego dąży się do stosowania katalizatorów heterogenicznych lub kompleksów metali immobilizowanych na nośnikach. Ostatnio ogromne zainteresowanie wzbudzają ciecze jonowe, które mogą być wykorzystywane do immobilizacji kompleksów metali [12, 13].

Kataliza dwufazowa w układach ciecz-ciecz wydaje się idealnym rozwiązaniem, pozwalającym połączyć zalety katalizy homo- i heterogenicznej [14]. Liczne przykłady takich reakcji można znaleźć w literaturze, jednak tylko kilka z nich dotyczy procesów hydrosililowania [15–22]. Wkładem naszego Zespołu w tej dziedzinie było opracowanie efektywnego układu katalitycznego na podstawie siloksyłowych kompleksów rodu immobilizowanych w metylosiarczanie 1,2,3-trimetyloimidazolu [23, 24]. Obecnie do badań katalitycznych używa się również fosfoniowych cieczy jonowych, których potencjał aplikacyjny jest równie wysoki jak potencjał powszechnie stosowanych soli imidazoliowych, pirydyniowych lub amoniowych [25].

W niniejszej pracy omówiono podstawowe parametry i założenia technologiczne procesu otrzymywania polisiloksanów z różnorodnymi grupami funkcyjnymi, opierającego się na reakcjach hydrosililowania katalizowanych siloksyłowymi kompleksami rodu immobilizowanymi w cieczach jonowych. Niektóre z uzyskanych pochodnych, ze względu na swą reaktywność, wykorzystano do opracowania syntez innych funkcjonalizowanych silikonów.

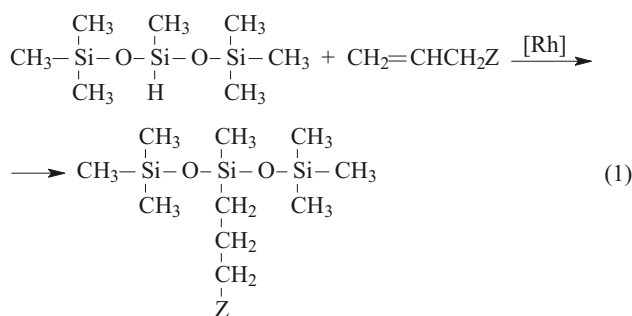
¹) Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań.

²) Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

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

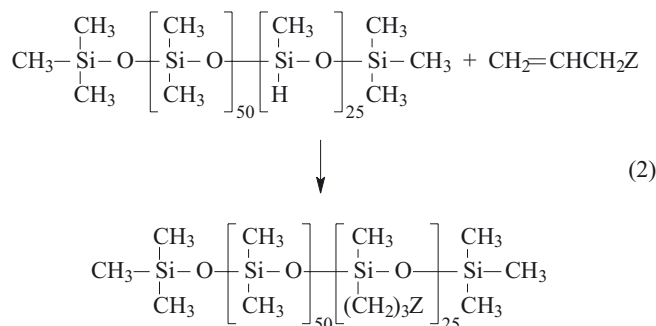
**MODYFIKACJA POLISILOKSANÓW
W WYNIKU HYDROSILILOWANIA —
ZAŁOŻENIA I PARAMETRY TECHNOLOGICZNE**

Przeprowadzono badania optymalizacyjne reakcji hydrosililowania heksadecenu-1, eteru allilowo-glicydowego oraz polieteru allilowego za pomocą 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu, stanowiących model reakcji funkcjonalizacji polisiloksanów [równanie (1)] [24, 26]:



Rezultaty naszych wcześniejszych badań wskazują, że najbardziej efektywnym układem katalitycznym badanych reakcji jest siloksyłowy kompleks rodu $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ immobilizowany w metylosiarczanie 1,2,3-trimetyloimidazolu $[\text{TriMIM}][\text{MeSO}_4]$ [20] a także w fosfoniowych cieczach jonowych, zwłaszcza w sacharynianie propoksytrihexylofosfoniowym [26–28]. Opracowane układy katalityczne umożliwiają 10-krotne powtórzenie reakcji w obecności tej samej porcji katalizatora bez widocznego spadku jego aktywności. Ponadto, zastosowany układ katalityczny pozwala na prowadzenie procesu w układzie dwufazowym, a tym samym łatwe wyodrębnianie katalizatora z produktu (w wyniku dekantacji) i ponowne jego użycie.

