

HIERONIM MACIEJEWSKI¹⁾²⁾, IZABELA DĄBEK²⁾, BOGDAN MARCINIEC¹⁾

Silanowe środki wiążące

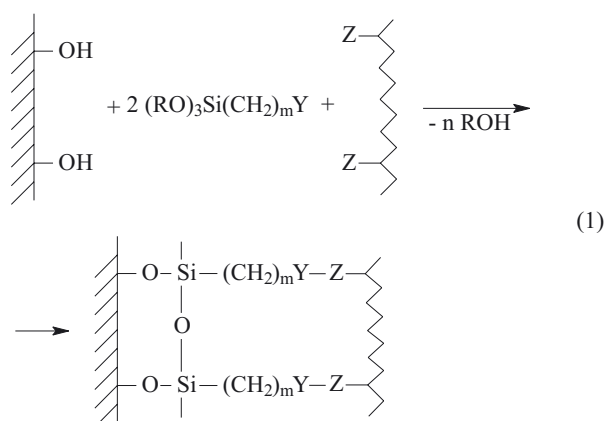
Cz. IX. EPOKSYFUNKCYJNE KARBOSILANY^{*)}

SILANE COUPLING AGENTS. Part IX. EPOXYFUNCTIONAL CARBOSILANES

Summary — Epoxyfunctional carbosilanes are a group of silane coupling agents, which because of their structures and properties are applied as crosslinking agents, adhesion promoters or modifiers of fillers and mineral surfaces. Methods of syntheses [equation (2) and (3)], properties and characteristics as well as main directions of applications of epoxyfunctional carbosilanes, especially 3-glycidoxypropyltrialkoxysilanes [Formula (I)] and β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrialkoxysilanes [Formula (II)] have been presented. The first ones are used mainly as silane coupling agents while the other ones as modifiers of polymers. Technology, developed by authors, of 3-glycidoxypropyltriethoxysilane synthesis basing on catalytic process of allyl-glycidyl ether hydrosilylation is a base of this silane production at the UNISIL Co., Ltd. in Tarnów, Poland.

Key words: epoxyfunctional silanes, carbosilanes, hydrosilylation, coupling agents, adhesion promoters, crosslinking agents.

Organofunkcyjne silany o ogólnym wzorze $Y(CH_2)_3Si(OR)_3$, gdzie: $R = CH_3, C_2H_5, C_2H_4OCH_3, C_3H_7$ oraz $Y =$ organiczna grupa funkcyjna, stanowią zasadniczą rodzinę silanowych promotorów adhezji

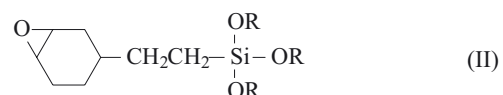
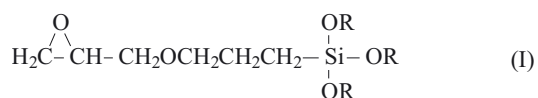


w układach polimer/materiał nieorganiczny (napelniacz) [1–4]. Zawierają one grupy alkoksylowe, zdolne do hydrolizy i łączenia się z dowolnym materiałem nieorganicznym mającym grupy hydroksylowe na swojej

powierzchni, a także grupy funkcyjne Y reagujące z grupami funkcyjnymi polimeru [równanie (1)].

Dobór silanowego środka wiążącego z określoną grupą funkcyjną Y jest uzależniony od rodzaju grupy funkcyjnej polimeru [4, 5].

Rozwój chemii polimerów, poszukiwania nowych materiałów o specyficznych właściwościach oraz możliwości otrzymywania z nich tworzyw spełniających ostre wymagania wytrzymałościowe, np. do zastosowań w elektronice lub technice kosmicznej, sprawiają, że wzrasta znaczenie kolejnych silanowych środków wiążących. Nasze wcześniejsze publikacje dotyczyły syntezy, technologii wytwarzania oraz przede wszystkim zastosowań w chemii i przetwórstwie polimerów karbosilanów zawierających grupę aminową [6], chlorową [7], metakrylową [8], siarkową [9], winylową [10], izocyjanianową [11], alkilową [12], bądź ureidową [13]. Przykładem nowych silanowych środków wiążących do specjalnych zastosowań są epoksyfunkcyjne silany z bardzo



^{*)} Cz. VIII — por. *Polimery* 1998, 43, 219 [13].

¹⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, e-mail: metalorg@main.amu.edu.pl

²⁾ Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM, Inkubator Technologii Chemicznych, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań.

reaktywnym pierścieniem oksiranowym, reagującym z wieloma organicznymi grupami funkcyjnymi. Typowymi i najczęściej produkowanymi przedstawicielami tej grupy związków są: 3-glicydoksypropylotrialkoksy-silan [wzór (I)] oraz β -(3,4-epoksy-cykloheksylo)etylotri-alkoksy-silan [wzór (II)].

