

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

JERZY CHRUSCIEL^{*)}, ELŻBIETA LEŚNIAK, MARZENA FEJDYŚ

Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Karbofunkcyjne silany i polisiloksany

Cz. 1. ZASTOSOWANIA KARBOFUNKCYJNYCH SILANÓW

Streszczenie — Na podstawie danych literaturowych przedstawiono ogólną charakterystykę środków wiążących — karbofunkcyjnych silanów (KFS) stanowiących związki o wzorze ogólnym $X_mR_nSi(R'Y)_{4-m-n}$, gdzie R — grupa alkilowa (często metylowa), R' — łańcuch alkilenowy, Y — grupa funkcyjna (np. Cl, NH₂, NR₂, OH, OCOR, NCO, CH₂=CH, SH), X — grupa funkcyjna zdolna do hydrolizy (np. Cl, OH, OCOR), m = 1—3, n = 1—2, m + n = 3. Szczegółowo omówiono również różne podstawowe dziedziny zastosowania KFS, takie jak modyfikacja właściwości napełniaczy i polimerów, procesy zol-żel oraz ochrona przed korozją.

Słowa kluczowe: silanowe środki wiążące, karbofunkcyjne silany, silikon, modyfikacja polimerów, napełniacze, nanonapełniacze, nanocząstki.

CARBOFUNCTIONAL SILANES AND POLYSILOXANES. PART I. APPLICATIONS OF CARBOFUNCTIONAL SILANES

Summary — On the basis of literature data the general characteristics of binding agents, carbofunctional silanes (KFS) of general formula $X_mR_nSi(R'Y)_{4-m-n}$ [where R — alkyl group (often methyl one), R' — alkylene chain, Y — functional group e.g. Cl, NH₂, NR₂, OH, OCOR, NCO, CH₂=CH, SH, and X — functional group capable to hydrolysis e.g. Cl, OR, OCOR; m = 1—3, n = 1—2, m + n = 3] was presented. Various main areas of KFS applications such as modification of the properties of fillers or polymers, sol-gel processes and anticorrosion protection were discussed in detail.

Key words: silane coupling agents, carbofunctional silanes, silicones, modification of polymers, fillers, nanofillers, nanoparticles.

Polimery krzemooorganiczne (polisiloksany) stanowią obszerną grupę różnorodnych materiałów odznaczających się doskonałymi właściwościami chemicznymi, fizycznymi i elektrycznymi. Najbardziej rozpoznawczymi polimerami tego rodzaju są polidimety-

losiloksany (PDMS), stosowane głównie jako oleje, kauczuki i żywice silikonowe. Oprócz polisiloksanów duże znaczenie praktyczne mają inne polimery krzemooorganiczne (np. polisilany, polikarbosilany, polisilazany) oraz małowcząsteczkowe związki krzemooorganiczne takie jak estry kwasu krzemowego (zwłaszcza tetraetoksy-silan oraz tetrametoksy-silan) i krzemian etylu 40 będący

^{*)} Autor do korespondencji, e-mail: jchrusci@p.lodz.pl

produktem handlowym stanowiącym mieszaninę tetraetoksylsilanów o różnym stopniu kondensacji, a także różne krzemofunkcyjne silany (np. metylotrietoksylsilan i metylotriacetoksylsilan) oraz tzw. „karbofunkcyjne silany” [1–3].

KARBOFUNKCYJNE SILANY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Znaczną część stosowanych w technologii tworzyw polimerowych karbofunkcyjnych silanów KFS stanowią związki o wzorze ogólnym $X_mR_nSi(R'Y)_{4-m-n}$ gdzie: R — grupa alkilowa (najczęściej metylowa), R' — łańcuch alkilenowy, Y — grupa funkcyjna, np. Cl, NH₂, NR₂, OH, OCOR, NCO, CH₂=CH, SH, a X — grupa zdolna do hydrolizy (Cl, OR, OCOR); m = 1–3; n = 1–2; m + n = 3.

Łańcuch alkilenowy R' zbudowany jest na ogół z trzech grup metylenowych, występowanie podstawnika Y przy atomie węgla w pozycji γ sprzyja bowiem większej odporności wiązania Si-C na atak nukleofilowy bądź elektrofilowy oraz na działanie podwyższonej temperatury w porównaniu z odpornością związków, w których grupa Y znajduje się w pozycji α lub β [4–6].

