

HIERONIM MACIEJEWSKI<sup>1),2)</sup>, MICHAŁ DUTKIEWICZ<sup>1)</sup>, ŁUKASZ BYCZYŃSKI<sup>2)</sup>,  
BOGDAN MARCINIEC<sup>1),2),\*</sup>

## Silseskwioksany jako nanonapełniacze

### Cz. I. NANOKOMPOZYTY Z OSNOWĄ SILIKONOWĄ

**Streszczenie** — Artykuł stanowi pierwszą część pracy przeglądowej poświęconej wykorzystaniu silseskwioksanów (POSS) w charakterze modyfikatorów różnego typu polimerów, dodawanych do polimerowej osnowy w celu otrzymania nanokompozytów o specyficznych właściwościach fizykochemicznych. Zamierzeniem autorów w tej oraz w kolejnych częściach jest zobrazowanie stanu dotychczas przeprowadzonych badań oraz ich kierunków w tej dziedzinie chemii. W Cz. I przedstawiono wyniki badań syntezy, oceny właściwości i zastosowań nanokompozytów POSS z osnową silikonową.

**Słowa kluczowe:** silseskwioksany, POSS, silikony, nanokompozyty.

#### SILSESQUOXANES AS NANOFILLERS. PART I. SILICONE MATRIX NANOCOMPOSITES

**Summary** — The paper is the first of a series of review articles on the use of polysilsesquioxanes (POSS) for the modification of various polymers in order to prepare nanocomposites with specific physico-chemical properties. It has been the aim of the authors, in this and the following parts, to present the current state of knowledge and directions for further investigation in this area of chemistry. This opening paper reports on the synthesis, properties and use of nanocomposites based on POSS and silicone matrix.

**Keywords:** silsesquioxanes, POSS, silicones, nanocomposites.

#### WPROWADZENIE

Nowe materiały, przeznaczone do konkretnych zastosowań, o precyzyjnie zaprojektowanych właściwościach chemicznych, mechanicznych i fizycznych cieszą się coraz większym zainteresowaniem końcowych odbiorców w wielu dziedzinach gospodarki. Rosnącemu zapotrzebowaniu na tego typu tworzywa towarzyszy rozwój badań i technologii wytwarzania hybrydowych nanomateriałów polimerowych, łączących cechy typowych materiałów nieorganicznych, polimerów organicznych i nanotechnologii [1]. Jedną z metod ich uzyskania jest wytworzenie, tzw. nanokompozytów, czyli kompozytów, w których wymiary cząstek napełniacza nie przekraczają (przynajmniej w jednym wymiarze) 100 nm [2]. Zaletą, w przypadku otrzymywania nanokompozytów polimerowych, jest możliwość istotnej modyfikacji szeregu właściwości polimeru w wyniku wprowadzenia do osnowy niewielkiej ilości nanonapełniacza [2, 3]. Ze względu na swoje, bliskie molekularnym rozmiary oraz silnie rozwi-

niętą powierzchnię właściwą, nanocząstki wykazują niespotykaną w klasycznych kompozytach zdolność do oddziaływania z osnową polimerową i do modyfikacji właściwości warstwy polimeru na granicy faz. Wśród związków nieorganicznych analizowanych jako potencjalne (nano)komponenty, duże zainteresowanie wzbudzają obecnie poliedryczne silseskwioksany [4, 5]. Istnieje szereg doniesień literaturowych z ostatnich lat, dotyczących zastosowania silseskwioksanów w charakterze nanonapełniaczy dużej gamy polimerów, np.: poliolefin, poli(tereftalanu etylu), poliwęglanów, poli(chlorku winylu), polioksyetylenu, poliamidów, poli(metakrylanu metylu), poliuretanów, epoksydów lub siloksanów [4, 6, 7]. Pomimo wielu znakomitych właściwości, silseskwioksany są używane w nielicznych aplikacjach, głównie ze względu na małą dostępność a przede wszystkim wysoką cenę. Jest to w dużej mierze spowodowane trudnymi, złożonymi i mało wydajnymi metodami syntezy oraz, jak dotychczas, zmonopolizowaniem produkcji przez amerykańską firmę „Hybrid Plastics”. Zespół poznański opracował metody syntezy szeregu różnorodnych pochodnych silseskwioksanów, oparte głównie na własnych rozwiązaniach patentowych, i zaproponował powołanie konsorcjum naukowego „NANOSIL”, którego głównym celem ma być przeprowadzenie usystematyzowanych badań, począwszy od syntezy odpowiednich

<sup>1)</sup> Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

<sup>2)</sup> Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: marcinb@amu.edu.pl

funkcjonalizowanych silseskwioksanów oraz polimerów lub oligomerów, wytworzenia określonych mieszanek kompozytowych i ich przetwórstwa, następnie badania właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i barierowych oraz opracowania technologii wytwarzania najbardziej interesujących nanokompozytów [8–11]. Biorąc pod uwagę różnorodność wykorzystywanych silseskwioksanów i rodzaje modyfikowanych nimi polimerów można stwierdzić, że niemożliwy jest jednoznaczny opis wpływu silseskwioksanów na właściwości wszystkich klas polimerów. Dlatego, w celu upowszechnienia tej grupy związków i wskazania dotychczasowych i potencjalnych kierunków ich zastosowań, zasadne wydaje się zaprezentowanie przeglądu literaturowego nt. wytwarzania i właściwości kompozytów polimerowych z udziałem silseskwioksanów, stanowiącego naturalne uzupełnienie badań w ramach projektu „NANOSIL”. Zamierzeniem autorów jest zainicjowanie serii artykułów przeglądowych, przedstawiających silseskwioksany w różnych osnowach polimerowych, obecny artykuł poświęcony polisiloksanom jest pierwszym z nich.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS), o ogólnym wzorze  $(RSiO_{3/2})_n$  są dobrze zdefiniowanymi chemicznie i strukturalnie związkami. Obecność organofunkcyjnych podstawników (R) pozwala na wytworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy napełniaczem a matrycą [5, 7, 12]. Właściwości POSS, wynikające z ich unikatowej, przestrzennej budowy, wymiarów z zakresu 1–3 nm a także możliwości nadania im niemal dowolnych właściwości chemicznych oraz postaci fizycznej czynią z nich doskonałe modyfikatory materiałów polimerowych. Wprowadzone do materiału silseskwioksany mogą pełnić funkcję: napełniacza o stopniu dyspersji nieosiągalnym przy użyciu konwencjonalnych napełniaczy; czynnika sieciującego polimery lub kompatybilizatora w układzie. Spośród całej rodziny silseskwioksanów szczególnie uwagę poświęca się pochodnym klatkowym, zwłaszcza o budowie sześcienniej ( $T_8$ ), ze względu na ich regularną budowę, nanometryczne rozmiary oraz możliwość stosowania najrozmaitszych podstawników polarnych i niepolarnych, różnicujących sposób oddziaływania powierzchni napełniacza z fazą ciągłą. Takie oddziaływanie może być radykalnie wzmocnione w przypadku użycia silseskwioksanów zawierających grupy funkcyjne reagujące z grupami funkcyjnymi polimerów lub oligomerów, stanowiących fazę ciągłą. Uważa się, że klatkowa struktura silseskwioksanów przeciwdziała splataniu się napełniacza z łańcuchem polimeru. Takie małe jednostki mogą także penetrować międzylańcuchowe obszary, tzw. swobodnej objętości. Oprócz klatkowych silseskwioksanów do modyfikacji polimerów są stosowane układy drabinkowe, a także nie w pełni skondensowane (niedomknięte) klatki. Do modyfikacji polimerów mogą zostać użyte cząsteczki POSS zarówno z reaktywnymi podstawnikami umożliwiającymi wytworzenie nanokompozytu na drodze reakcji chemicznej, jak i z grupami niereaktywnymi, które z kolei wpłyną na polepsze-

nie współmieszalności silseskwioksanu z organiczną osnową polimerową [13]. Synteza wszystkich typów silseskwioksanów zasadniczo opiera się na reakcji hydrolytycznej kondensacji monomerów krzemoorganicznych – najczęściej odpowiednich trichloro- lub trialkoksylanów. W procesie tym otrzymuje się trzy najważniejsze prekursorzy, a mianowicie silseskwioksany zawierające grupy wodorowe, winylowe lub chloropropylowe, które ze względu na swoją reaktywność, umożliwiają przekształcenie w praktycznie biorąc dowolną pochodną, na drodze, odpowiednio, reakcji hydrosililowania [6, 14–17], metatezy lub sililującego sprzęgania [18–21] i substytucji nukleofilowej [22–26]. W ostatnim czasie pojawiła się duża liczba publikacji przeglądowych dotyczących syntezy i właściwości różnorodnych silseskwioksanów, z których najważniejsze [4, 7] przedstawiają wyczerpująco stan wiedzy w tej dziedzinie.

