

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

PAWEŁ ROŚCISZEWSKI, ROCH KAZIMIERCZUK, JOANNA SOŁTYSIAK

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Syntezy silseskwioksanów z różnymi podstawnikami organicznymi

Streszczenie — Opisano syntezę 12 odmian poli[alkilo(arylo)silseskwioksanów] z różnymi podstawnikami alkilowymi, fenyłowymi, winylowymi i karbofunkcyjnymi przy atomie krzemu. Podano wynik analiz wybranych próbek silseskwioksanów metodami FT-IR, NMR, GPC, spektrografii masowej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

Słowa kluczowe: poli[alkilo, winylo, fenylo)silseskwioksany, podstawniki karbofunkcyjne, synteza, struktura.

SYNTHESES OF SILSESQUIOXANES WITH VARIOUS ORGANIC SUBSTITUENTS

Summary — Easy feasible and effective methods of the synthesis of silsesquioxanes [equations (1) — (6)] were elaborated. Twelve types of these products with various organic substituents: the same (Table 1 and 3) or different ones (Table 2 and 3) at silicon atom were obtained. Alkyl, phenyl, vinyl or carbofunctional groups act as substituents. Silsesquioxanes obtained were characterized using the following methods: FT-IR (Fig. 2), ^1H NMR (Fig. 3), ^{29}Si NMR, gel permeation chromatography, mass spectrometry (Fig. 4) and scanning electron microscopy (Fig. 5). Molecular weights of liquid silsesquioxanes (soluble in organic solvents) were usually in the range 500—1500 g/mol. Some samples of poly(methyl silsesquioxanes) consisted of spherical particles of dimensions 50—150 nm. It has been found from the results of structural investigations of the products that the structures of closed cage type — mainly T_8 (Fig. 1) are formed.

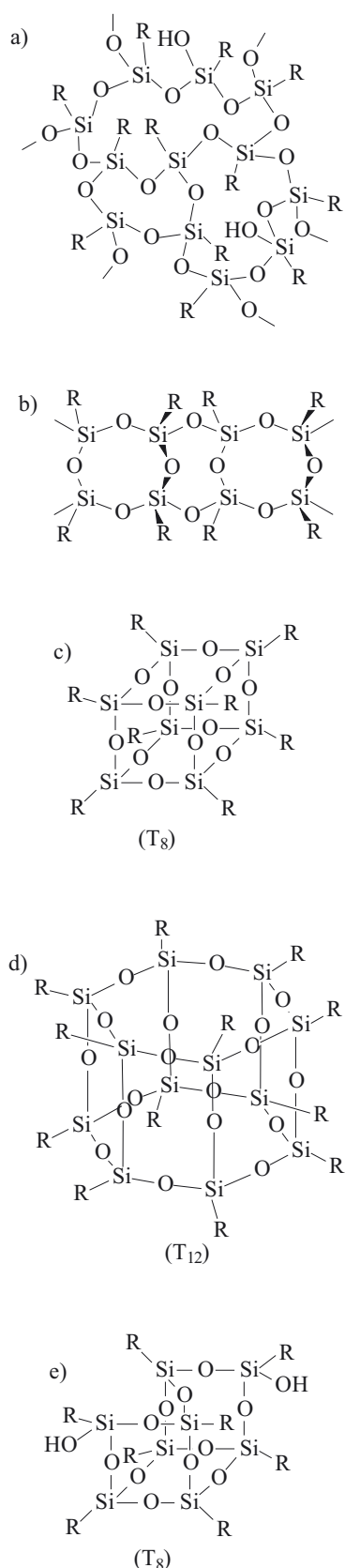
Key words: poly[alkyl, vinyl, phenyl] silsesquioxanes], carbofunctional substituents, synthesis, structure.

SILSESKWIOKSANY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Silseskwioksanami nazywane są polisiloksany organiczne zbudowane z trójfunkcyjnych elementów siloksanowych „T” o wzorze ogólnym $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$ (gdzie R oznacza atom H bądź grupę alkilową lub aryłową), mające różną strukturę przestrzenną. Najprostsze poli(metylosilseskwioksany) zostały już otrzymane i opisane przed blisko 60 laty [1], ale nadal są przedmiotem badań [2], znajdując także nowe interesujące zastosowania [3]. Podobnie ważną pozycję zajmują fenylosilses-

kwioksany opisane nieco później, bo w latach 60. ubiegłego wieku [4].

Podstawową metodą syntezy silseskwioksanów jest polikondensacja hydrolityczna — w środowisku kwaśnym lub alkalicznym — odpowiednich alkilo- i/lub arylosilanów RSiX_3 , gdzie R ma podane uprzednio znaczenie, a X oznacza atom Cl, grupę OR' , OCOR' , NH_2 lub inny, ulegający hydrolizie podstawnik. Powstające w tym procesie grupy silanolowe (HO-Si) kondensują, tworząc rozmaite struktury: drabinkowe, klatkowe lub usieciowane przestrzennie (rys. 1) [5, 6]. Klatki silses-



Rys. 1. Możliwe struktury silseskwioxanów: a) nieuporządkowanej sieci, b) drabinkowa, c) klatkowa T₈, d) klatkowa T₁₂, e) niecałkowicie zamkniętej klatki

Fig. 1. Possible structures of silsesquioxanes: a) random net, b) ladder structure, c) T₈ cage structure, d) T₁₂ cage structure, e) partially closed cage structure

kwioksanów mają wymiary mniejsze niż 1 nm, ale ich wyodrębnienie w postaci nanoproszków wymaga specjalnych technik. W literaturze ukazały się doniesienia dotyczące sferoidalnych poli(metylosilsekwioxanów) o średnicach 6—30 nm otrzymywanych metodą polikondensacji emulsyjnej z zastosowaniem specjalnych emulgatorów [5].

Interesującą, szybko ostatnio rozwijającą się odmianą są mostkowe silsekwioxany otrzymywane z różnych związków organicznych podstawionych ugrupowaniami tris-alkoksylosililowymi lub tris-chlorowcosililowymi, takich jak np. bis-trimetoksylosililietan (MeO)₃SiCH₂CH₂Si(OMe)₃, lub bistrichlorosililobenzen Cl₃SiC₆H₄SiCl₃ [7, 8].