W roli grup funkcyjnych X związanych z atomem krzemu najczęściej występują ugrupowania alkoksylowe RO. Ulegają one łatwo hydrolizie do grup silanoloowych $\equiv Si-OH$ i w wyniku następczych reakcji kondensacji mogą tworzyć wiązania chemiczne z substratami nieorganicznymi lub uczestniczyć w sieciowaniu polimerów modyfikowanych za pomocą KFS [7].

Ze względu na obecność dwóch rodzajów grup funkcyjnych w cząsteczce KFS, mianowicie Si-X i C-Y, precy-

zyjniej należałoby nazywać takie związki silanami zarówno silafunkcyjnymi, jak i karbofunkcyjnymi. Spośród grup funkcyjnych X bardzo dużą reaktywność wykazują chlorowce, ugrupowania alkoksylowe oraz acetyloksylowe [1–3].

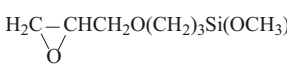
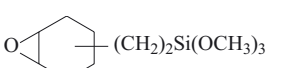
Karbofunkcyjne silany otrzymuje się najczęściej w syntezach trójetapowych. Na pierwszym etapie prowadzi się katalityczne hydrosililowanie chlorku allilu za pomocą wodor(alkilo)chlorosilanów, na drugim — alkoholisacją produktów addycji, a na ostatnim — podstawienie atomu chloru w utworzonym (chloropropyl)silanie $Cl(CH_2)_3SiMe_n(OR)_{3-n}$ w wyniku katalitycznej substytucji nukleofilowej [8, 9].

Metody syntezy różnych karbofunkcyjnych silanów a także opisy technologii ich otrzymywania, właściwości i zastosowań są przedmiotem wielu publikacji i patentów autorstwa zespołu Marciniaka [4–14] (tabela 1). Wdrożyli oni do produkcji m.in.: aminopropyl(trialkoksyl)silany [4], chloropropyl(trialkoksyl)silany [5], metakryloksypropyl(trimetoksyl)silan [6], izocyjanianopropyl(trialkoksyl)silany [7], winylotrialkoksylsilany [10], siarkofunkcyjne silany [11] i ureidofunkcyjne silany [12].

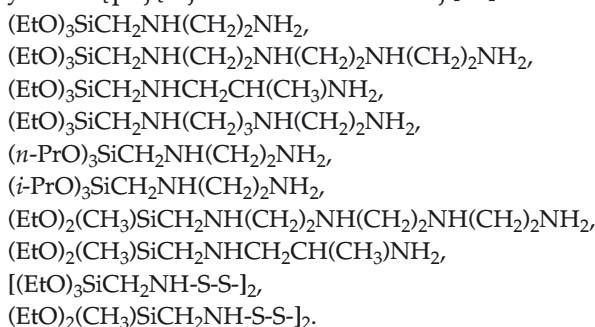
Epoksyfunkcyjne karbosilany otrzymuje się na drodze katalitycznego hydrosililowania eteru glicydowego trialkoksylsilanem $HSi(OR)_3$ w obecności kompleksów platyny i siloksylowych kompleksów rodu [13, 14].

Alternatywną grupę silanowych środków wiążących stanowią handlowe α -funkcyjne karbosilany; metody ich otrzymywania opracowali również W. Wojnowski i S. Konieczny. Głównym substratem wyjściowym w syntezie jest tu (chlorometyl)trichlorosilan uzyskiwany w wyniku selektywnego chlorowania metylotri-

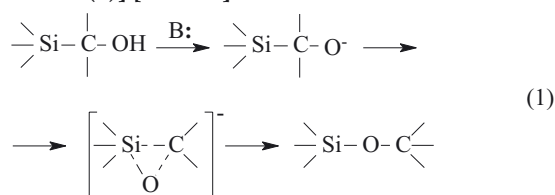
T a b e l a 1. Najważniejsze karbofunkcyjne silany (silanowe środki wiążące) [2, 15, 16]
T a b l e 1. Most important carbofunctional silanes (silane binding agents) [2, 15, 16]