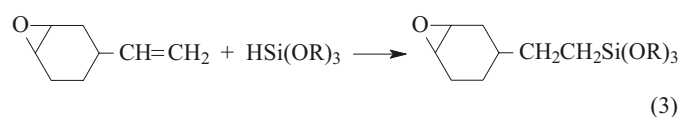
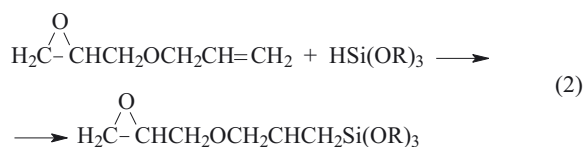
Czołowe koncerny produkujące silany oferują epoksyfunkcyjne silany pod następującymi nazwami handlowymi:

- β -(3,4-epoksy-cykloheksylo)etylotrialkoksy-silan — „Silquest A 186” (Crompton) oraz „KBM 203” (Shin Etsu);
- 3-glicydoksypropylotrimetoksy-silan — „Silquest A 187” (Crompton), „KBM 403” (Shin Etsu), „Z-6040” (Dow Corning), „PC 3100” (Power Chemical Corp.);
- 3-glicydoksypropylotrietoksy-silan (GPTES) — „Dynasytan GLYEO” (Degussa-Hüls), „KBE 403” (Shin Etsu), „GF 82” (Wacker) oraz „PC 3200” (Power Chemical Corp.) [14].

Dostępne są także alkilodialkoksyłowe oraz dialkilo-alkoksyłowe pochodne tych silanów.

METODY SYNTEZY

Epoksyfunkcyjne silany otrzymuje się dwiema meto-dami: w reakcji epoksydowania nienasyconych pochodnych krzemooorganicznych, np. 4-(trimetoksy-sililo)etylo-cykloheksenu za pomocą wodoronadtlenku cykloheksy-lu w obecności acetyloacetonianu wanadylu [15], bądź



w wyniku hydrosililowania epoksyfunkcyjnych alke-nów [reakcje (2) lub (3)]; w praktyce wykorzystuje się głównie reakcje hydrosililowania.

Hydrosililowanie jest procesem katalizowanym różnorodnymi kompleksami metali przejściowych [16—19]. Odnosi się to do procesu hydrosililowania zarówno eteru allilowo-glicydyłowego, jak i (3,4-epoksy-cykloheksylo)etenu. Istnieje wiele wariantów omawia-nej reakcji, w której stosuje się głównie kompleksy platy-ny [20—25], a proces prowadzony jest w wysokiej tem-peraturze 80—150 °C i przebiega z wydajnością 50—80 %. W celu zwiększenia selektywności procesu i zahamowania tworzenia się produktów ubocznych, np. izomerów lub produktów redystrybucji wodorosila-nów, używane są np. alkohole [26] lub pochodne kwa-sów karboksylowych [27].

W niektórych doniesieniach zwraca się uwagę na możliwość dezaktywacji kompleksów platyny pochodnymi azotowymi, występującymi w surowcach [28]. Od-porność na tego typu zanieczyszczenia, a zarazem dużą aktywność katalityczną w reakcjach hydrosililowania epoksyfunkcyjnych olefin wykazały katalizatory rodo-we [28]. Procesy prowadzone przy użyciu tych kataliza-torów wymagają jednak także stosowania wysokiej tem-peratury w zakresie 100—150 °C.

Zespół Zakładu Chemii Metaloorganicznej UAM op-racował bardzo efektywny, oparty na siloksyłowych kompleksach rodu, katalizator hydrosililowania, który już w temperaturze pokojowej pozwala na uzyskanie 3-glicydoksypropylotrietoksy-silanu ze 100-proc. wydaj-nością [29].

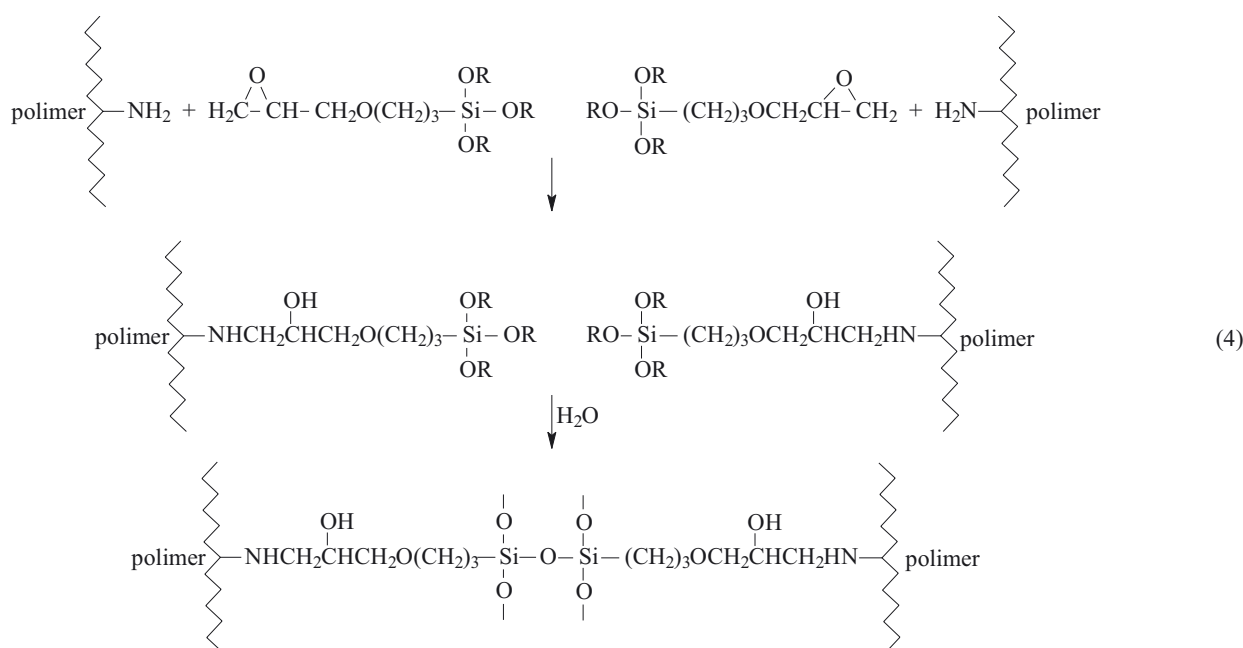
Niedogodnością procesów katalizowanych w ukła-dach homogenicznych jest trudność regulowania tempe-ratury ze względu na egzotermiczność reakcji oraz dużą aktywność i krótki okres indukcyjny charakteryzujące stosowane katalizatory, kompleksy metali przejści-owych. Problem stanowi również konieczność usuwania katalizatora z układu poreakcyjnego, a także tworzenie się niepożądanych produktów w wyniku reakcji ubocz-nych katalizowanych przez te kompleksy.