Żywiotowo rozwijającą się klasą opartych na krzemie związków wielkocząsteczkowych są, obok różnych silsekwioxanów, rozmaite hybrydowe polimery krzemorganiczne otrzymywane z poli(wodorosilsekwioxanów) w reakcjach hydrosililowania, na drodze kopolimeryzacji różnych alkenylosilsekwioxanów z monomerami lub oligomerami winylowymi, poprzez kondensację glicydoksylosilsekwioxanów z poliamidami, a także w wyniku wielu innych reakcji [9—12]. Rozwijają się również klasa silsekwioxanów z wbudowanymi heteroatomami — np. Al, P, Cr, Zn, Cu, Ir, Pd — wykorzystywanych m.in. jako specyficzne katalizatory [13—15].

Właściwości silsekwioxanów są oczywiście uzależnione od składu, a przede wszystkim od rodzaju podstawników organicznych i struktury cząsteczki, ale główną cechą podstawowego szkieletu siloksanowego (zwłaszcza o strukturze klatkowych wielościanów, np. T₆, T₈, T₁₂ zbudowanych odpowiednio z 6, 8 bądź 12 atomów krzemu powiązanych mostkami tlenowymi i połączonych z podstawnikami organicznymi) jest doskonała odporność cieplna, przewyższająca w przypadku np. poli(metylosilsekwioxanów) 400 °C, a poli(fenylosilsekwioxanów) 520 °C [5, 8, 16, 17]. Większość silsekwioxanów wyróżnia się także dobrą odpornością chemiczną, zwłaszcza na utlenianie, oraz specyficznymi właściwościami optycznymi, dielektrycznymi i innymi [18—20]. Jak można było oczekiwać, tak różnorodna klasa związków krzemorganicznych jaką są silsekwioxany znajduje stale nowe możliwości praktycznego wykorzystania — jako specjalne materiały powłokowe, nanonapełniacze, katalizatory, składniki i półprodukty do syntezy nowych hybrydowych materiałów oraz wiele innych [21—25].

Silsekwioxany są przedmiotem intensywnych studiów wielu placówek badawczych na całym świecie, czego dowodem jest zazwyczaj kilkanaście streszczeń publikacji i patentów w każdym ukazującym się co 2 tygodnie zeszycie Chemical Abstracts (są one wykazywane w indeksie rzeczowym jako „silsesquioxane”), a także szereg obszernych zbiorczych publikacji i rozdziałów w monografiach. Wiele silsekwioxanów i półproduktów do ich syntezy jest już oferowanych na rynku, jak np. ok. 200 pozycji w katalogu firmy Aldrich z roku 2001.

W toku prowadzonych od ponad 50 lat w Zespole Silikonów Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie prac badawczych w dziedzinie syntezy związków krzemooorganicznych otrzymano także różne silseskwioxany. Pierwszymi, opracowanymi już w latach pięćdziesiątych i wdrożonymi do produkcji, były poli(metylosilseskwioxany) otrzymane w reakcji metylo-trichlorosilanu z wodą i przerabiane dalej, na drodze rozpuszczania w ługu potasowym, na środek hydrofobizujący dla budownictwa [26]. Syntetyzowano także w latach 1976—82, na zapotrzebowanie przemysłu farb i lakierów, oligomer butylofenylosiloksanolowy do modyfikacji farb alkidalowych. Oligomer ten otrzymywano w wyniku kondensacji fenylotrichlorosilanu z butylo-trietoksylsilanem. Miał on strukturę drabinkowego poli(butylofenylosilseskwioxanu) [27, 28]. Przed trzema laty rozpoczęto serię syntez silseskwioxanów z monomerów trójfunkcyjnych mających różne podstawniki organiczne przy atomie krzemu [29], co właśnie stanowi przedmiot niniejszego artykułu.

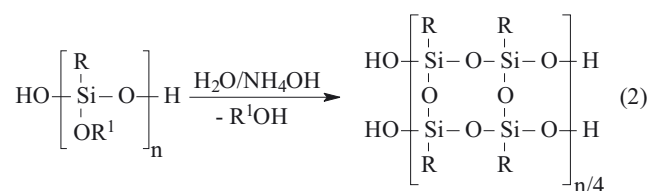
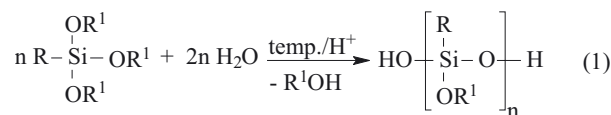
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do syntezy silseskwioxanów zastosowano następujące organosilany: metylo-trichlorosilan i fenylotrichlorosilan (Silikony Polskie Sp. z o.o., Nowa Sarzyna), metylo-trietoksylsilan, metylo-trimetoksylsilan, fenylotrietoksylsilan, winylo-triacetoksylsilan i metakryloksypropylo-trimetoksylsilan (Wacker Silicones GmbH), *i*-butylo-trietoksylsilan i oktylo-trietoksylsilan (Sivento Chemie GmbH), winylo-trietoksylsilan i 3-chloropropylo-trimetoksylsilan (Unisil Sp. z o.o., Tarnów) oraz 3-aminopropylo-trietoksylsilan (Witco Europe). Jako katalizatory dodatkowej polikondensacji posłużyły wodorotlenek tetrametyloamoniowy i wodorotlenek tetraetyloamoniowy, a także $AlCl_3$ i kwas trifluorometanosulfonowy, emulgatorem był zaś chlorek cetylo-trimetyloamoniowy (Aldrich). Ponadto wykorzystywano materiały pomocnicze, takie jak octan etylu, toluen, kwas solny i woda amoniakalna.