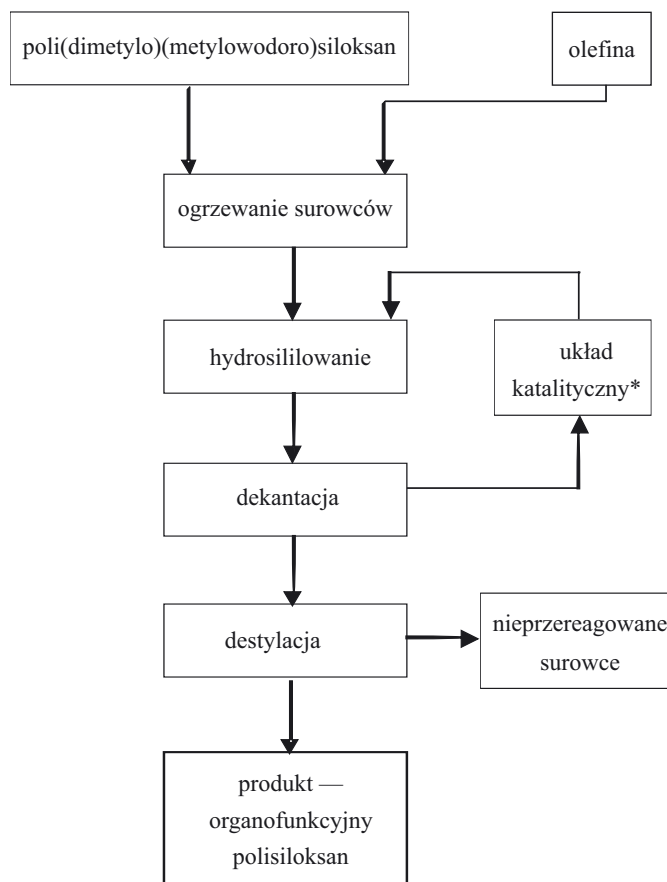
Wspomniane układy katalityczne wykorzystano do badań rzeczywistego układu polimerowego, mianowicie poli(dimetylo)(wodorometylo)siloksanu [równanie (2)]:



Rezultaty potwierdziły wysoką aktywność katalityczną obu układów a także możliwość ich wyodrębniania i ponownego wykorzystania. W prezentowanej pracy jednak do badań technologicznych zastosowano ciecz dostępną w handlu, tj. metylosiarczan 1,2,3-trimetyloimidazolu.

Na podstawie danych uzyskanych w skali laboratoryjnej przeprowadzono syntezy polisiloksanów w skali kilkunastu kilogramów, stwierdzając analogiczny przebieg reakcji w obydwu przypadkach. Z badań optymalizacyjnych wynika, że należy stosować 10 % nadmiar olefiny a temperatura procesu powinna się zawierać w przedziale 90–100 °C (nie należy przekraczać 120 °C). Bardzo ważny czynnik wpływający na proces stanowi odpowiednia jakość surowców. Użyte olefiny muszą być osuszone (pozbawione śladów wilgoci) a stosowany polieter allilowy nie może zawierać zbyt dużej liczby grup wodorotlenowych, co uzyskuje się dzięki specyficznej metodzie jego otrzymywania. W przeciwnym razie może zachodzić konkurencyjna reakcja kondensacji prowadząca do niepożądanych produktów ubocznych. Istotna jest również czystość użytego polisiloksanu, a przede wszystkim właściwy odczyn (zwłaszcza w przypadku reakcji z epoksyfunkcyjnymi olefinami), ponieważ grupa epoksydowa w warunkach $\text{pH} < 4$ ulega rozkładowi.

Układ katalityczny złożony z siloksyłowego kompleksu rodu $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ w imidazoliowej cieczy jonowej $[\text{TriMIM}][\text{MeSO}_4]$ należy przygotować wcześniej. W celu rozpuszczenia, dobrego wymieszania



* katalizator może zostać powtórnie wykorzystany

Schemat A. Otrzymywanie funkcjonalizowanych polisiloksanów

Scheme A. Preparation of functionalized polysiloxanes

i homogenizacji układu ogrzewa się ciecz jonową z kompleksem rodu do temp. 60 °C. Reakcję prowadzi się w atmosferze obojętnej (argon lub azot) a uzyskany uprzednio układ dozuję się do mieszaniny reagentów.

Proces funkcjonalizacji oparty na reakcji hydrosililowania jest procesem uniwersalnym i w przypadku większości stosowanych olefin nie wymaga modyfikacji. Ogólna metodyka polega na zmieszaniu w odpowiedniej proporcji, poli(wodoro)siloksanu z olefiną a następnie ogrzaniu całości do temp. ok. 90 °C. Do tak ogrzanej mieszaniny wprowadza się układ katalityczny. Całość, bardzo wolno mieszając, utrzymuje się w temp. 90–100 °C przez ok. 2 h. Schemat A przedstawia ideę procesu funkcjonalizacji polisiloksanów.