Znane są sposoby syntezy epoksyfunkcyjnych sila-nów w układach heterogenicznych, w których metal, zwłaszcza rod i platyna, jest naniesiony na nośnik nieor-ganiczny [30], a także katalizatory heterogeniczne, gdzie kompleksy metali przejściowych są immobilizo-wane na nośnikach. Spośród heterogenicznych kataliza-torów procesów hydrosililowania epoksyfunkcyjnych olefin wymienia się głównie katalizatory rodowe (5 % Rh/C), dające 70—80-proc. wydajności produktu [30], oraz katalizatory platynowe, przede wszystkim Pt/C [31], z dodatkiem karboksamidów [32], dzięki którym uzyskuje się epoksyfunkcyjne karbosilany w temperatu-rze przekraczającej 100 °C z wydajnością 90 %. Selekt-ywność tych procesów jest jednak niewielka ze wzglę-du na tworzenie się produktów ubocznych. Z tego po-wodu trzeba stosować nadmiar olefiny (nawet do 30 %), co w konsekwencji powoduje konieczność oczyszczania końcowego produktu, np. na drodze destylacji, znacznie zwiększając koszty jego wytwarzania.

Ostatnio zespół z Wydziału Chemii UAM opracował nowy efektywny katalizator platynowy, w którym na kopolimer styren/diwinylobenzen naniesiona jest platyna (Pt/SDVB) [33]. Katalizator ten pozwala na otrzymy-wanie glicydoksypropylotrialkoksy-silanu ze 100-proc. wydajnością już w temp. 50 °C i prowadzi do wytworze-nia wyłącznie pożądanego produktu, dzięki czemu rea-kcję można prowadzić stosując równomolowe ilości re-agentów. Duża selektywność związana jest tu z brakiem centrów kwasowych na nośniku katalizatora, w przeci-wieństwie do katalizatora Pt/C, gdzie na węglu (jako nośniku) są one obecne i powodują tworzenie niepożą-danych produktów ubocznych w wyniku reakcji np. izo-meryzacji i oligomeryzacji epoksyfunkcyjnej olefiny. Ak-

tywność katalizatora Pt/SDVB nie zmniejsza się w czasie i może być on stosowany wielokrotnie (po łatwym oddzieleniu od produktu), co znacznie obniża koszty wytwarzania.

W syntezie epoksyfunktcyjnych silanów ważną rolę odgrywa właściwa jakość surowców, zwłaszcza trialkoksylanów otrzymywanych metodą bezpośrednią lub w reakcji alkoholizy trichlorosilanu za pomocą odpowiedniego alkoholu. Niedokładne usunięcie HCl, który wydziela się w procesie alkoholizy, może powodować zbyt duże zakwaszenie uzyskanego silanu. Grupa epoksydowa jest stabilna w warunkach pH > 4, dlatego jeśli użyty do reakcji hydrosililowania HSi(OR)₃ będzie charakteryzował się zbyt dużą kwasowością, to wtedy może on spowodować rozkład grupy epoksydowej i powstanie produktów ubocznych.



Epoksyfunktcyjne silany są w odpowiednich warunkach przechowywania stabilne, jednakże pod wpływem różnych czynników może następować ich degradacja z wytworzeniem jonowych produktów ubocznych, np. mrówczanów lub octanów. Jest to zjawisko niepożądane, gdyż ze względu na specyficzne zastosowania epoksyfunktcyjnych silanów (zwłaszcza w elektronice), może powodować wystąpienie przewodzenia prądu (przebiecie). Dlatego do silanów o wymaganej dużej czystości dodawane są różne stabilizujące inhibitory, głównie pochodne aminowe, które zabezpieczają epoksyfunktcyjne silany przed rozkładem [34].

Stosowanie przez firmy rozmaitych epoksyfunktcyjnych trialkoksylanów (przede wszystkim trimetoksy- oraz trietoksy-silanu) uzależnione jest dostępnością danego surowca, ale także kierunkiem aplikacji wytworzonego silanu.