Synteza różnych silseskwioxanów z jednym typem podstawnika organicznego

Opracowano metodę dwustopniowej polikondensacji hydrolitycznej alkilo- lub arylo-trialkoksylsilanów, prowadzonej na pierwszym etapie z niedomiarem stechiometrycznym wody w środowisku kwaśnym, a na następnym — z nadmiarem wody w alkalicznym środowisku roztworu amoniaku [równania (1) i (2)]. Wyodrębnianie produktu i dalsze operacje zależały od postaci otrzymanego silseskwioxanu. Silseskwioxany tworzące proszki odsączano i płukano wodą. W przypadku drobnoziarnistych osadów trudnych do filtracji, mieszaninę reakcyjną zateżano pod obniżonym ciśnieniem (odpędzając amoniak oraz rozpuszczalniki) i suszono.

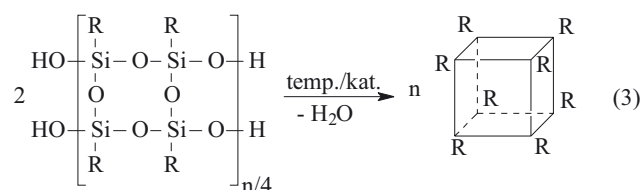


Otrzymany proszek lub pastę, w postaci zawiesiny w heksanie, płukano wodą albo mieszaniną wody z etanolem bądź metanolem. Pewnym utrudnieniem było usuwanie pozostałości emulgatora (stosowanego podczas niektórych polikondensacji w celu otrzymania drobnoziarnistych proszków), wymagające dłuższego płukania.

Specyficznym przypadkiem był poli(3-aminosilseskwioxan) rozpuszczający się w fazie wodnej, z której wyodrębniano go po zateżeniu w wyniku destylacji pod obniżonym ciśnieniem (również odpędzanie amoniaku oraz rozpuszczalników) i wysuszenia do postaci folii.

Ciekłe, niemieszalne z wodą silseskwioxany, wyodrębniano na drodze oddzielania od fazy wodnej, z ewentualnym dodatkowym rozcieńczeniem wybranym rozpuszczalnikiem i płukania wodą, po czym odpędzania rozpuszczalnika pod obniżonym ciśnieniem.

Ciekłe silseskwioxany [produkty z równania (2), w których metodą IR stwierdzono obecność grup silanowych] poddawano dodatkowej polikondensacji, ogrzewając je z wodorotlenkiem tetraetyloamoniowym (TEAH) lub tetrametyloamoniowym (THAM) jako katalizatorami [równanie (3)].



Wykorzystując różne alkylotrialkoksylsilany, fenylotrietoksylsilan, a także karbofunkcyjne trialkoksylsilany i wykonując po kilka prób każdej z syntez otrzymano 8 odmian silseskwioxanów (warunki — por. tabela 1). Poniżej podano szczegółowy opis przebiegu syntezy poli(3-chloropropylosilseskwioxanu) (CPSO-2). Do syntezy wykorzystano 3-chloropropylo-trimetylosilan („Unisilan 311”, dodatkowo przedestylowany pod obniżonym ciśnieniem) w ilości 60 g (0,3 mola), rozcieńczony porcją 100 g octanu etylu. Do roztworu tego monomeru wkroplono, mieszając, 8 g wody destylowanej, a następnie dodano jeszcze 1 ml stężonego kwasu solnego. Całość mieszano przez 30 min; towarzyszył temu wzrost

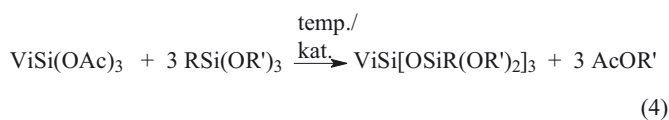
temp. z 22 °C do 34 °C. Otrzymaną mieszaninę pozostawiono do następnego dnia, po czym wkroplono ją w ciągu 30 min, energicznie mieszając, do 700 g wody z dodatkiem 21 g 27-proc. wody amoniakalnej mieszając następnie przez 4 h w temp. 20—22 °C. Po 24 h stwierdzono wydzielenie fazy olejowej na dnie kolby. Po zdekantowaniu fazy wodnej, fazę olejową rozcieńczono dodatkiem 130 g toluenu, po czym trzykrotnie przepłukano w rozdzielaczu porcjami po ok. 200 ml wody destylowanej, dodając do niej 30 g *n*-butanolu w celu uzyskania lepszego rozdziału faz. Otrzymany roztwór przesączono przez bibułę i zatężono pod obniżonym ciśnieniem do ilości 75 g.

Po stwierdzeniu w widmie IR produktu pasm świadczących o obecności reaktywnych grup silanolowych (por. rys. 2a), poddano otrzymany roztwór polikondensacji termicznej. W tym celu dodano 1 ml 25-proc. wodnego roztworu wodorotlenku tetrametyloamoniowego i ogrzewano w ciągu 4 h w warunkach wrzenia (95—107 °C) w kolbie zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną; w nasadce odebrano 2 ml wody.

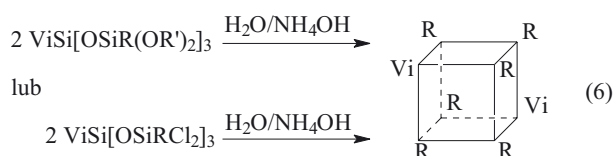
Z otrzymanego roztworu usunięto rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem 40 hPa (30 mm Hg) przerywając tę operację po osiągnięciu w kolbie temp. 120 °C. Uzyskano 35 g żółtawego oleistego silseskwioksanu, będącego jak wykazały opisane dalej badania analityczne, prawie czystym okta(3-chloropropylsilseskwioksanem), którego widmo IR przedstawiono na rys. 2b. Wydajność syntezy wynosiła 90,4 % wydajności teoretycznej.

Synteza silseskwioksanów z mieszanymi podstawnikami organicznymi

Dodatkowo opracowano specjalną metodę syntezy silseskwioksanów z mieszanymi podstawnikami organicznymi — winylowymi oraz alkilowymi lub fenyłowymi — o strukturze klatkowej, z regularnie rozmieszczonymi grupami winylowymi. Pierwszym etapem syntezy była tu prowadzona w warunkach bezwodnych kondensacja heterofunkcyjna winylotriacetoksyilanu



lub



z trójfunkcyjnym alkilo- lub fenylosilanem, w stosunku molowym 1:3, biegnąca wg równania (4) lub (5). Proces ten prowadzono ogrzewając w kolbie z nasadką destylacyjną substraty w obecności katalizatora [AlCl₃ lub kwasu trifluorometanosulfonowego (TFMS)]; kontrolowano przy tym ilość odbieranych produktów kondensacji — octanu alkilu lub chlorku acetylu (por. tabela 2).