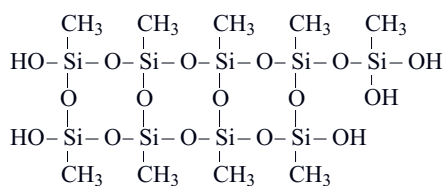
### NANOKOMPOZYTY Z OSNOWĄ SILIKONOWĄ

Stopień wykorzystania silseskwioksanów do otrzymywania kompozytów z osnową silikonową jest ciągle bardzo niewielki [27]. Znacznie częściej w roli nanonapełniaczy są stosowane inne nanocząstki, wśród których można wyróżnić nanokrzemionki lub tlenki innych metali (Ti, Zr, Al) wytworzone *in situ* metodą zol-żel, jak również napełniacze warstwowe (montmorylonity, kaoliny) a także nanorurki i zeolity (tabela 1).

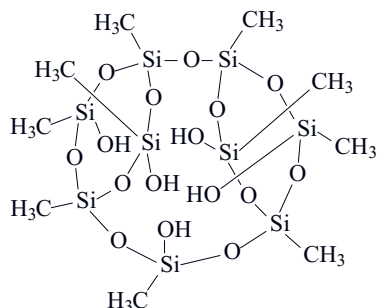
**Tabela 1.** Napełniacze stosowane do wytwarzania polisiloksanów [27]

**T a b l e 1.** Fillers used with polysiloxanes [27]

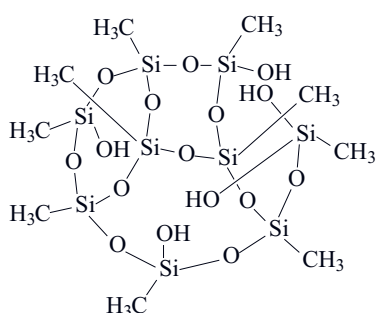
| Typ napełniacza         | Przykład                                      | Oдноśnik     |
|-------------------------|---|--------------|
| Produkt pirolizy        | krzemionka płomieniowa, SiO <sub>2</sub>      | [28–31]      |
| Produkty na bazie wody  | krzemionka strąceniowa SiO <sub>2</sub>       | [28, 29, 31] |
|                         | ditlenek krzemu SiO <sub>2</sub>              | [32, 33]     |
| Produkty zol-żel        | ditlenek tytanu TiO <sub>2</sub>              | [34]         |
|                         | ditlenek cyrkonu ZrO <sub>2</sub>             | [35–37]      |
|                         | tlenek glinu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | [35–37]      |
|                         | tlenki mieszane                               | [38]         |
| Napełniacze warstwowe   | montmorylonit                                 | [39, 40]     |
|                         | kaolin  | [41]         |
| Fazy elektromagnetyczne | ferryty                                       | [34]         |
| Materiały typu POSS     | POSS-y o funkcyjności 1–8                     | [42–44]      |
|                         | jednowarstwowe                                | [45]         |
| Nanorurki               | wielowarstwowe                                | [46]         |
|                         | wielowarstwowe w poli(metylowinylosiloksanie) | [47]         |
| Podwójne napełniacze    | montmorylonit i sadza                         | [48]         |
|                         | nanorurki i grafen                            | [49]         |
| Porowate                | zeolity                                       | [33]         |



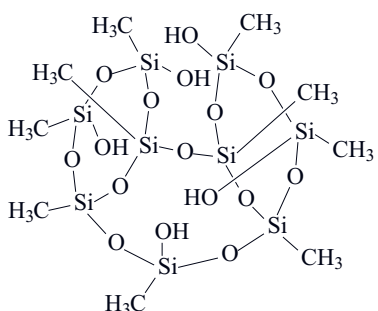
(I)



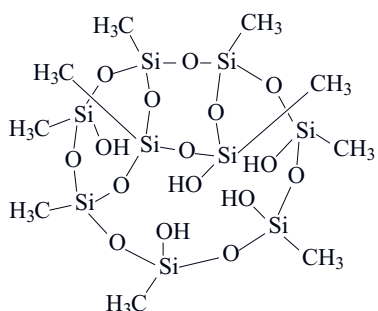
(II)



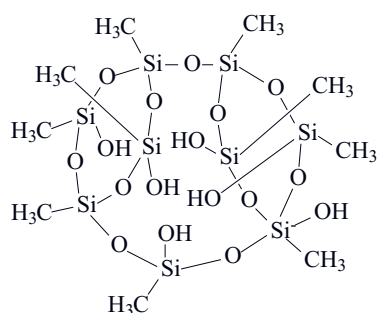
(III)



(IV)



(V)