Trimetoksyłowe pochodne ulegają znacznie łatwiej hydrolizie i kondensacji niż pochodne trietoksyłowe, co nie zawsze jest korzystne. W takich przypadkach za-

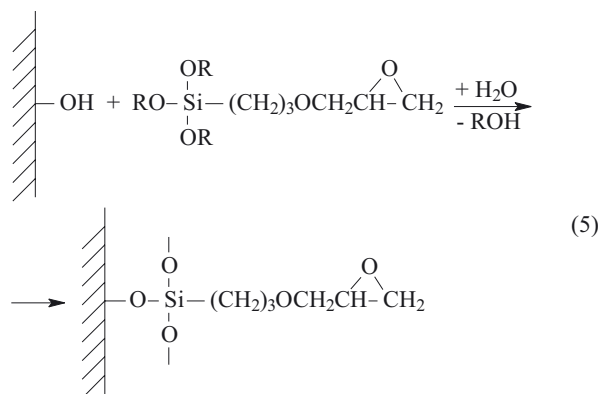
miast trialkoksylanów wykorzystuje się metyloalkoksy- lub dimetyloalkoksy-silany. Syntezę tego typu związków prowadzi się w analogiczny sposób, na drodze hydrosililowania odpowiednim (alkilo)alkoksy-silanem.

ZASTOSOWANIE EPOKSYFUNKCYJNYCH SILANÓW

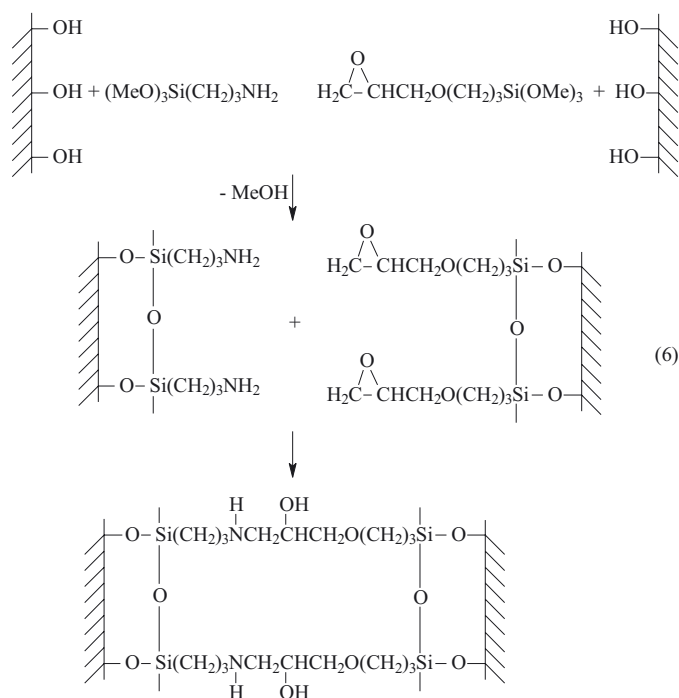
Duża reaktywność pierścienia oksiranowego w omawianych silanach umożliwia wykorzystanie tych związków w wielu układach polimerowych, głównie do żywic epoksydowych, fenolowych lub poliamidów.

Epoksyfunktcyjne silany są nie tylko znakomitymi promotorami adhezji, ale mogą być czynnikami sieciującymi [z udziałem wilgoci — równanie (4)] oraz modyfikatorami powierzchni mineralnych [szkła, włókien i

wełny szklanej, wełny mineralnej, kwasu krzemowego, kwarcu, piasku, krystobalitu, wollastonitu, miki, żelu glinowego, kaolinu, talku oraz innych napełniaczy krzemionkowych, a także metali i ich tlenków — równanie (5)].



Reaktywność grupy epoksydowej wykorzystuje się także w przypadku łączenia dwóch powierzchni mine-



ralnych, modyfikowanych różnymi silanami [równanie (6)].

Epoksyfunkcyjne silany są cieczami o małej lepkości, rozpuszczalnymi w alkoholach, ketonach oraz węglowodorach aromatycznych i alifatycznych. Dzięki stabilności grupy epoksydowej w roztworach wodnych stosuje się je w wodnych emulsjach szczeliw akrylowych i akrylowo-winylowych.

Epoksyfunkcyjne silanowe promotory adhezji, oprócz wytworzenia wiązania pomiędzy powierzchnią mineralną a polimerem, poprawiają właściwości wytworzonego kompozytu. Użycie ich w klejach i masach zalewowych (opartych na epoksydach) do produkcji półprzewodników i układów scalonych znacznie poprawia odporność tych produktów na działanie wilgoci i korozję powierzchniową. W układach z polisulfidami wyraźnie zwiększają adhezję do napełniacza, eliminując jednocześnie nieprzyjemny zapach pochodzący od siarkofunkcyjnych silanów, zwykle używanych do tych celów.

Zastąpienie aminosilanów epoksyfunkcyjnymi silanami w układach napełniacz/uretany lub akrylany pozwala na zwiększenie stabilności takich układów, jak również na wyeliminowanie żółknięcia kompozytu.

Spośród epoksyksilanów powszechnie stosuje się 3-glicydoxypropylotrialkoksylany, pomimo większej reaktywności grupy epoksykloheksylowej niż glicydylowej i łatwiejszej polimeryzacji tej pierwszej grupy pod wpływem promieniowania UV oraz kondensacji inicjowanej termicznie lub chemicznie (z czynnikami nukleofilowymi). Z tego powodu za pomocą β -(3,4-epoksykloheksylo)etylotrimetoksylanu modyfikuje się polimery, natomiast 3-glicydoxypropylotrialkoksylan

częściej stanowi silanowy środek wiążący. Na taki wybór mają także wpływ dostępność i cena surowców.