Otrzymany w ten sposób reaktywny tetrasiloksan poddawano dalszej polikondensacji hydrolytycznej wodą z dodatkiem wodorotlenku amonu jako katalizatora, licząc na powstanie diwinyloheksaalkilooktasilseskwioksanów o strukturze klatkowej [równanie (6)].

Przeprowadzono blisko 20 prób syntezy tego typu czterech odmian diwinyloheksaalkilo(fenylo)oktasilseskwioksanów wykorzystując jako monomery, obok winylotriacetoksyilanu, metylotrietoksyilan, metylotrimetoksyilan, fenylotrietoksyilan, fenylotrichlorosilan, oktylotrietoksyilan lub *i*-butylotrietoksyilan. Poniżej przedstawiono szczegółowe opisy dwóch syntez takich silseskwioksanów z mieszanymi podstawnikami: diwinyloheksaizobutylooktasilseskwioksanu (BVSO-2) (a) oraz diwinyloheksametylooktasilseskwioksanu (MVSO-2) (b).

a) Mieszaninę 70 g (0,3 mola) winylotriacetoksyilanu i 200 g (0,91 mola) *i*-butylotrietoksyilanu z dodatkiem 0,08 ml kwasu trifluorometanosulfonowego ogrzewano w kolbie z kolumną destylacyjną Vigreux w ciągu 11 h (z przerwami) w temp. 140—160 °C, zbierając powstający octan etylu. Reakcję przerwano po zakończeniu wydzielania się octanu; odebrano 47 g octanu, co odpowiada 52 % ilości obliczonej teoretycznie. Otrzymany siloksan w ilości 224 g przefiltrowano i poddano destylacji pod ciśnieniem 133—665 Pa (1—5 mm Hg), zbierając 100 g przedgonów (temp. 86—96 °C), 55 g międzyfrakcji (do 160 °C) i dwóch frakcji uznanych za główne (na podstawie kontroli współczynnika refrakcji i widm FT-IR), mianowicie frakcji VI odebranej w temp. 161—181 °C/267 Pa (2 mm Hg) o $n_D = 1,421$ (32,5 g) oraz frakcji VII o temperaturze wrzenia 187—207 °C/133 Pa (1 mm Hg) o $n_D = 1,427$ (11 g). Ilość pogonów wynosiła 10 g.

Część (20 g) frakcji VI rozcieńczono dodatkiem 100 g toluenu i poddano polikondensacji hydrolytycznej, wkraplając ją do 200 g wody z dodatkiem 7 g 25-proc. wodnego roztworu amoniaku o temp. 21 °C. Po wymieszaniu w ciągu 1 h oddzielono fazę wodną, a pozostały roztwór przepłukano 5-krotnie wodą do zubożenia. Następnie odpędzono pod obniżonym ciśnieniem toluen, otrzymując 22,5 g produktu (BVSO-2C). Poddano go dodatkowej polikondensacji termicznej, dodając 15 g ksylenu i 0,6 ml wodorotlenku tetrametyloamoniowego (25-proc. roztwór wodny) oraz następnie ogrzewając w kolbie z termometrem i nasadką azeotropową połączoną z chłodnicą zwrotną. Po upływie 6 h ogrzewania w temperaturze wzrastającej od 77 °C do 120 °C proces przerwano, a otrzymaną mieszaninę reakcyjną przepłukano wodą i poddano destylacji pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 12 g produktu końcowego (BVSO-2D). Na podstawie analizy FT-IR

stwierdzono obecność siloksanów zawierających grupy winylowe obok izobutylowych.

b) Do mieszaniny 46 g (0,2 mola) winylotriacetoksylanu i 82 g (0,6 mola) metylotrimetoksylanu rozcieńczonej 60 g toluenu dodano 0,5 ml kwasu trifluorometanosulfonowego i ogrzewano w temp. ok. 105 °C w kolbie z nasadką azeotropową połączoną z chłodnicą zwrotną. W ciągu 6,5 h odebrano w nasadce 43 g octanu metylu (97 % ilości obliczonej teoretycznie). W kolbie pozostało 147 g czarnej cieczy, którą rozcieńczono porcją 200 g octanu etylu. Otrzymany roztwór wkropiono, intensywnie mieszając, w ciągu 260 min do 1500 g wody z dodatkiem 80 g 25-proc. wody amoniakalnej oraz 20 g chlorku cetylotrimetyloamoniowego (emulgator CTMAC); spowodowało to wzrost temperatury mieszaniny od 21 °C do 25 °C. Po dodatkowym mieszanym przez 1 h pozostawiono mieszaninę reakcyjną (w ilości 1780 g) do następnego dnia. Oddzieliło się z niej na dnie naczynia ok. 200 g fazy organicznej w postaci pasty. Pastę tę rozcieńczono dodatkiem 260 g heksanu i przesączono przez gazę, a następnie 4-krotnie przepłukano porcjami po 50 g heksanu, dekantując popłuczyny z nad osadu. Po wysuszeniu przepłukanej pasty na powietrzu i dodatkowo w suszarce w temp. 120 °C otrzymano 38 g (68 % wydajności) żółtawego, drobnoziarnistego proszku (MVSO-7D).

Metody analityczne

Do zbadania składu, budowy chemicznej i właściwości otrzymanych silseskwioksanów (obok prostych oznaczeń właściwości fizycznych, takich jak gęstość bądź współczynnik załamania światła) wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową — SEM (aparatus „JEOL JSM-5500LU” pracujący pod napięciem 10 kV), spektrometrię FT-IR (aparatus „Spektrum 1000” firmy Perkin Elmer, widma rejestrowano stosując rozdzielczość 4 cm⁻¹), a także magnetyczny rezonans jądrowy: ¹H NMR (aparatus „AC200” firmy Bruker) oraz ²⁹Si NMR (aparatus „DRX500” firmy Bruker). Ciężary cząsteczkowe oznaczano metodą chromatografii żelowej GPC (aparatus „CR4A Chromatopac” firmy Shimadzu, rozpuszczalnik tetrahydrofuran, temp. 40 °C, kolumna 10 + 2xMIXED-C) lub metodą spektroskopii masowej z jonizacją z zastosowaniem izobutanu jako reaktywnego gazu (aparatus „S.C.-MS Finnigay MAT-95”).