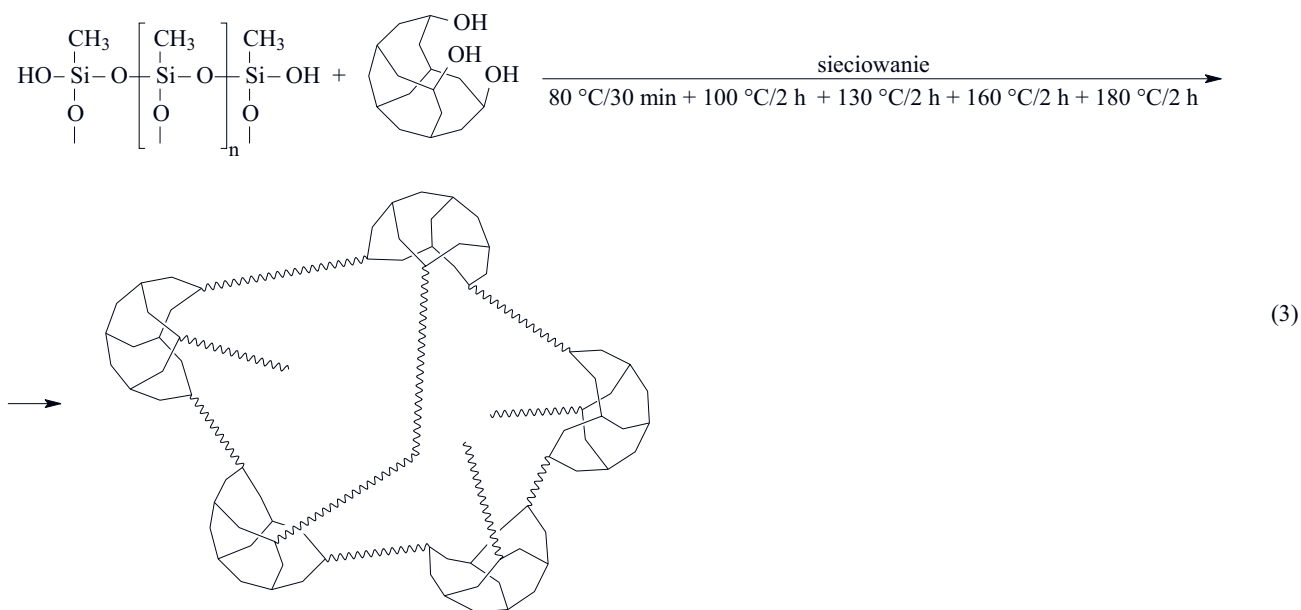
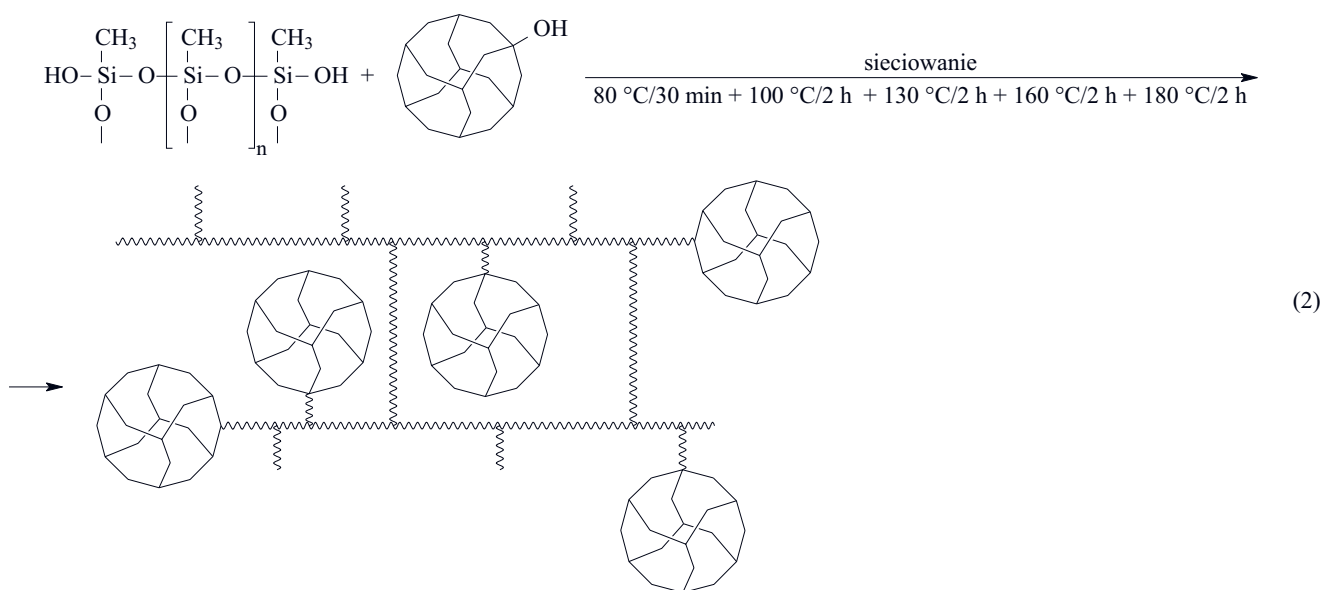
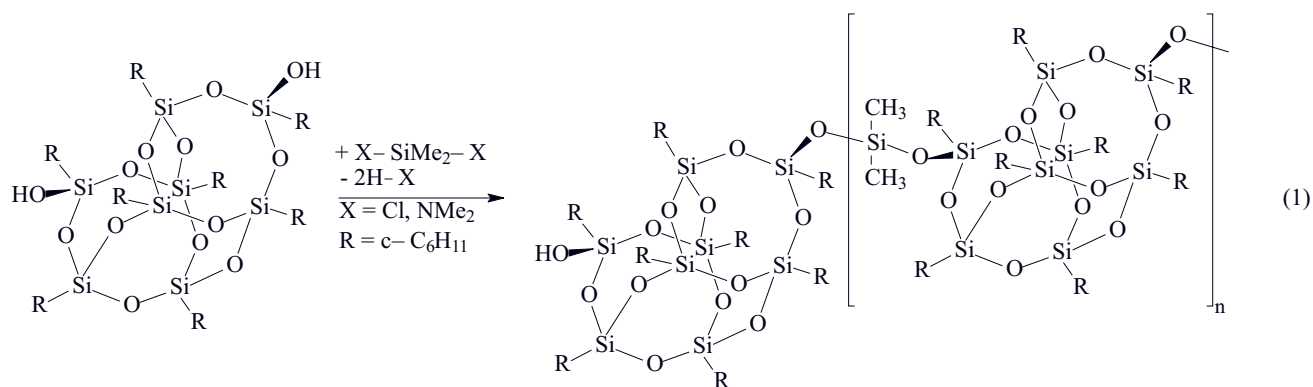


(VI)

Silseskwioksanami najpowszechniej używanymi do modyfikacji siloksanów są POSS-y klatkowe [42]. Obecność ośmiu naroży w tego typu strukturze umożliwia wykorzystanie silseskwioksanów nawet z ośmioma reaktywnymi grupami. Mogą one być użyte w charakterze czynników sieciujących do wytworzenia przestrzennie usieciowanych struktur polimerowych. POSS-y z mniejszą liczbą grup reaktywnych a nawet z grupami niereaktywnymi również znalazły zastosowanie w modyfikacji siloksanów, np.: silseskwioksany z jedną grupą funkcyjną przyłączają się do polisiloksanu jako łańcuch boczny, a te z dwiema – tworzą komonomer. POSS-y zaś zawierające niereaktywne grupy funkcyjne mogą natomiast utworzyć kompozyt z elastomerem w wyniku fizycznego wymieszania składników lub użycia technik przetwórczych (np. wytlaczania) – jednoetapowo z wytworzeniem gotowego kompozytu, lub – dwuetapowo z wytworzeniem tzw. przedmieszki. Do modyfikacji siloksanów wykorzystywano także polisilseskwioksany o strukturze drabinkowej lub w postaci pełni nieskondensowanej klatki [wzory (I)–(VI)].

Cząsteczki o przedstawionych strukturach zastosowano do wytworzenia kompozytów z polidimetylosiloksanami, zawierającymi terminalne grupy hydroksylo- we [50]. Przed termicznym sieciowaniem mieszaniny kondycjonowano w różnych warunkach pH, co miało duży wpływ na morfologię oraz właściwości usieciowa- nych materiałów. Kondycjonowanie prowadzono w trzech różnych środowiskach: kwaśnym, obojętnym i zasadowym, i w zależności od wartości pH kompozyty wy- kazywały największy moduł zginający równy  $160,4 \pm 2$  MPa i wytrzymałość na zginanie wynoszącą  $6,2 \pm 0,2$  MPa (w środowisku kwaśnym), bądź jednolitą i gładką morfologię (w środowisku obojętnym) bądź też zna- komitą przezroczystość oraz odporność termiczną (w środowisku zasadowym). Polisilseskwioksany o niezde- finiowanej strukturze zastosowano także do wytwarza- nia membran do selektywnego rozdziału gazów [43]. Otrzymane metodą zol-żel polifenylosilseskwioksany wprowadzono do polidimetylosiloksanów z terminalny- mi grupami hydroksyłowymi i poddawano modyfikacji difenylosilanodiolem, fenylotrietoksylanem i/lub tetra- etoksylanem. Badano przenikalność różnych gazów ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) przez membrany wytworzone z takiego tworzywa i oznaczano ich selektywność wobec okre- ślonych par wymienionych gazów. Stwierdzono, że naj- większą selektywność wykazały kompozyty modyfiko- wane jednocześnie difenylosilanodiolem i fenylotrieto- ksylanem, mogą więc być użyte do separacji mieszanin  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  oraz  $\text{O}_2/\text{N}_2$ .

Jednym z pierwszych przykładów wytwarzania kom-pozytów z osnową silikonową, zawierających POSS, jest proces kondensacji nie w pełni skondensowanych silseskwioksanów klatkowych (z udziałem wolnych grup hydroksylo- wych) z komonomerami silanowymi lub silo- ksanowymi zawierającymi grupy podatne na kondensa-



cję, tj. grupy aminowe lub chlor [51]. Kondensacja przebiegała zgodnie z równaniem (1).