Główną dziedziną zastosowań epoksyfunkcyjnych silanów jest elektronika, gdzie powszechnie używane są żywice epoksydowe do uszczelniania oraz zalewania różnego rodzaju układów scalonych, obwodów drukowanych itp.

3-Glicydoxypropylotrimetoksylan zwiększa adhezję pomiędzy różnego rodzaju napełniaczami (głównie krzemionką) lub powierzchnią metalu a żywicą epoksydową bądź jej kopolimerem z organopolisiloksanami, tworząc szczelną powłokę odporną na wilgoć [35–43], stabilną podczas składowania i przechowywania [44, 45], a także odporną termicznie, np. na ciepło lutowania [46, 47]. Do uszczelniania „chipów” wykorzystuje się wielowarstwowe powłoki polisiloksanowe [48] oraz żywice fenolowe [49], do których dodawany jest 3-glicydoxypropylotrimetoksylan jako promotor adhezji. Powyższe przykłady sygnalizują tylko główne kierunki zastosowań, natomiast istnieje ogromna ilość patentów, głównie japońskich, opisujących różne warianty aplikacji epoksyfunkcyjnych silanów w produkcji różnorodnych elementów elektronicznych.

Związki te dodaje się również do rozmaitego typu laminatów i powłok, charakteryzujących się znakomitą odpornością termiczną i mechaniczną, a zarazem przezroczystością, np. jako składnik kompozytów, zawierających heteropolikwasy [50], uretany do laminowania folii metalowych [51] lub tlenek glinu наносzony na poliwęglany [52].

Omawiane silany spełniają ważną rolę w produkcji powłok antykorozyjnych do metali na podstawie fosforanów i heksametylenodiaminy [53–56], żywic epoksydowych [57, 58] lub poliolefin [59]. Glicydoxysilan wykorzystywany jest ponadto jako składnik wodnej powłoki do gruntowania (ang. *primer*) niektórych metali przed malowaniem [60]. Folia polietylenowa pokryta cienką błoną epoksyfunkcyjnego silanu staje się nieprzepuszczalna dla gazów (tlenu) i wilgoci [61–68], a także jest odporna na temperaturę sterylizacji [69, 70]. Opakowana w taką folię żywność nie ulega psuciu i dłużej zachowuje trwałość. Laminowanie polietylenu błoną na podstawie organiczno-nieorganicznego polimeru hybrydowego z tlenkami metali przy użyciu glicydoxysilanu [71, 72] daje w efekcie tworzywo nieprzepuszczalne dla gazów.

Glicydoxypropylotrimetoksylan (GPMS) jest często używany jako prekursor do syntezy nanopolimerów hybrydowych metodą zol-żel [73, 74]. Metodą tą otrzymuje się bardzo twarde, przezroczyste i odporne na ścieranie powłoki nanokompozytowe powstające w wyniku reakcji GPTMS z $\text{Si}(\text{OEt})_4$ oraz wodorotlenkiem glinu [75]. Metodą zol-żel produkowane są także fotochromowe powłoki na soczewki, zawierające mikrokryształy halogenków srebra [76, 77], oraz elementy optyczne z materiałów hybrydowych [78]. GPTMS jest również promotorem adhezji w procesie powlekania soczewek wielowarstwową błoną optyczną, która pełni funkcję foto-

katalizatora [79, 80]. Jako środek wiążący GPTMS wiąże np. włókna celulozowe (w wyniku reakcji grup epoksydowych silanu z grupami OH celulozy) z cząsteczkami wodorotlenku glinu, dzięki czemu uzyskuje się materiały ognioodporne i biodegradowalne [81]; jest stosowany w produkcji impregnatów do drewna na podstawie żywic epoksydowych napełnianych krzemionką [82].

W przeróbce włókien poliestrowych z recyklingu, napełnianych krzemionką [83], epoksyfunkcyjne silany pełnią rolę środka wiążącego oraz inhibitora degradacji poliestru podczas topnienia w temp. 260–320 °C [84]. Wykonane z włókien poliestrowych pasy bezpieczeństwa w samochodach pokrywa się polisiloksanami, a środek wiążący stanowią tu glicydoksyliczyny [85]. Dzięki takiej obróbce pasy mają dobre właściwości poślizgowe, a zarazem są odporne na ścieranie.

Epoksyfunkcyjne silany pełnią ponadto rolę czynników sieciujących, np. w sieciujących w niskiej temperaturze żywicach winylosiloksanowych [86] lub w różnych kompozycjach z żywicami sieciowanymi termicznie, wykazujących znakomitą odporność na działanie kwasów i zasad [87].