Wybrane próbki zbadano także metodą analizy elementarnej lub oznaczając zawartość Cl i N, a w razie potrzeby oznaczano zawartość funkcyjnych grup silanowych i winylowych (wykorzystując opracowane w IChP metody ich oznaczania w podczerwieni).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzono syntezy ośmiu odmian silseskwioksanów z różnymi indywidualnymi podstawnikami organicznymi, otrzymując:

poli(metylosilsekwioksan) — MSO,
 poli(fenylosilsekwioksan) — FSO,
 poli(oktylosilsekwioksan) — OSO,
 poli(izobutylosilsekwioksan) — BSO,
 poli(winylosilsekwioksan) — VSO,
 poli(3-chloropropylosilsekwioksan) — CPSO,
 poli(metakrylooksypropylosilsekwioksan) — MPSO oraz

poli(3-aminopropylosilsekwioksan) — APSO.

Poli(metylo-, poli(fenylo- i poli(winylosilsekwioksany) miały postać proszków, poli(oktylo-, poli(*i*-butylo-, poli(3-chloropropylo- i poli(metakrylooksypropylosilsekwioksany) — postać cieczy, a poli(3-aminopropylosilsekwioksan) otrzymano w postaci dość elastycznej folii.

Przeprowadzono także syntezy czterech odmian polisilsekwioksanów z mieszanymi podstawnikami przy atomie krzemu; były to:

diwinyloheksametylooktasilsekwioksan (MVSO),
 diwinyloheksafenylooktasilsekwioksan (FVSO),
 diwinyloheksaizobutylooktasilsekwioksan (BVSO) i
 diwinyloheksaoktylooktasilsekwioksan (OVSO).

Przebieg i wyniki wybranych syntez wymienionych silseskwioksanów z jednym typem podstawników zestawiono w tabeli 1, a opis wybranych syntez silseskwioksanów z innym podstawnikiem obok winylowego — w tabeli 2. Niektóre dane dotyczące obliczonego składu struktur klatkowych przedstawicieli otrzymanych silseskwioksanów wraz z wynikami oznaczeń analitycznych oraz wynikami badania wybranych właściwości fizycznych przedstawiono w tabeli 3.

Zmiany w strukturze poli(3-chloropropylosilsekwioksanu) (CPSO-2) podczas polikondensacji (na podstawie widm FT-IR), a więc zanik charakterystycznych dla grup HO-Si pasm 3450—3700 cm⁻¹ oraz wskazującą na tworzenie się struktur pierścieniowych zmianę w zakresie pasm 1050—1160 cm⁻¹ pokazano na rys. 2.

Metoda FT-IR posłużyła również, obok wspomnianego już oznaczania grup silanowych, do określania zawartości podstawników winylowych przy atomie krzemu. Na przykład, zbadana tą właśnie metodą zawartość grup winylowych w próbce poli(*i*-butylowinylsilsekwioksanu) (BVSO-2D) wyniosła 6,52 %, co jest wartością zbliżoną do obliczonej wartości teoretycznej (7,07 %, por. tabela 3).

Strukturę tego samego produktu potwierdzono na podstawie analizy widm ¹H NMR (rys. 3). Pojawienie się na niezalączonym widmie ²⁹Si NMR sygnału przy δ = -68,6 ppm wskazuje na tworzenie się zamkniętej klatki silseskwioksanowej T₈ [24, 25]. Potwierdza to także analiza spektrogramu masowego (rys. 4), na którym występuje dominujący sygnał przy M = 1037, co wskazuje na przewagę w produkcji układu klatki T-8 (por. tabela 3).

Zdjęcie SEM wybranego sferoidalnego, drobnoziarnistego poli(metylosilsekwioksanu) (MSO-3 wg tabeli 1) przedstawia rys. 5; można oszacować na jego podsta-

Tabela 1. Warunki i wyniki syntezy różnych silseskwioxanów z jednym typem podstawnika przy atomie krzemu
Table 1. Conditions and results of the syntheses of various silsesquioxanes with one type of substituents at silicon atom

Substraty	Symbole ^{a)}									
	MISO-3	FSO-16	BSO-1	OSO-1	CPSO-2	MPSO-1	MPSO-3	VSO-2	APSO-6	
Monomer — wzór g/mol	MeSi-(OEt) ₃ 85/0,5	PhSi-(OEt) ₃ 240/1,0	<i>i</i> -BuSi-(OEt) ₃ 43/0,2	OKSi-(OEt) ₃ 55/0,2	ClPr-Si-(OMe) ₃ 60/0,3	CH ₂ =C(CH ₃)- -COPr-Si-(OMe) ₃ 50/0,2	CH ₂ =C(CH ₃)- -COPr-Si-(OMe) ₃ 122/0,5	CH ₂ =CH-Si(OAc) ₃ 70/0,3	H ₂ NPrSi-(OEt) ₃ 110/0,5	
Rozpuszczalnik, ilość g	EtOAc, 200	EtOAc, 400	EtOAc, 100	EtOAc, 100	EtOAc, 100	EtOAc, 100	EtOAc, 140 <i>i</i> -PrOH, 30	EtOAc, 150	<i>i</i> -PrOH, 400	
Woda, g/moli	18/1,0	36/2	5/0,28	5/0,28	8/0,44	5/0,28	18/1,0	12/0,68	20/1,1	
Katalizator, g	HCl, 1,0	HCl, 5	HNO ₃ , 0,5	HNO ₃ , 0,5	HCl, 1,0	HNO ₃ , 0,5	HCl, 1,0	—	TMAH, 1	
Hydrolyza, °C/h	73/4 + 20/18	80/2,5 + 20/18	20/18	20/18	23/20	20/18	70/3 + 22/18	22/20	20/18 + 80/3	
Półprodukt, ilość g	303	670	148	160	168	155	310 + 40 toluen	1000	850	
Woda, g	1500	3500	500	500	700	500	1300	170	30	
25-proc. NH ₄ OH, g	100	200	15	15	21	10	80	—	—	
Emulgator, symbol, g/%	CTMAC, 15/0,9	CTMAC, 50/1,3	—	—	—	—	—	—	—	
Polikondensacja, hydrol, °C/h	20—22/4	18—21/5	20/5	20/5	20/4	22/5	20—22/3	12—20/4	21—26/4	
Polikondensacja termiczna, °C/h	—	—	94—96/7	103—104/8	103—108/4	102/6	89/2,5	68/2	—	
Katalizator, symbol, ilość ml	—	—	TEAH, 0,5	TEAH, 0,5	TMAH, 1	TEAH, 0,5	TMAH, 0,5	TMAH, 0,5	—	
Produkt postać, ilość g	MISO-3D proszek, 47	FSO-16D proszek, 68	BSO-1C olej, 10	OSO-1B olej, 26	CPSO-2B olej, 35	MPSO-1B olej, 31	MPSO-3D olej, 77	VSO-2E proszek, 14	APSO-6D folia, 72	