Stosowanie katalizatorów heterogenizowanych, tj. siloksylowych kompleksów rodu immobilizowanych w cieczy jonowej pozwala na łatwą izolację katalizatora z układu reakcyjnego po zakończeniu procesu, co korzystnie wpływa na parametry produktu. W celu wyodrębnienia układu katalitycznego metodą dekantacji z mieszaniny poreakcyjnej należy, po ochłodzeniu do temp. min. 60 °C i rozwarstwieniu fazy katalizatora od fazy produktu, zlać mieszaninę z katalizatora pozostawiając go w reaktorze. Wydzielony katalizator może zostać użyty ponownie w takim samym procesie po dodaniu nowej porcji reagentów. Należy ograniczyć czas kontaktu produktu oraz katalizatora z wilgocią stosując poduszkę gazu obojętnej. Destylacja ma na celu usunięcie pozostałej ilości nieprzereagowanych surowców, produktu natomiast, ze względu na jego dużą lepkość i wysoką temperaturę wrzenia nie destyluje się.

W badaniach technologicznych założono wielkość produkcji na poziomie 10 ton/rok. W celu osiągnięcia założonego tonażu produkcji przewidziano 250 szarż po 40 kg produktu każda. Taka wielkość szarży może być uzyskana w systemie jednozmianowym; wyliczenie obejmujące czas trwania poszczególnych operacji w odniesieniu do 1 szarży przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Czas trwania poszczególnych operacji i zużycie robocizny w procesie otrzymywania funkcjonalizowanych polisiloksanów

Tabela 1. Duration of particular operations and labor consumption in the process of obtaining functionalized polysiloxanes

Operacja	Czas trwania, h	Zużycie robocizny, h
Przygotowanie aparatury	1,00	1,00
Ogrzanie surowców	1,00	0,25
Hydrosililowanie i chłodzenie	3,00	0,25
Dekantacja katalizatora	0,50	0,50
Destylacja	2,00	0,50
Razem	7,50	2,50

Proces addycji (hydrosililowania) może być prowadzony w reaktorze szklanym lub stalowym emaliowa-

nym o pojemności 75 dm³, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, płaszcz grzewczy oraz zawór spustowy. Dekantacja nie wymaga dodatkowego sprzętu. Do usunięcia produktu z katalizatora użyć można układu próżniowego połączonego z odbieralnikiem lub odpowiedniej pompy.

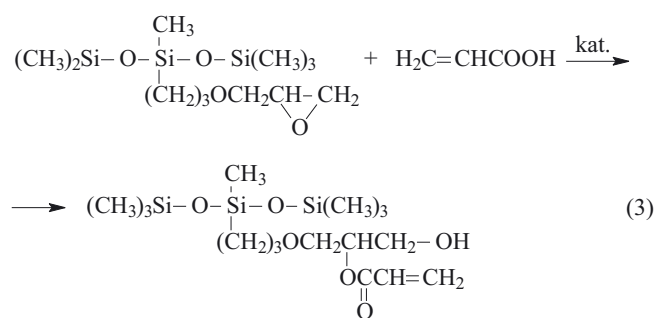
SYNTEZY FUNKCJONALIZOWANYCH POLISILOKSANÓW NA PODSTAWIE EPOKSYFUNKCYJNYCH PREKURSÓRÓW SILIKONOWYCH

Epoksyfunkcyjne polisiloksany to jedna z najlepiej poznanych i najważniejszych grup modyfikowanych silikonów [1, 29, 30]. Duża reaktywność pierścienia oksiranowego sprawia, że związki te znajdują szereg zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu. Ze względu na obecność w takich polisiloksanach trójczłonowego, silnie kątowno naprężonego pierścienia ulegającego łatwo rozerwaniu, związki takie stanowią materiał wyjściowy do otrzymywania różnorodnych pochodnych polimerowych.

Epoksyfunkcyjne siloksany łatwo reagują ze związkami zawierającymi aktywny atom wodoru. Na przykład w wyniku reakcji z glikolem polietylenowym powstaje środek powierzchniowo czynny wykorzystywany jako regulator spieniania poliuretanów. Omawiane siloksany są surowcem wyjściowym do syntezy całej gamy innych jonowych środków powierzchniowo czynnych [29, 31, 32].