Stwierdzono, że zastosowanie komonomerów z końcowymi grupami dimetyloaminowymi umożliwiło bardziej efektywne wytworzenie kompozytu o zadanej

strukturze. Wyższą temperaturę ubytku 10 % masy ( $T_{10}$  %) zarówno w atmosferze utleniającej, jak i inertyj uzyskano w przypadku kompozytów otrzymanych z komonomerów siloksanowych, przy czym im dłuższy był łańcuch  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$  tym wyższa była temperatura degra-

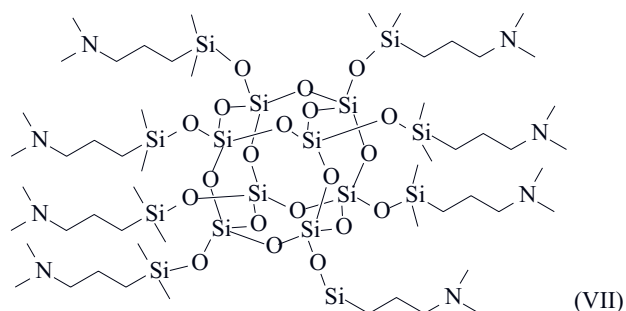
dacji termicznej. Wartość  $T_{10\%}$  najlepszego układu, w którym  $n = 3,4$  wynosiła  $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Jednocześnie wszystkie układy polimerowe przed sieciowaniem były dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych a po usieciowaniu — w pełni transparentne.

Niecałkowicie skondensowane POSS-y klatkowe zastosowano także do modyfikacji polisiloksanów zawierających końcowe grupy hydroksylowe [52], wytwarzając w ten sposób usieciowane struktury, w których pojawia się fragment klatkowego POSS-u [równanie (2)].

Innym wariantem opisanym w [52] było użycie klatkowego POSS-u, zawierającego w jednym narożu grupę hydroksylową a w pozostałych siedmiu grupy izobutylo-owe. Kondensacja tego typu silseskwioxanu z polisiloksanem posiadającym zarówno końcowe, jak i boczne grupy hydroksylowe prowadzi do wytworzenia usieciowanego materiału z charakterystycznymi, wiszącymi klatkowymi POSS-ami [równanie (3)].

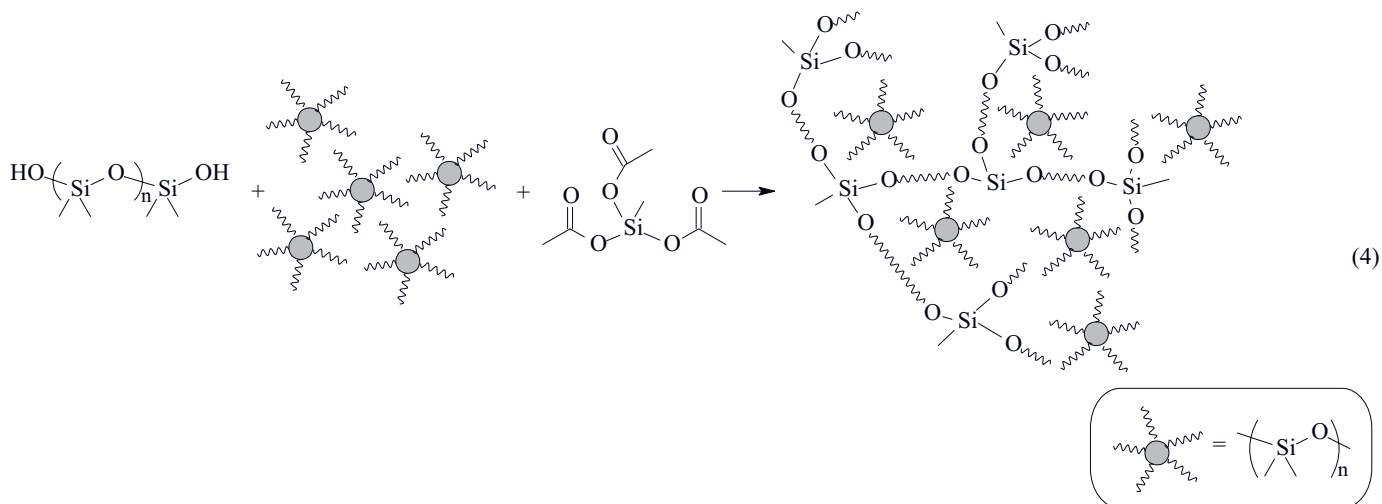
W obu powyższych przypadkach jednoznacznie stwierdzono, że dodatek chemicznie związanego POSS-u w ilości 5 % mas. zwiększa temperaturę początku degradacji ( $T_{on}$ ) w powietrzu. Najwyższą wartość  $T_{on} = 428,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  wykazywał kompozyt z wbudowanym silseskwioxanem zawierającym nie w pełni skondensowaną klatkę i siedem grup izobutylo-owych. Dla porównania przeprowadzono badania kompozytu otrzymanego w wyniku fizycznego wymieszania oktakis(metakryloksy)oktasilseskwioxanu z analogicznym do opisanego wyżej polidimetylosiloksanem. W tym przypadku również stwierdzono poprawę stabilności termicznej, przejawiającą się w podwyższeniu temperatury początku degradacji o ok.  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  w porównaniu z  $T_{on}$  niemodyfikowanego siloksanu. Niemniej jednak efekt zwiększenia stabilności termicznej był bardziej widoczny w materiałach z wbudowanym silseskwioxanem.

Wykorzystując procesy kondensacji otrzymywano także powłoki silikonowe o działaniu antybakteryjnym [53]. W tym celu zastosowano oktaaminofunkcyjny silseskwioxan o wzorze (VII) otrzymywany w wyniku hydrosililowania dimetyloalliloaminy za pomocą oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioxanu i nas-



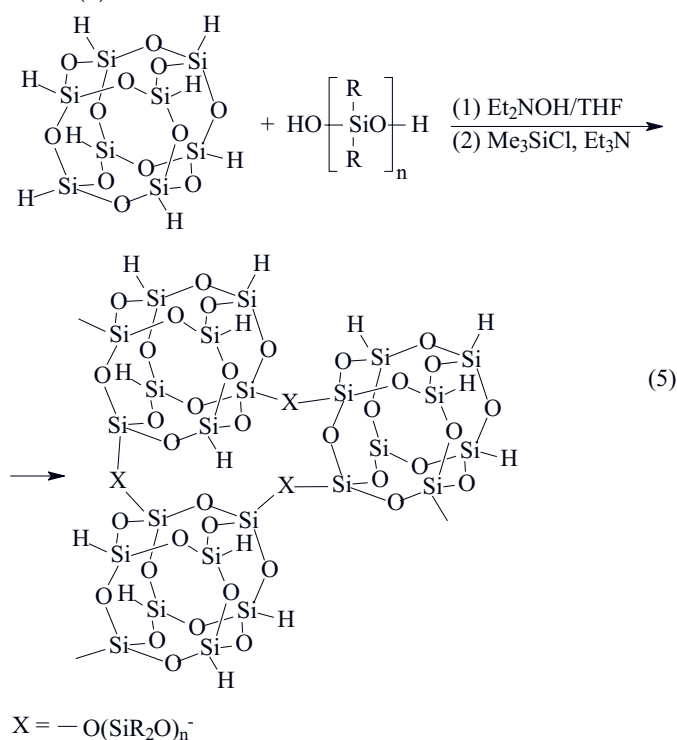
tępnego, częściowego czwartorzędowania produktu przy użyciu jodku alkilowego, zawierającego łańcuch alkilowy o różnej długości, od  $C_3$  do  $C_{18}$ . Tak uzyskany Q-POSS wprowadzono do polidimetylosiloksanów o  $M_w = 18\ 000$  lub  $49\ 000$  z udziałem końcowych grup hydroksylowych, po czym sieciowano triacetoksymetylosilanem w obecności fluorku tetrabutylamoniowego jako katalizatora [równanie (4)].

Największą aktywność przeciwdrobnoustrojową (*antimicrobial activity*) wykazują Q-POSS charakteryzujące się małym stopniem czwartorzędowania oraz te, które otrzymano z pochodnych jodkowych o długim łańcuchu alkilowym. Wraz ze zwiększeniem się długości łańcucha alkilowego pochodnej jodkowej, kąt zwilżania wodą powłok polisiloksanowych modyfikowanych Q-POSS-em o niskim stopniu czwartorzędowania, ulegał zwiększeniu, w przeciwieństwie do analogicznych powłok charakteryzujących się dużym stopniem czwartorzędowania, w przypadku których kąt ten malał. Wśród powłok PDMS modyfikowanych Q-POSS, jedynie te o niskim stopniu czwartorzędowania wykazywały aktywność przeciwdrobnoustrojową. Rozszerzeniem powyższych badań było zastosowanie do czwartorzędowania różnych halogenków alkilowych [54]. Stwierdzono, że najbardziej efektywne powłoki antybakteryjne powstawały w wyniku użycia POSS-ów o niewielkim stopniu czwartorzędowania, zawierających podstawniki alkilowe  $C_{12}$  (POSS-y z dłuższymi lub krótszymi łańcuchami nie były tak efektywne) oraz z udziałem jonu  $\text{Br}^-$  lub  $\text{Cl}^-$  jako przeciwjonu. Ponadto stwierdzono, że spośród



użytych polisiloksanów lepsze efekty antybakteryjne wykazywał polisiloksan o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, równym 18 000.