Innym kierunkiem zastosowań glicydoksypropylo-trimetoksyliczyny jest modyfikacja powierzchni mineralnych. Ma to znaczenie np. w przygotowaniu wypełnień do kolumn chromatograficznych. Nośnik zmodyfikowany takim silanem wiąże alliloaminę, tworząc fazę stałą wypełnienia [88]. Interesującym przykładem modyfikacji powierzchni jest silanizacja powierzchni szklanych, na których przeprowadza się szczepioną polimeryzację aniliny [89]. Znane jest także użycie GPTMS w syntezie wymienniczy jonowego. Mianowicie, krzemionkę modyfikuje się glicydoksyliczyną i poddaje reakcji z kwasem 2-aminocyklopent-1-eno-ditiokarboksylovym, w wyniku czego uzyskuje się specyficzny ligand zawierający donorowe atomy N i S. Produkt ten służy do wyłapywania katalizatorów rodowych z mieszanin poreakcyjnych w wyniku chelatowania związków rodzaju (III). Układ taki działa selektywnie nawet w obecności dużej ilości jonów miedzi, co z reguły przeszkadza w wyodrębnieniu jonów rodzaju [90].

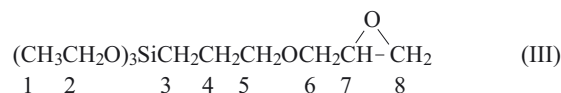
Przedstawione przykłady wykorzystania epoksyfunkcyjnych silanów jednoznacznie wskazują, że zainteresowanie tego typu związkami jako promotorami adhezji bądź w roli czynników sieciujących lub modyfikatorów powierzchni mineralnych jest bardzo duże. Dzięki ich zastosowaniu uzyskuje się coraz to nowe materiały o specyficznych właściwościach.

WŁAŚCIWOŚCI I CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA 3-GLICYDOKSYPROPYLOTRIETOKSYLICZyny

3-Glicydoksypropylo-trimetoksyliczyna jest przezroczystą, bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu, mieszającą się dobrze z acetonem, toluenem, eterami i tetrachlorkiem węgla; z kwasami, aminami i alkohola-

mi reaguje on jak typowe związki epoksydowe; w pewnych przypadkach może ulegać polimeryzacji. W wodzie rozpuszcza się ok. 5 % mas. tego glicydoksyliczyny; ulega on hydrolizie, gdy $\text{pH} \geq 5$. Odczyn wody $\text{pH} < 4$ powoduje rozkład grup epoksydowych.

Obecnie brak jest krajowej normy jakości, dotyczącej 3-glicydoksypropylo-trimetoksyliczyny. Na podstawie właściwości fizykochemicznych podawanych przez oferujące ten produkt firmy odczynnikowe przyjęto następujące warunki, jakim powinien odpowiadać związek o wzorze sumarycznym $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}$ [wzór (III)], mianowicie:



- ciężar cząsteczkowy — 278,4 g/mol,
- gęstość — 1,004 g/cm³,
- temperatura wrzenia — 124/3 °C/mm Hg,
- współczynnik załamania światła [n_{25}^D] — 1,427,
- temperatura zapłonu — 144 °C,
- CAS No — 2602-34-8.

Jego charakterystyka spektroskopowa przedstawia się następująco:

¹H NMR (C_6D_6 , 300 MHz), δ (ppm): 0,58 (*t*, 2H); 1,06 (*t*, 9H); 1,66 (*m*, 2H); 2,16 i 2,31 (*dd*, 2H); 3,06 (*dd*, 1H); 3,27 (*m*, 2H); 3,18–3,38 (*m*, 4H); 3,68 (*q*, 6H).

¹³C NMR (C_6D_6 , 75 MHz), δ (ppm): 7,09 (*s*, -CH₂Si-); 18,48 (*s*, -CH₃); 23,68 (*s*, -CH₂-); 43,57 (*s*, -OCH₂CH); 50,68 (*s*, OCH₂CHCH₂); 58,38 (*s*, OCH₂CH₃); 71,91 (*s*, CHCH₂O); 73,70 (*s*, OCH₂CH₂).

²⁹Si NMR (C_6D_6 , 60 MHz), δ (ppm): -45,41.

W widmie ¹H NMR zaobserwowano charakterystyczne sygnały, pochodzące od związanych z atomem krzemu grup etoksylovych, przy 1,06 ppm (1)^{*} oraz 3,68 ppm (2), a także w widmie ¹³C NMR przy 18,48 ppm (1) i 58,38 (2). Grupy epoksydowe przypisywane są sygnałom w widmie ¹H NMR przy 2,31 ppm (8) oraz 3,06 (7), a w widmie ¹³C NMR przy 43,57 ppm (8) oraz 50,68 ppm (7). Sygnały od grupy metylenowej (6) występują przy 3,32 ppm w widmie ¹H NMR oraz 73,70 ppm w widmie ¹³C NMR. Pozostałym grupom metylenowym (3, 4, 5) odpowiadają sygnały odpowiednio przy 0,58, 1,69 oraz 3,18–3,38 ppm w widmie ¹H NMR oraz przy 7,09, 23,68 i 71,91 ppm w widmie ¹³C NMR. Sygnał występujący w widmie ²⁹Si NMR przy -45,41 ppm charakteryzuje tego typu związki krzemooorganiczne.

METODY WPROWADZANIA SILANU DO UKŁADU POLIMER/NAPEŁNIACZ

W zależności od rodzaju dostępnej aparatury oraz możliwości finansowych wytwórcy polimerów, silan wprowadza się do układu na drodze:

- wstępnej obróbki napełniacza,

^{*} W opisach widm liczby podane w nawiasach odpowiadają liczbom przypisanym odpowiednim atomom C we wzorze (III).

- w mieszania do układu polimer/napelniaz,
- w mieszania do polimeru.