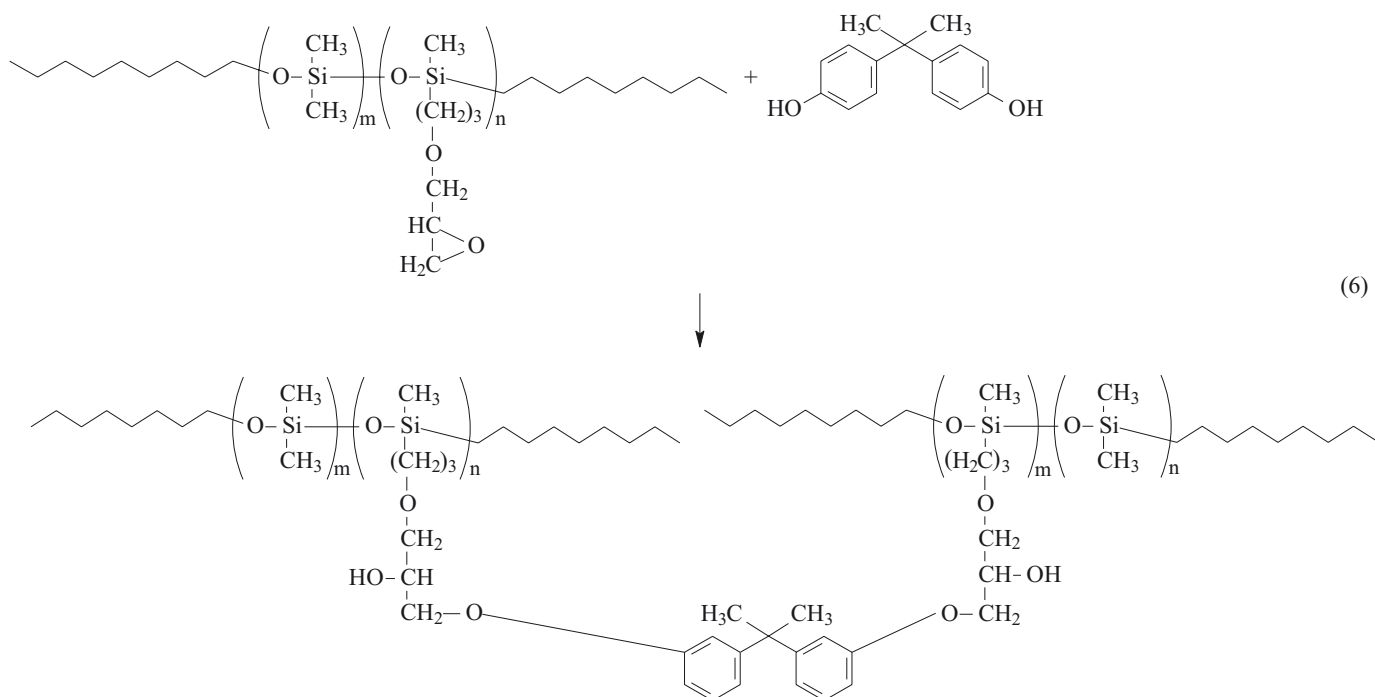
W ramach naszych badań przeprowadzono syntezy, wyodrębniono oraz scharakteryzowano metodą spektroskopową dużą grupę modyfikowanych siloksanów.

Przykład modyfikacji stanowi reakcja epoksyfunkcyjnych siloksanów z kwasem akrylowym zrealizowana przy użyciu trietyloaminy jako katalizatora [równanie (3)].



Tego typu modyfikacja prowadziła do siloksanowych pochodnych z wysoce reaktywnymi, podatnymi na wolnorodnikową polimeryzację grupami akrylowymi, które mogą być następnie wykorzystane w syntezie kopolimerów blokowych [33].

Innym, zasługującym na szczególną uwagę przykładem modyfikacji są reakcje epoksyfunkcyjnych siloksanów z fluorowanymi alkoholami. Ich produkty (fluorowane silikony) stanowią jedną z ważniejszych grup funkcjonalizowanych silikonów. Ponieważ jednak ich



siarczanie 1,2,3-trimetyloimidazolu [TriMIM][MeSO₄] jako cieczy jonowej przeprowadzono optymalizację syntezy modyfikowanych polisiloksanów w skali wielokolaboratoryjnej (kilkunastu kilogramów). Opracowano technologie produkcji (w skali 10 ton/rok) kilku podstawowych funkcjonalizowanych polisiloksanów wykorzystujące powyżej wymieniony układ katalityczny. Funkcjonalizowane polisiloksany dzięki swojej reaktywności mogą być następnie przekształcane w inne pochodne polisiloksanowe, mogą też stanowić surowiec do syntezy materiałów hybrydowych.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego MNiSzW Nr N N205 273635.