Modyfikacją metody opartej na procesie kondensacji jest odwodorniająca kondensacja, w której zastosowano, podobnie jak w powyższych przykładach, siloksany zawierające końcowe grupy hydroksylowe, natomiast zamiast hydroksyfunkcyjnych POSS-ów użyto oktaodorooktasilskwioksanu [55]. W badaniach wykorzystano difenylosilanodiol, tetrafenylosiloksan-1,3-diol oraz polidimetylosiloksan z końcowymi grupami hydroksyloowymi. W obecności dietylohydroksyloaminy następowała odwodorniająca kondensacja, zgodnie z równaniem (5):

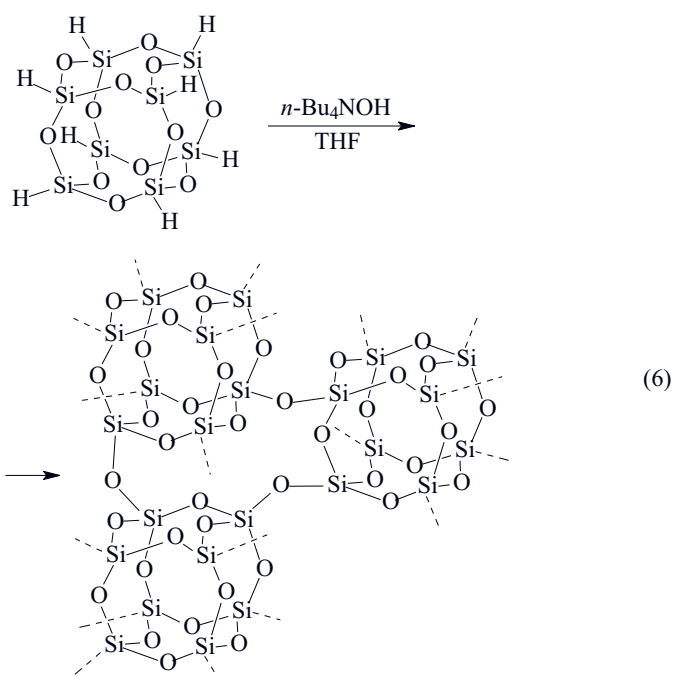


i wytworzenie powłok charakteryzujących się wysoką twardością, rosnącą wraz z temperaturą sieciowania. W temp. 700 °C powłoki wykazywały maksimum, tzw. twardości ołówkowej, wynoszącej 6H.

Oktawodorooktasilskwioksan wykorzystano także do otrzymania materiału mezoporowatego o strukturze nieco podobnej do przedstawionej powyżej [57]. Zasadnicza różnica polega jednak na tym, że materiał ten jest całkowicie nieorganiczny, nie zawiera części organicznych, łączących cząsteczki POSS, jak miało to miejsce w poprzednim przypadku [równanie (6)].

Jak podają autorzy [56], jest to pierwszy przykład otrzymywania materiału mezoporowatego bez użycia jakichkolwiek związków templatujących. Syntezę prowadzono w środowisku THF z zastosowaniem wodorotlenku tetrabutylamoniowego jako katalizatora.

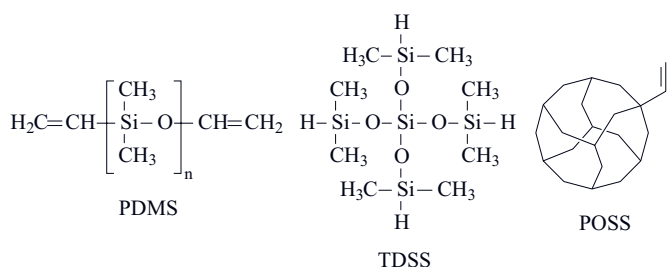
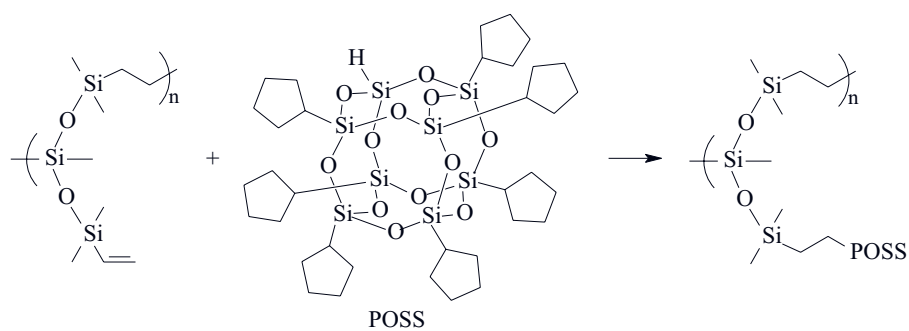
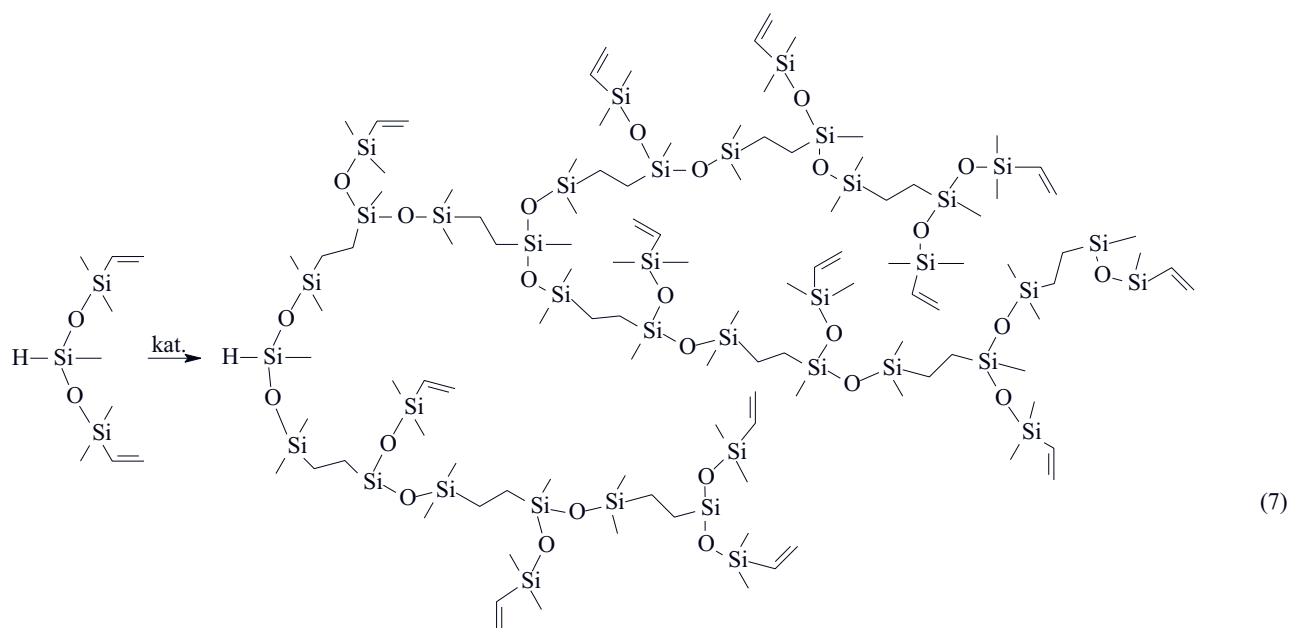
Do wytwarzania kompozytów z osnową silikonową wykorzystywano także metody addycyjne, zwłaszcza procesy hydrosililowania. Do jednego z pierwszych przykładów zalicza się wytwarzanie silnie rozgałęzio-



nych polisiloksanów typu dendronów, interesujących z aplikacyjnego punktu widzenia ze względu na swoją termiczną stabilność, elastyczność a zarazem znakomite właściwości dielektryczne. W celu uzyskania krystalicznych dendronów użyto POSS-ów jako terminalnych zakończeń tego typu rozgałęzionych polisiloksanów [57]. Wytworzenie dendronu następowało w wyniku następnego hydrosililowania diwinyłowodoropentametylotrisiloksanu wg równania (7).