Wstępną obróbkę napelniazca silanem można wykonać z roztworu wodnego lub z rozpuszczalnika organicznego, zwłaszcza wtedy, gdy operację tę łatwo można realizować w procesie produkcji napelniazca. Modyfikacja nie wymaga wtedy zmiany cyklu produkcyjnego, poprawia natomiast zwilżalność i stopień zdyspergowania napelniazca. Silan stosuje się najczęściej w ilości 0,1—2,0 % mas. w przypadku rozpuszczalników organicznych oraz 1,0—10 % mas. w odniesieniu do roztworów wodnych. Pokrywanie powierzchni nieorganicznej silanami coraz częściej wykorzystuje się także w układach niepolimerowych, bowiem silan w znacznym stopniu polepsza adhezję na granicy faz pomiędzy materiałem nieorganicznym (np. metal, pigment nieorganiczny, powierzchnie muru lub betonu) a farbami, poliuretanem lub inną powłoką polimerową. Na przykład, adhezję poliuretanów do warstwy aluminium można wzmocnić nawet kilkadziesiąt razy dodając 2 % mas. glicydoksyilanu bezpośrednio do polimeru.

Wmieszanie silanu do układu polimer/napelniaz eliminuje wprawdzie dodatkowe etapy procesu technologicznego, lecz wymaga stosowania większych stężeń silanu (część rozpuszcza się w fazie organicznej). Ten sposób wprowadzenia epoksyfunkcyjnego silanu wykorzystuje się do wiązania piasku z lepiszczem w tworzeniu form do odlewów, metodą „cold box”. Wprowadzenie silanu zmniejsza udział drogiej żywicy (do 1 % mas.), co obniża koszty formy (w 99 % może to być piasek!), przedłuża jej trwałość, poprawia parametry wytrzymałościowe i znacznie zwiększa odporność na wilgoć.

Wmieszanie silanu do polimeru korzystnie zwiększa odporność na wymywanie i działanie rozpuszczalników oraz poprawia parametry wytrzymałościowe polimeru. Ślady wilgoci powodują jednak sieciowanie silanu, zatem okres przechowywania układu nie może być długotrwały.

PODSUMOWANIE

Dzięki dużej reaktywności pierścienia oksiranowego epoksyfunkcyjne silany są używane jako promotory adhezji i czynniki sieciujące w różnych układach polimerowych, a także jako modyfikatory powierzchni mineralnych. Stosowanie tego typu silanów umożliwia otrzymanie nowych materiałów (hybrydowych) o specyficznych właściwościach.

Spośród omówionych tu i dostępnych na rynku handlowym dwóch grup epoksyfunkcyjnych karbosilanów, glicydoksypropylotrialkoksyilany są wykorzystywane przede wszystkim w roli silanowych środków wiążących, a β -(3,4-epoksykloheksylo)etylotrimetoksyilan — w roli modyfikatora polimerów. Jest to spowodowane większą reaktywnością grupy epoksykloheksylowej niż glicydoksylowej w polimeryzacji pod wpływem pro-

mieniowania UV, a także kondensacji inicjowanej termicznie bądź chemicznie czynnikami nukleofilowymi.

Opracowana przez nasz Zespół technologia syntezy 3-glicydoksypropylotrioksyilanu oparta na reakcji addycji trioksyilanu do eteru allilowo-glicydyloвого jest wykorzystywana w produkcji tego silanowego środka sprzęgającego w przedsiębiorstwie P.I.W. Unisil w Tarnowie.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego KBN nr K026/T09/2001 i 7 T09B 004 20.