^{a)} Symbol — por. tekst.

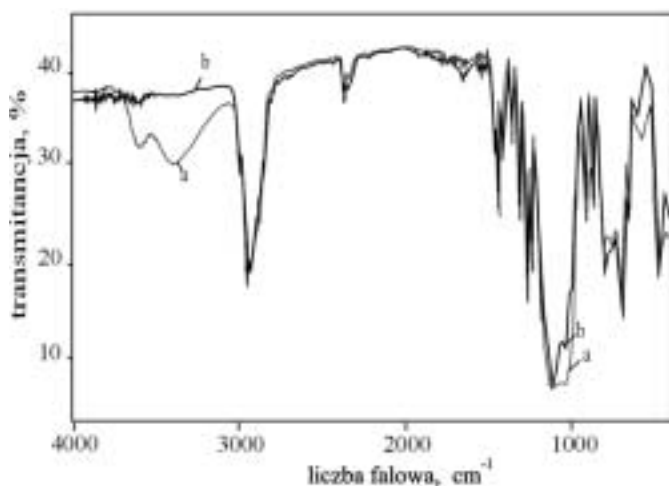
Tabela 2. Warunki i wyniki kondensacji heterofunkcyjnej — pierwszy etap syntezy poli(alkilo)winylosilseskwioxanów
Table 2. Conditions and results of heterofunctional condensation — the first stage of the synthesis of poly(alkyl, vinyl, phenyl) silsesquioxanes

Symbol produktu	Substraty	Katalizator, % a) AlCl ₃ , b) TFMS	Warunki		Ilość AcOEt (AcOCl) % teor.	Wydajność kondensacji % teor.
			czas, h	temp., °C		
MVSO-4	MeSi(OEt) ₃	a) 1,5	101	142—21	ok. 53	ok. 95
MVSO-4	MeSiCl ₃	a) 1,5	4,5	104—17	ok. 100	—
MVSO-7	MeSi(OMe) ₃	b) 0,25	6,5	105—20	43	ok. 98
PVSO-1	PhSi(OEt) ₃	a) 1,5	65	158—16	ok. 84	ok. 90
PVSO-5	PhSiCl ₃	a) 1,5	5	117—20	ok. 45	—
OVSO-1	OctSi(OEt) ₃	a) 1,5	95	160—80	ok. 66	ok. 55
BVSO-1	<i>i</i> -BuSi(OEt) ₃	b) 1,0	34	140—60	ok. 67	ok. 95
BVSO-2	<i>i</i> -BuSi(OEt) ₃	b) 1,0	11	140—90	ok. 47	ok. 75

T a b e l a 3. Przewidywany skład i oznaczone właściwości poli(alkilosilsekwioxanów)

T a b e l e 3. Poly(alkylsilsesquioxanes) compositions calculated and the properties determined

Symbol	Wzór sumaryczny (przewidywany)	Ciężar cząsteczkowy		Zawartość V_i , %		Zawartość grup funkcyjnych, %			Współczynnik refrakcji	Postać fizyczna
		obl.	ozn.	obl.	ozn.	rodzaj	obl.	ozn.		
MSO-3D	$Me_8Si_8O_{12}$	536	—	—	—	—	—	—	—	proszek
FSO-16D	$Ph_8Si_8O_{12}$	1032	—	—	—	—	—	—	—	proszek
BSO-1C	$Bu_8Si_8O_{12}$	872	1011	—	—	HO(-Si)	—	0,3	1,437	olej
OSO-1C	$Oct_8Si_8O_{12}$	1320	2264	—	—	HO(-Si)	—	0,3	1,450	olej
VSO-2D	$Vi_8Si_8O_{12}$	632	—	—	—	—	—	—	—	proszek
CPSO-2B	$(ClPr)_8Si_8O_{12}$	1036	1037	—	—	Cl(-CH ₂)	27,4	23,9	—	olej
MPSO-1B	$(MethacrPr)_8Si_8O_{12}$	1432	751	—	—	CH ₂ =C(HO(-Si	14,5	7,2; 0,2	—	olej
APSO-6D	$(H_2NPr)_8Si_8O_{12}$	880	—	—	—	-N(H ₂)	12,7	9,1	—	folia
MVSO-4C	$Me_6Vi_2Si_8O_{12}$	560	—	9,6	7,6	—	—	—	—	proszek
PhVSO-1C	$Ph_6Vi_2Si_8O_{12}$	932	527	5,8	2,8	—	—	—	—	proszek
PhVSO-5B	$Ph_6Vi_2Si_8O_{12}$	932	—	5,8	—	—	—	—	—	proszek
OVSO-1C	$Oct_6Vi_2Si_8O_{12}$	1100	—	4,9	—	—	—	—	1,438	olej
BVSO-1D	<i>i</i> -Bu ₆ Vi ₂ Si ₈ O ₁₂	764	668	7,07	6,45	—	—	—	1,422	ciecz
BVSO-2D	<i>i</i> -Bu ₆ Vi ₂ Si ₈ O ₁₂	764	—	7,07	6,52	—	—	—	1,422	ciecz