LITERATURA

- Jones R. G., Ando W., Chojnowski J.: „Silicon-Containing Polymers”, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 2000.
- „Hybrid Materials” (red. Kickelbick G.), Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- „Functional Hybrid Materials” (red. Gomez-Romero P., Sanchez C.), Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- Brook M. A.: „Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry”, John Wiley & Sons, New York 2000.
- Marciniak B., Maciejewski H., Pietraszuk P., Pawluć P.: „Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances”, Springer, Dordrecht 2009.
- Marciniak B., Krzyżanowski P., Walczuk-Guściora E., Duczmal W.: *J. Mol. Catal.* 1999, **144**, 263.
- Maciejewski H., Marciniak B., Błażejewska-Chadyniak P., Dąbek I.: w pracy zbiorowej „Organosilicon Chemistry VI. From Molecules to Materials” (red. Auner N., Weis J.), Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- Zgł. Pat.* P-351 451 (2001).
- Marciniak B., Walczuk E., Błażejewska-Chadyniak P., Chadyniak D., Kujawa-Welten M., Krompiec S.: „Organosilicon Chemistry V. From Molecules to Materials” (red. Auner N., Weis J.), Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- Zgł. Pat.* P-351 449 (2001).
- Zgł. Pat.* P-351 450 (2001).
- Dyson P. J., Geldbach T. J.: „Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids”, Springer, Dordrecht 2005.
- Parvulescu V. I., Hardacre Ch.: *Chem. Rev.* 2007, **107**, 2615.
- Adams D. J., Dyson P. J., Tavern S. J.: „Chemistry in Alternative Reaction Media”, Wiley, Hoboken 2004.
- Aubin S., Le Floch F., Carrie D., Guegan J. P., Vaultier M.: w pracy zbiorowej „Ionic Liquids. Industrial Applications for Green Chemistry” (red. Rogers R. D., Seddon K. R.), ACS, Washington 2002.
- Van den Broeke J., Winter F., Deelman B. J., Van Koten G.: *Org. Lett.* 2002, **4**, 3851.
- Peng J., Li J., Bai Y., Gao W., Qiu H., Wu H., Deng Y., Lai G.: *J. Mol. Catal. A* 2007, **278**, 97.
- Peng J., Li J., Bai Y., Qiu H., Jiang K., Jiang J., Lai G.: *Catal. Commun.* 2008, **9**, 2236.
- Weyershausen B., Hell K., Hesse U.: *Green Chem.* 2005, **7**, 283.
- Weyershausen B., Hell K., Hesse U.: *ACS Symp. Ser.* 2005, **902**, 133.
- Geldbach T. J., Zhao D., Castillo N. C., Laurency G., Weyershausen B., Dyson P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 9773.

22. Hofmann N., Bauer A., Frey T., Auer M., Stanjek V., Schulz P. S., Taccardi N., Wasserscheid P.: *Adv. Synth. Catal.* 2008, **350**, 2599.
23. Maciejewski H., Wawrzynczak A., Dutkiewicz M., Fiedorow R.: *J. Mol. Catal. A* 2006, **257**, 141.
24. Marciniak B., Maciejewski H., Szubert K., Kurdykowska M.: *Monatshefte für Chemie* 2006, **137**, 605.
25. Bradaric Ch. J., Downard A., Kennedy Ch., Robertson A. J., Zhou Y.: *The Strem Chemiker* 2003, **20**, 1.
26. Maciejewski H., Szubert K., Marciniak B., Pernak J.: *Green Chemistry* 2009 (przyjęte do druku).
27. *Zgł. Pat.* P-380 734 (2006).
28. *Zgł. Pat.* P-380 735 (2006).
29. Maciejewski H., Dąbek I., Szubert K., Marciniak B.: *Przem. Chem.* 2006, **85**, 946.
30. Maciejewski H., Dąbek I., Marciniak B.: *Polimery* 2004, **49**, 677.
31. Hill R. M.: „Silicone Surfactants”, Marcel Dekker, New York 1999.
32. Fleute-Schlachter I., Feldman-Kranke G.: w pracy zbiorowej „Novel Surfactants. Preparation, Application and Biodegradability” (red. Holmberg K.), Marcel Dekker, New York 2003.
33. Maciejewski H., Dąbek I., Marciniak B.: dane dotychczas niepublikowane.
34. *Zgł. Pat.* P-386 072 (2009).
35. Crivello I. V., Fen M.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1991, **29**, 1853.
36. Liu J., Xu T., Gong M., Fu Y.: *J. Membr. Sci.* 2005, **264**, 87.