LITERATURA

- [1] Kroschwitz J. I., Howe-Grant M. (redaktorzy): „Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 4 wyd., Wiley, Nowy Jork 1997. [2] Pluddemann E. P.: w „Silanes and Other Coupling Agents” (red. Mittal K. L.), VSP, Utrecht 1992, str. 3—19. [3] Tesoro J. G., Wu Y.: w [2], str. 215—228. [4] Pluddemann E. P.: „Silane Coupling Agents”, wydanie 2., Plenum, Nowy Jork 1991. [5] Guliński J., Maciejewski H.: *Chemik* 1998, 5, 119. [6] Marciniak B., Guliński J., Mirecki J.: *Polimery* 1990, 35, 213. [7] Marciniak B., Guliński J.: *Polimery* 1992, 37, 72. [8] Marciniak B., Urbaniak W., Maciejewski H.: *Polimery* 1993, 38, 53. [9] Marciniak B., Guliński J.: *Polimery* 1995, 40, 77. [10] Marciniak B., Foltynowicz Z.: *Polimery* 1995, 40, 144. [11] Maciejewski H., Guliński J., Marciniak B.: *Polimery* 1998, 43, 75. [12] Urbaniak W., Marciniak B.: *Polimery* 1998, 43, 148. [13] Maciejewski H., Guliński J., Marciniak B.: *Polimery* 1998, 43, 219. [14] Materiały reklamowe firm Witco Corp., Shin Etsu, Degussa Hüls, Power Chemical Corp. [15] *Pat. francuski* 1 526 231 (1968). [16] Praca zbiorowa: „Comprehensive Handbook on Hydrosilylation” (red. Marciniak B.), Pergamon, Oxford 1992. [17] Oijma I.: w „The Silicon Organic Chemistry” (red. Rappoport Z., Apoellog Y.), J. Wiley & Sons, Chichester 1998. [18] Marciniak B.: *Silic. Chem.* 2002, 1, 155. [19] Marciniak B., Guliński J., Maciejewski H.: w „Encyclopedia of Catalysis” (red. Horvath I.), J. Wiley & Sons, Nowy Jork 2003. [20] *Pat. europ.* 288 286 (1988). [21] *Pat. niem.* 1 937 904 (1970). [22] *Pat. niem.* 1 259 887 (1968). [23] *Pat. europ.* 277 023 (1988). [24] *Pat. jap.* 2000 128 763 (2000). [25] *Pat. niem.* 2 159 991 (1973). [26] *Pat. USA* 4 966 981 (1990). [27] *Pat. USA* 5 986 124 (1999). [28] *Pat. USA* 4 804 768 (1989). [29] *Pol. zgłosz. pat.* 351 449 (2001). [30] *Pat. europ.* 262 642 (1988). [31] *Pat. USA* 6 100 408 (2000). [32] *Pat. USA* 4 736 049 (1988). [33] *Polskie zgłosz. pat.* 368 154 (2004). [34] *Pat. USA* 5 155 233 (1992). [35] *Pat. jap.* 2001 055 487 (2001). [36] *Pat. jap.* 2001 031 837 (2001). [37] *Pat. jap.* 2001 031 843 (2001). [38] *Pat. jap.* 2001 024 005 (2001). [39] *Pat. jap.* 2001 031 841 (2001). [40] *Pat. jap.* 2002 003 578 (2002). [41] *Pat. jap.* 2002 003 703 (2002). [42] *Pat. jap.* 2000 351 833 (2000). [43] *Pat. jap.* 2002 037 980 (2002). [44] *Pat. jap.* 2001 151 866 (2001). [45] *Pat. jap.* 2001 158 851 (2001). [46] *Pat. jap.* 2001 002 755 (2001). [47] *Pat. jap.* 2002 037 983

(2002). [48] *Pat. europ.* 1 176 422 (2002). [49] *Pat. jap.* 2001 089 654 (2001). [50] *Pat. jap.* 2001 049 185 (2001).

[51] *Pat. jap.* 2002 003 813 (2002). [52] *Zgłosz. pat. USA* 2002/0022682 (2002). [53] *Pat. jap.* 2001 049 453 (2001). [54] *Pat. jap.* 2002 035 685 (2002). [55] *Pat. koreański* 38 944 (2000). [56] *Pat. jap.* 2001 131 475 (2001). [57] *Pat. jap.* 2002 035 687 (2002). [58] *Pat. jap.* 2001 002 998 (2001). [59] *Pat. jap.* 2001 164 195 (2001). [60] *Pat PCT Int Appl.* WO 01 20 058 (2001).

[61] *Pat. jap.* 2000 343 659 (2000). [62] *Pat. jap.* 2002 059 519 (2002). [63] *Pat. jap.* 2002 059 517 (2002). [64] *Pat. jap.* 2002 030 167 (2002). [65] *Pat. jap.* 2002 152 084 (2002). [66] *Pat. jap.* 2001 009 973 (2001). [67] *Pat. jap.* 2001 009 974 (2001). [68] *Pat. jap.* 2001 030 450 (2001). [69] *Pat. jap.* 2001 009 976 (2001). [70] *Pat. jap.* 2001 009 975 (2001).

[71] *Pat. jap.* 2002 046 209 (2002). [72] *Pat. jap.* 2002 046 208 (2002). [73] Hoebbel D., Nacken M., Schmidt H.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000, **19**, 305. [74] Ochi M., Takahashi R., Terauchi A.: *Polymer* 2001, **42**, 5151. [75] Li H., Chen Y., Zhang G., Ruan Ch., Xie Y.: *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt.*

Eng. 2000, **4086**, 725. [76] Tomonaga H., Morimoto T.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000, **19**, 681. [77] Tomonaga H., Morimoto T.: *Thin Solid Films* 2001, **392**, 355. [78] Innocenzi P., Brusatin G., Guglielmi M., Signorini R., Meneghetti M., Bozio R., Maggini M., Scorrando G., Prato M.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000, **19**, 263. [79] *Pat. jap.* 2000 326 440 (2000). [80] Park Y. I., Nagai M.: *J. Electrochem. Soc.* 2001, **148**, A 616.

[81] Yamadu K., Harauchi T., Yamane H., Ide S., Izomura K., Takehara K., Kajiyama Ch.: *Kitakyushukogyo Koto Senmon Gakko Kenkyu Hokoku* 2001, **34**, 121. [82] *Pat. chiński* 1 296 044 (2001). [83] *Pat. jap.* 2001 040 528 (2001). [84] *Pat. jap.* 2001 164 098 (2001). [85] *Pat. jap.* 2002 037 021 (2002). [86] *Pat. jap.* 2000 319 578 (2000). [87] *Pat. jap.* 2001 081 153 (2001). [88] *Pat. chiński* 1 255 634 (2000). [89] Chen Y., Kang E. T., Neoh K. G., Huang W.: *Langmuir* 2001, **17**, 7425. [90] Kramer J., Scholten A., Driessen W. L., Reoolijk J.: *Inorg. Chim. Acta* 2001, **315**, 183.

Otrzymano 13 II 2004 r.