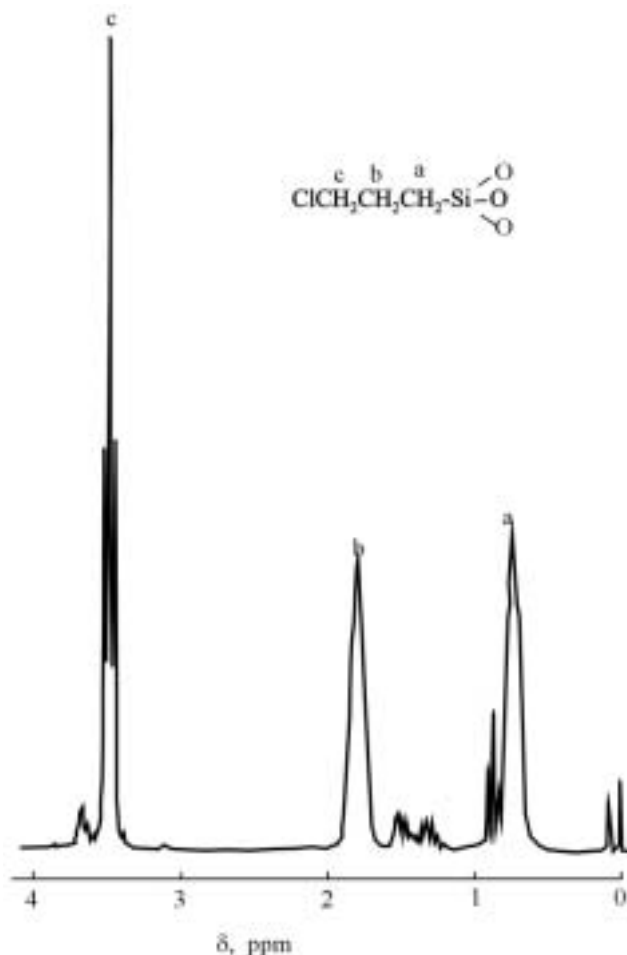
Rys. 2. Widmo FT-IR poli(3-chloropropylsilseskwioxanu) (próbka CPSO-2 wg tabeli 1): a) przed polikondensacją termiczną, b) po polikondensacji

Fig. 2. FT-IR spectrum of poly(3-chloropropylsilsesquioxane) (sample CPSO-2 at Table 1): a) before thermal polycondensation, b) after it

wie wymiary większości sferoidalnych ziaren tego produktu na 50—60 nm.

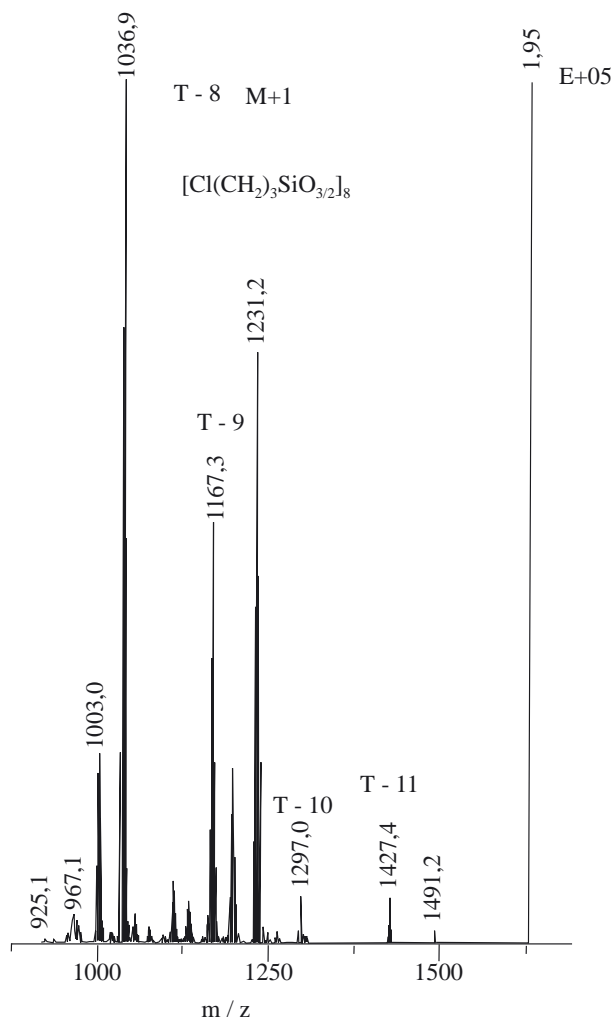
PODSUMOWANIE

Opanowano dość proste i wydajne metody syntezy silseskwioxanów, otrzymując dwanaście odmian poli(alkilo-, poli(fenyl-, poli(winylo- i karbofunkcyjnych poli(silseskwioxanów) w postaci proszków, kruchych lub lepkich żywic, olejów i małoplepkich cieczy. Niektóre z otrzymanych próbek poli(metylosilseskwioxanów) składały się z kulistych cząstek o wymiarach w zakresie 50—150 nm. Ciężary cząsteczkowe otrzymanych ciekłych silseskwioxanów (rozpuszczalnych w rozpusz-

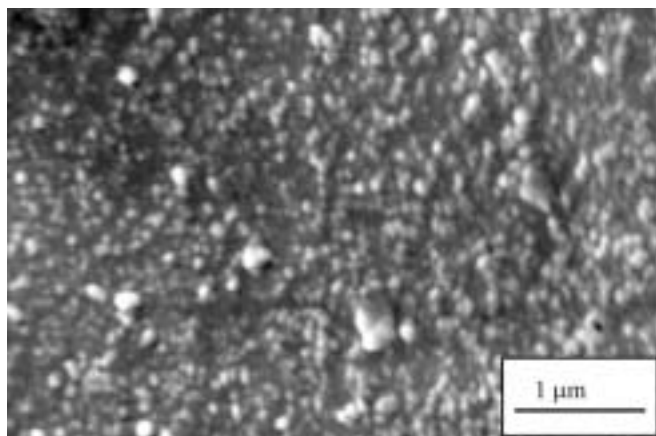
Rys. 3. Widmo ¹H NMR próbki CPSO-2Fig. 3. ¹H NMR spectrum of CPSO-2 sample

czalnikach organicznych) mieściły się najczęściej w przedziale 500—1500 g/mol.