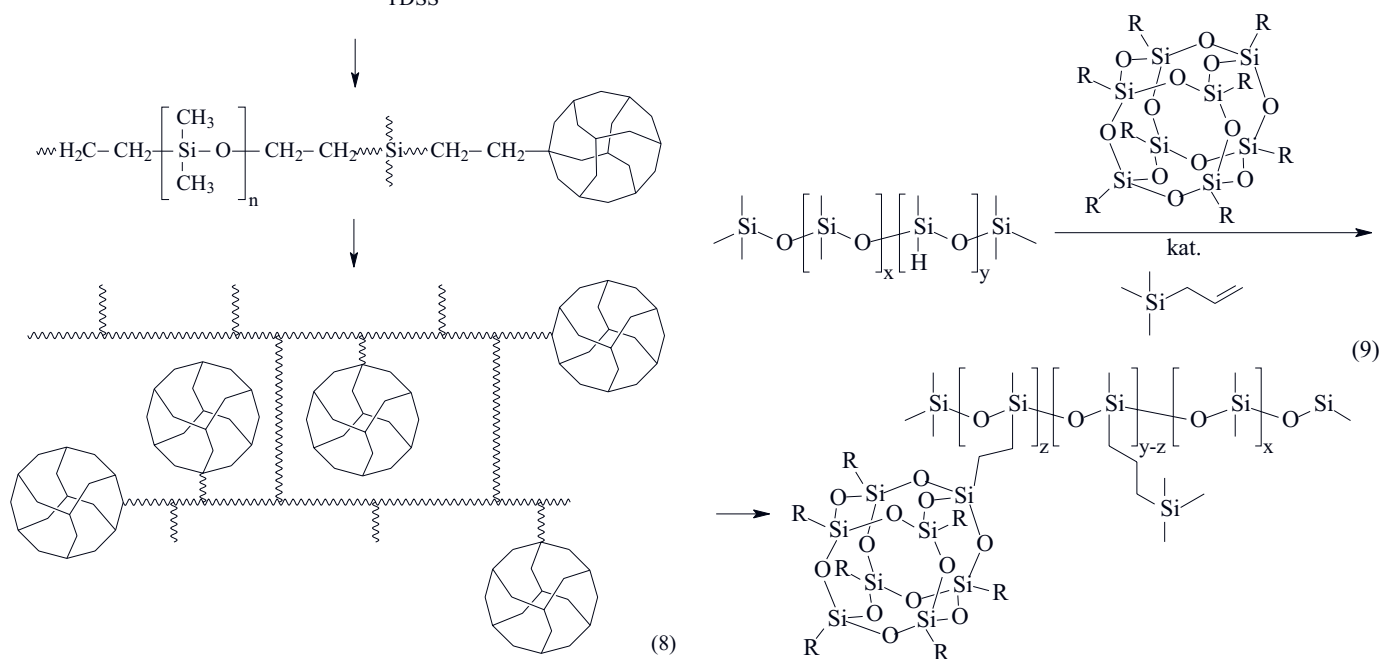
W końcowej fazie przyłączano wodor(oheptacyklopentylo)oktasilskwioksan, który, jak wskazują autorzy, powodował zmianę charakteru materiału z amorficznego na krystaliczny. Stopień krystaliczności był zależny od zawartości zastosowanego POSS w układzie. Temperatura topnienia materiałów o stopniu podstawienia końcowych grup winylowych wynoszącym 100, 57 i 21 % wynosiła, odpowiednio, 233, 211 i 167 °C. Krystaliczny charakter otrzymanych materiałów badano technikami DSC oraz rozpraszania wysokokątowego. Poszczególne etapy procesu były katalizowane katalizatorem Karstedta.

Analogiczny monowinylo-POSS użyto do wytworzenia napełniacza o kontrolowanych rozmiarach [58]. W tym celu cztery cząsteczki winylo-POSS-u przyłączano do tetra(dimetylosiloksy)silanu (TDSS), uzyskując napełniacz o ściśle zdefiniowanym wymiarze cząstek, w odróżnieniu od wymiarów cząstek powszechnie stosowanych krzemionek, charakteryzujących się pewnym rozrzutem ich wielkości. Wprowadzenie takiego napełniacza w wyniku wymieszania do polidimetylosiloksanu zawierającego końcowe grupy hydroksylowe, nie spowodowało istotnych zmian właściwości mechanicznych otrzymanego kompozytu. Chemiczne, przy użyciu TDSS, związanie winylo-POSS-u z polidimetylosiloksanem zawierającym grupy winylowe [równanie (8)] spowodowało natomiast wzrost wytrzymałości na rozciąganie

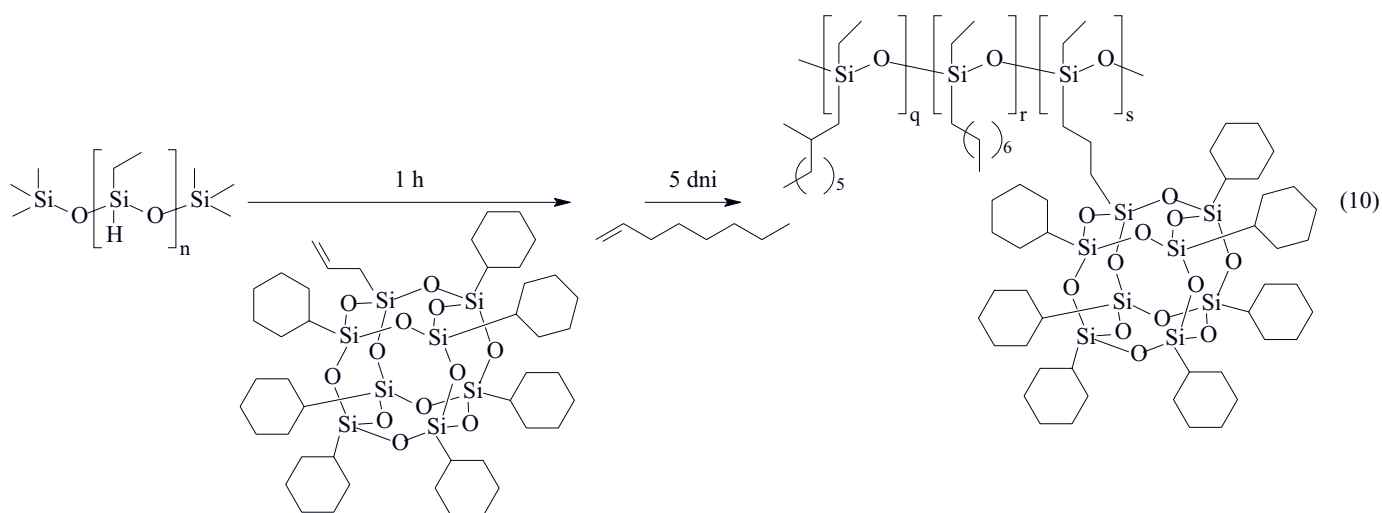


nie i wzrost wydłużenia przy zerwaniu wraz ze zwiększeniem się udziału POSS-u w polimerze. Stwierdzono, że dodatek minimum 3 % mas. POSS wpływa na zwiększenie współmieszalności składników.

Monowinylosilsekwiksany wprowadzano także do liniowych polisiloksanów zawierających w łańcuchu



(9)



bocznym grupy wodorowe. Część tych grup wodorowych podstawiano jednocześnie grupami trialkoksylowymi [59] [równanie (9)] umożliwiającymi kondensacyjne sieciowanie wytworzonych łańcuchów polisiloksanowych.

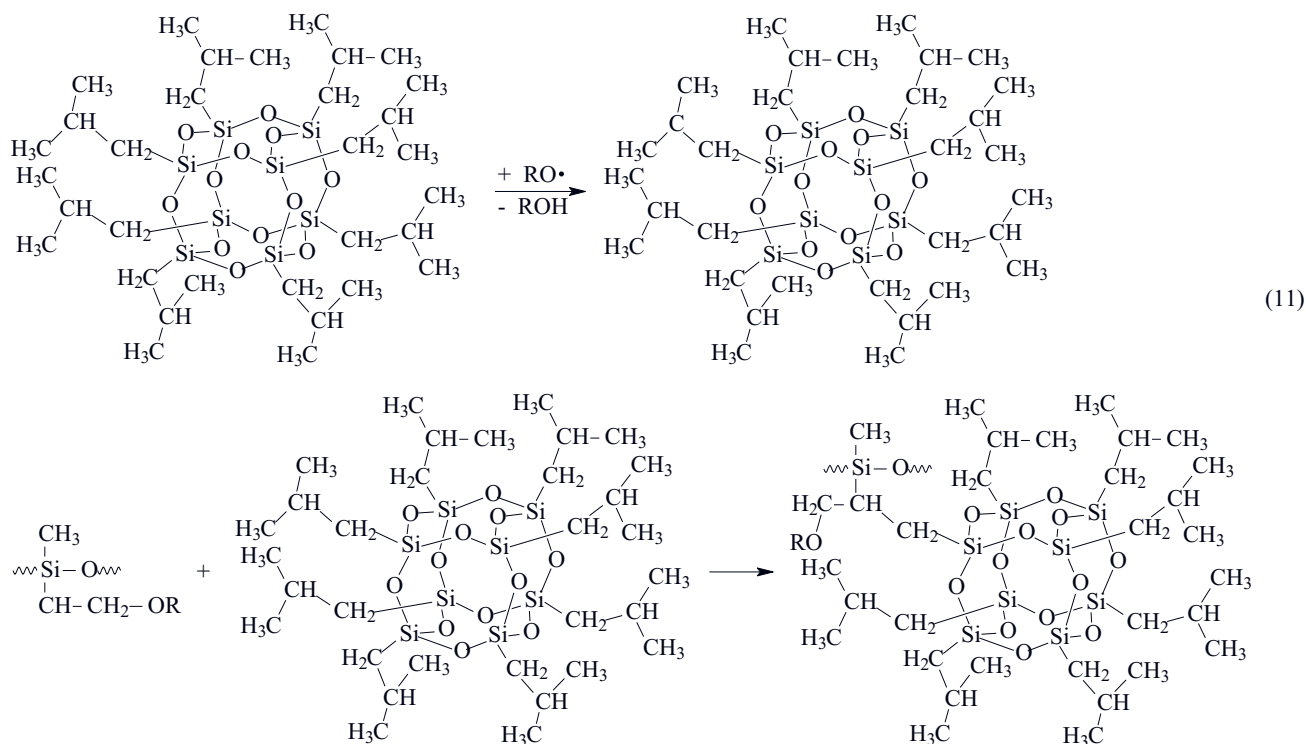
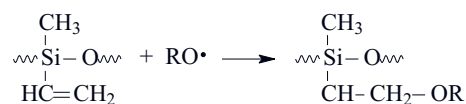
Innym wariantem było przyłączenie do liniowych łańcuchów polisiloksanowych allilo(hepta-cykloheksylo)oktasilseskwioksanu oraz 1-oktenu [60], zgodnie z równaniem (10).

Uzyskuje się dzięki temu liniowe polisiloksany o nieusieciowanej strukturze. Ze wzrostem zawartości POSS-ów następuje wzrost temperatury zeszklenia, od

-97,3 °C w przypadku niemodyfikowanego siloksanu, do -77,3 °C po wprowadzeniu 10 % mol. POSS. Podobnie, rośnie temperatura ubytku 10 % masy z 359 °C w odniesieniu do polisiloksanu do 436 °C – próbki modyfikowanej dodatkiem 25 % mol. POSS-u. Z materiału zawierającego powyżej 10 % mol. seskwioksanów można wytworzyć ciekłą powłokę nieusieciowanego polisiloksanu.

Do otrzymywania kompozytów na drodze sieciowania addycyjnego kauczuków silikonowych użyto oktafunkcyjnych silseskwioksanów [10, 61]. W tym celu do mieszaniny polimerów metylowinylosiloksanowego i

ROOR  $\longrightarrow$  RO•





metylowodorosiloksanowego wprowadzono oktakis(winylo-dimetylosiloksy)oktasilseskwioksan lub oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan i całość poddawano sieciowaniu w obecności katalizatora platynowego. W obu przypadkach uzyskiwano kompozyt o zwiększonej odporności termicznej (nawet o 110 °C), a jednocześnie poprawę parametrów mechanicznych oraz znaczne zmniejszenie skurczu liniowego w porównaniu z wartościami odpowiadającymi kompozytom bez udziału silseskwioksanów. Kształtki lub uszczelki wytworzone z kompozytu z silseskwioksanem mogą być stosowane do długotrwałej pracy w podwyższonej temperaturze, np. w elementach automatyki przemysłowej, uszczelnieniach zespołów membrana-elektroda w ogniwach paliwowych, itp. Opisano też sposoby otrzymywania nanokompozytów elastomerów silikonowych z nieaktywnymi silseskwioksanami. Przykładem jest wytwarzanie nanokompozytu z poli(metylowinylosiloksanu), w wyniku wymieszania w różnej temperaturze z oktaizobutylo-POSS-em, użytym w ilości do 20 % mas. Mieszankę sieciowano w temp. 160 °C, przy użyciu nadtlaków [62–65], zgodnie z równaniem (11).

Mieszalność POSS z polisiloksanem ulega poprawie wraz ze wzrostem temperatury mieszania, istnieje jednak graniczna ilość dodatku POSS, powyżej której POSS nie rozpuszcza się w polisiloksanie (w temp. 180 °C jest to ok. 20 % mas. POSS). W niskiej temperaturze mieszania kryształki POSS są zdyspergowane w osnowie polisiloksanowej w postaci agregatów o nieregularnych kształtach.

#### PODSUMOWANIE

Na podstawie doniesień literaturowych wykazano, że zastosowanie silseskwioksanów do modyfikacji elastomerów silikonowych jest ciągle mało powszechne. Omówiono trzy metody wytwarzania kompozytów, przy czym dwie z nich zapewniały chemiczne wiązanie POSS-u z osnową polimerową (w wyniku procesów kondensacji lub addycji) a trzecia – fizyczne wymieszanie. W procesie modyfikacji uwzględniano wyłącznie reaktywność grup silanolowych (kondensacja) lub wodorowych i winylowych (addycja), występujących zarówno w silseskwioksanach, jak i elastomerach silikonowych. Innych reaktywnych grup funkcyjnych, obecnych w POSS-ach i/lub polisiloksanach, jak dotąd nie stosowano, co stwarza duże możliwości badawcze.

Praca została wykonana w ramach projektu POIG.01.03.01-30-173/09.

#### LITERATURA

[1] Rurack K., Martinez-Manez R.: „The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials”, J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken 2010. [2] Thomas S., Zaikov G. E., Valsaraj S. V., Meera A. P.: „Recent Advances in Po-

lymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation”, VSP, Leiden 2010. [3] Kickelbick G.: „Hybrid Materials. Characterization and Applications”, Willey-VCH, Weinheim 2007. [4] Hartmann-Thompson C.: „Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes”, Springer 2011. [5] Joshi M., Singh Butola B.: *J. Macromol. Sci.* 2004, **44**, 389. [6] Marciniak B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P.: „Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances”, Springer, 2009. [7] Cordes D. B., Lickiss P. D., Rataboul F.: *Chem. Rev.* 2010, **110**, 2 081. [8] Marciniak B.: *Przem. Chem.* 2010, **89**(9), 1 184. [9] *Zgłosz. pat.* P-393 491 (2010). [10] *Zgłosz. pat.* P-393 092 (2010).