Badania strukturalne niektórych syntetyzowanych silseskwioxanów, zwłaszcza metodą ²⁹Si NMR w po-



Rys. 4. Fragment spektrogramu masowego próbki CPSO-2
Fig. 4. Fragment of mass spectrum of CPSO-2 sample



Rys. 5. Zdjęcie mikroskopowe SEM próbki poli(metylosilseskwioksanu) (MSO-3 wg tabeli 1), pow. 25 000
Fig. 5. SEM image of poly(methylsilsequioxane) (MSO-3 sample at Table 1), magnification 25 000 times

wiązaniu z oznaczeniami ciężarów cząsteczkowych, wskazują na tworzenie struktur typu zamkniętych klatek — głównie T₈.

Obecność w niektórych próbkach funkcyjnych grup silanolowych świadczy o możliwości powstawania struktur drabinkowych — zwłaszcza w przypadku poli(fenylosilseskwioksanów), zgodnie zresztą z dawniejszymi doniesieniami z literatury — albo o obecności niecałkowicie zamkniętych klatek.

Zdajemy sobie sprawę z faktu, że opisane obecnie wyniki naszych syntez mają charakter rozpoznawczy i powinny być rozszerzone o dokładniejsze badania analityczne wybranych silseskwioksanów. Spodziewamy się, że niektóre z otrzymanych przez nas produktów mogłyby być wykorzystane jako nanonapełniacze w pewnych typach tworzyw sztucznych, a karbofunkcyjne silseskwioksany — w syntezach różnych hybrydowych polimerów lub dendrymerów.

Autorzy pragną serdecznie podziękować krzemooorganikom z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, zwłaszcza zaś prof. dr. hab. Julianowi Chojnowskiemu oraz dr. Witoldowi Fortuniakowi, za współpracę w badaniach analitycznych syntetyzowanych w IChP silseskwioksanów.

LITERATURA

1. Scott D. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1946, **68**, 356.
2. Noda I., Isikawa M., Yamawaki M.: *Inorg. Chim. Acta* 1997, **263**, 149.
3. Lee L., Chen W. H., Lin W. Ch.: *J. Pol. Sci./A* 2002, **40**, 1560.
4. Brown J. F., Vogt L. H., Prescott P. I.: *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **86**, 1120.
5. Baney R. H., Itoh M., Saka Kibara A., Suzuki T.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1409.
6. Leśniak E.: *Polimery* 2001, **46**, 516 i 582.
7. Shea K. J., Loy D. A., Webster O.: *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 6700.
8. Loy D. A., Shea K. J.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1431.
9. Sellinger A., Laine R. M.: *Macromolecules* 1996, **29**, 2327.
10. Provas A., Luft M., Mu J. C., White A. H., Matisons J. G., Skelton B. W.: *J. Organometal. Chem.* 1998, **565**, 159.
11. Pyun J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 2000, **33**, 217.
12. Murfee K. J., Thoms T. P. S., Greaves J.: *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 5209.
13. Feher F. J., Weller K. J.: *Organometallics* 1990, **9**, 2638.
14. Feher F. J., Weller K. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 3618.
15. Feher F. J., Budzikowski T. A., Rahimian K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 3859.
16. Moher P. T., Jeon H. C., Uribe A. R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 1194.
17. Xie P., Guo J. S., Dac D. R., Jin S. Z., Liu D. S.: *Pol. Adv. Techn.* 1995, **7**, 98.
18. Cerveau G., Chappellet S., Corriu J. P.: *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 2885.

19. Choi J., Harcup J., Yee A. F., Zhu Q.: *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 11420.
20. Yasuda N., Yamamoto S., Wada Y.: *Chem. Letters* 2001, 1189.
21. Barton T. J., Bull L. M., Klemperer W. G., Loy D. A.: *Chem. Mater.* 1999, **11**, 2633.
22. Liu W. Ch., Yu Y., Chen W. Ch.: *J. Appl. Pol. Sci.* 2004, **91**, 2653.
23. Yoon D. Y.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2003, 766 (CA 2004, **140**, 128901).
24. Fasce D. P., Williams M. J., Machin F., Pascault J. P., Llauro M. F., Petiaud R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4757.
25. Hu L., Sun Y., Zhao S., Liu Z.: *Pol. Prep.* 2002, **43**, 1114.
26. Rościszewski P.: *Wydawnictwa UAM, Seria Chemia* 1985, nr 47, 123.
27. Rościszewski P., Strojny T., Zielecka-Szablowska M., Jagielska E., Iwańska S., Wojtyńska E., Wiecheć L., Brzeziński J.: *Polimery* 1982, **27**, 123.
28. Rościszewski P.: *Plast. Kautsch.* 1985, **32**, 434.
29. Rościszewski P., Kazimierczuk R., Sołtysiak J.: *Materiały Ogólnopolskiego Sympozjum Związków Krzemooorganicznych, Dymaczewo* 2003, str. 45.

Otrzymano 17 XII 2004 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Hybrydowe materiały polimerowe do zastosowań medycznych
- Domieszkowane układy polimerowe wytwarzane metodą zol-żel: właściwości optyczne i potencjalne zastosowanie przemysłowe
- Silikony „hybrydowe” — przegląd fluorowanych i niefluorowanych siloksanów polisilalkilowych
- Modyfikowane tlenki metali grup głównych układu okresowego jako potencjalnie aktywne napełniacze polimerów
- Polimerowe dyspersje hybrydowe zawierające silikony, przeznaczone do zastosowania jako materiały na powłoki
- Polimeryzacja chlorku winylu w obecności nanonapełniaczy — wpływ na kształt i morfologię ziarna PVC
- Poprawa właściwości powłok przez użycie hybrydowych silikonów z organicznymi grupami funkcyjnymi
- Nanokompozyty na podstawie polioksymetyleny i montmorylonitu — badania wstępne