[11] *Zgłosz. pat.* P-393 093 (2010). [12] Baney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzukit T.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1 409. [13] Fina A., Monticelli O., Camino G.: *J. Mater. Chem.* 2010, **20**, 9 297. [14] Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B., Karasiewicz J.: *Organometallics* 2011, **30**, 2 149. [15] *Zgłosz. pat.* P-388 931 (2009). [16] *PCT/PL* 000073 (2010). [17] *Zgłosz. pat.* P-393 477 (2010). [18] Waehner J., Marciniak B., Pawluć P.: *E. J. Inorg. Chem.* 2007, 2 975. [19] Żak P., Pietraszuk C., Marciniak B., Spólnik G.: *Adv. Synth. Catal.* 2009, **351**, 2 675. [20] Żak P., Marciniak B., Majchrzak M., Pietraszuk C.: *J. Orgmet. Chem.* 2011, **696**, 887.

[21] *Zgłosz. pat.* P-389 480 (2010). [22] Chojnowski J., Fortuniak W., Rościszewski P., Werel W., Łukasiak J., Kamysz W., Hałasa R.: *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2006, **16**, 219. [23] Różga-Wijas K., Fortuniak W., Kowalewska A., Chojnowski J.: *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2010, **20**, 387. [24] Marciniak B., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Kubicki M.: *Organometallics* 2008, **27**, 793. [25] *Pat. pol.* PL 210 323 (B1) (2012). [26] Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B.: *Synthesis* 2009, **12**, 2 019. [27] Paul D. R., Mark J. E.: *Progr. Polym. Sci.* 2010, **35**, 893. [28] Warrick E. L., Pierce O. R., Polmanteer K. E., Saam J. C.: *Rubber Chem. Technol.* 1979, **52**, 437. [29] Donnet J.-B., Vidal A.: *Adv. Polym. Sci.* 1986, **76**, 103. [30] Maiti M., Bhattacharya M., Bhowmick A. K.: *Rubber Chem. Technol.* 2008, **81**, 384.

[31] Zou H., Wu S., Shen J.: *Chem. Rev.* 2008, **108**, 3 893. [32] Mark J. E.: *Act. Chem. Res.* 2006, **39**, 881. [33] Mark J. E., Erman B.: „Rubberlike elasticity. A molecular primer”, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge 2007. [34] Erman B., Mark J. E.: „Structures and properties of rubberlike networks”, Oxford University Press, New York 1997. [35] Mark J. E.: *Hetero Chem. Rev.* 1996, **3**, 307. [36] Mark J. E.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 2 905. [37] Yamada N., Yoshinaga I., Katayama S.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000, **17**, 123. [38] Wen J., Mark J. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 1 135. [39] Schmidt D. F., Clement F., Giannelis E. P.: *Adv. Funct. Mater.* 2006, **16**, 417. [40] Giannelis E. P.: *Adv. Mater.* 1996, **8**, 29.

[41] Zhang Y., Gittins D. I., Skuse D., Cosgrove T.: *Langmuir* 2008, **24**, 12 032. [42] Mark J. E.: *Progr. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1 205. [43] Prado L. A. S. A., Sforca L. M., de Oliveira A., Yoshida Y.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 3 080. [44] Li Y., Yang S., Liu H., Li X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **111**,

- 1 454. [45] Xu J., Razeed K. M., Roy S.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2008, **46**, 1 845. [46] Verdejo R., Baroso-Bujans F., Rodriguez-Perez M. A., de Saja J. A.: *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 3 933. [47] Jiang M.-J., Dang Z.-M., Xu H.-P.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 4 924. [48] Kim E. S., Kim E. J., Shim J. H., Yoon J.-S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **110**, 1 263. [49] Verdejo R., Saiz-Arroyo C., Carretero-Gonzales J., Baroso-Bujans F.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 2 790. [50] Li Y., Yang S., Liu H., Li X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **111**, 1 454. [51] Lichtenhan J. D., Vu N. Q., Carter J. A.: *Macromolecules* 1993, **26**, 2 141. [52] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L.: *Compos. Sci. Technol.* 2007, **67**, 2 864. [53] Majumdar P., Lee E., Gubbins N., Stafslie S. J.: *Polymer* 2009, **50**, 1 124. [54] Majumdar P., He J., Lee E., Kallam A.: *J. Coat. Technol. Res.* 2010, **7**, 455. [55] Gunji T., Shioda T., Tsuchihira K., Seki H.: *Appl. Organometal. Chem.* 2010, **24**, 545. [56] Hendke M., Kowalewska A.: *Spectrochimica Acta Part A* 2011, **79**, 749. [57] Seino M., Hayakawa T., Ishida Y., Kakimoto M.: *Macromolecules* 2006, **39**, 8 892. [58] Pan G., Mark J. E., Schaefer D. W.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2003, **41**, 3 314. [59] Mantz R. A., Jones P. F., Chaffee K. P., Lichtenhan J. D.: *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1 250. [60] Ryu H. S., Kim D. G., Lee J. C.: *Polymer* 2010, **51**, 2 296. [61] Maciejewski H., Dutkiewicz M., Zielecka M., Bujnowska E., Byczyński Ł., Marciniak B.: *J. Mater. Chem.* (wysłane do druku) 2011. [62] Liu L., Ming T., Zhang L., Mark J. E.: *Polymer* 2007, **48**, 3 201. [63] Liu L., Ming T., Chen W., Zhang L.: *J. Macromol. Sci. A* 2007, **44**, 659. [64] Strąkowska A., Zaborski M.: *Przem. Chem.* 2011, **90**, 546. [65] Wojtas A., Zaborski M., Kosmalka A.: *Polimery* 2010, **55**, 208.

Otrzymano 7 IX 2011 r.

### 3<sup>rd</sup> WORKSHOP GREEN CHEMISTRY AND NANOTECHNOLOGIES IN POLYMER CHEMISTRY

Kraków, 24–26 września 2012 roku

#### Organizatorzy konferencji:

- Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
- Biuro Współpracy z Nauką i Biznesem (BWNiB)

**Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego** – dr hab. inż. Aleksander Prociak, prof. Politechniki Krakowskiej

#### Tematyka konferencji obejmuje:

- Surowce odnawialne i z recyklingu do wytwarzania materiałów polimerowych
- Włókna i polimery naturalne
- Eko-przyjazne materiały polimerowe ze szczególnym uwzględnieniem poliuretanów
- Biodegradację
- Wytwarzanie i modyfikację nanocząstek oraz ich aplikację w kompozytach polimerowych

**Język konferencji:** język angielski

#### Terminy:

- Zgłoszenie udziału w konferencji i przysłanie abstraktów – 30 czerwca 2012 r.
- Potwierdzenie przyjęcia abstraktu – 15 lipca 2012 r.
- Zamknięcie rejestracji uczestników – 31 sierpnia 2012 r.

**Opłata konferencyjna:** do 31 lipca 2012 r. – 500 PLN, po 31 lipca 2012 r. – 600 PLN  
(Studenci do 31 lipca 2012 r. – 350 PLN, po 31 lipca 2012 r. – 450 PLN)

Opłata konferencyjna obejmuje: uczestnictwo w konferencji, materiały konferencyjne (w formie elektronicznej), wyżywienie bez śniadań, imprezy towarzyszące.

Opłatę konferencyjną należy przekazać na konto Alior Banku SA, Nr konta: 66 2490 0005 0000 4510 2285 6818, SWIFT: ALBPPLPW (Właściciel konta: BWNiB Os. Akademickie 2/14, 31-866 Kraków), Tytuł przelewu: Nazwisko uczestnika + Workshop BIOPUR2012

#### Informacje:

dr inż. Sławomir Michałowski, e-mail: spri@indy.chemia.pk.edu.pl  
mgr inż. Maria Kurańska, e-mail: mkuranska@indy.chemia.pk.edu.pl

[www.bbpm.pk.edu.pl](http://www.bbpm.pk.edu.pl), [www.chemia.pk.edu.pl](http://www.chemia.pk.edu.pl)