Nazwa	Wzór chemiczny	Powierzchnia zwilżania, m ² /g
Winylotrichlorosilan	CH ₂ =CH-SiCl ₃	480
Winylotrimetoksylsilan	CH ₂ =CH-Si(OCH ₃) ₃	526
Winylotrietoksylsilan	CH ₂ =CH-Si(OC ₂ H ₅) ₃	410
Winylotriacetoksylsilan	CH ₂ =CH-Si(OCOCH ₃) ₃	
Winylo(β -metoksyetoksy)silan	CH ₂ =CH-Si(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₃	278
γ -Metakryloksypropyl(trimetoksyl)silan	CH ₂ =C(CH ₃)COO(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	314
γ -Metakryloksypropyltris(β -metoksyetoksy)silan	CH ₂ =CH-Si(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₃	
γ -Chloropropyl(trimetoksyl)silan	Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	
γ -Aminopropyl(trimetoksyl)silan	NH ₂ (CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	
γ -Aminopropyl(trietoksyl)silan	NH ₂ (CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	353
γ -Aminopropyl(metylodietoksyl)silan	NH ₂ (CH ₂) ₃ SiCH ₃ (OC ₂ H ₅) ₂	
N-(β -aminoetylo)- γ -aminopropyl(trimetoksyl)silan	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	
γ -Merkaptopropyl(trimetoksyl)silan	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	
γ -Merkaptopropyl(trietoksyl)silan	HS(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	
Tetrasiarczek bis(trietoksylsililopropylu)	[(EtO) ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂] ₂ S ₄	278
γ -Glicydyloksypropyl(trimetoksyl)silan		330
β -(3,4-Epoksykloheksylo)etylo(trimetoksyl)silan		317

chlorosilanu. Niektóre jednak z tych silanów zawierają po kilka grup funkcyjnych, także w innych położeniach niż α . Największe znaczenie mają α -funkcyjne karbosilany o następującej budowie chemicznej [17]:

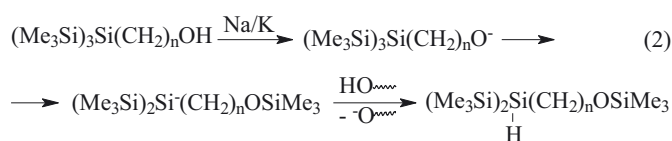


Znane są również liczne rodzaje KFS niezawierające reaktywnych grup przy atomach krzemu, a mimo to spełniające bardzo ważną rolę w syntezie organicznej [18]. Na przykład, acylosilany $\text{R}(\text{CO})\text{SiR}'_3$ pod wpływem zasad przegrupowują się do aldehydów [19, 20], natomiast sililokarbinole $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ w obecności zasad i metali alkalicznych (Na, K, Na/K) lub ich wodoroków łatwo ulegają anionowemu przegrupowaniu Brooka do odpowiednich eterów sililowych (alkoksylanów) [równanie (1)] [21–23]:



gdzie: B: — zasada

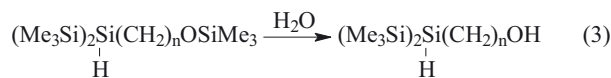
Badania mechanistyczne oparte na pomiarach kinetycznych z wykorzystaniem metody ^1H NMR oraz na analizie struktury produktów reakcji wykazały, że przegrupowania anionowe γ -tris(trimetylosililo)karbinoli $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (E = C, Si) zachodzą według mechanizmu łańcuchowego [24]. γ -[Tris(trimetylosililo)]sililokarbinole [„sililokarbinole”; $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ — grupa „sisilowa”] o strukturze $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (n = 1, 2) wobec katalitycznych ilości stopu Na/K w eterze dietylowym ulegają przegrupowaniu do γ -[bis(trimetylosililo)]sililokarbinoli, z utworzeniem silaanionów jako produktów przejściowych. Przegrupowanie następuje wskutek migracji grupy Me_3Si do oksyanionu, przebiegającej przypuszczalnie przez cykliczny stan przejściowy [równanie (2), por. równanie (1)]:



gdzie: n = 1 lub 3

Silaaniony przyłączają atom wodoru grupy hydroksylowej z nieprzereagowanej cząsteczki sililokarbinolu; w ten sposób powstaje wiązanie Si-H i odtwarza się

anion alkoholowy. To nowe przegrupowanie anionowe wykazuje taki sam formalizm kinetyczny jak przegrupowanie „trisiłowych” karbinoli $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ — grupa „trisiłowa”], tzn. pseudopierwszy rząd reakcji w stosunku do substratu. Przebiegająca w łagodnych warunkach hydroliza otrzymanego eteru sililowego jest dogodną metodą syntezy dwufunkcyjnych sililokarbinoli zawierających grupy funkcyjne $\equiv\text{C-OH}$ i $\equiv\text{Si-H}$ [równanie (3)] [24]:



n = 1 lub 3

Obydwe grupy funkcyjne ($\equiv\text{C-OH}$ i $\equiv\text{Si-H}$) można wykorzystać w dalszych reakcjach (np. heteropolikondensacji) lub w innego rodzaju funkcjonalizacji produktów.

W przypadku użycia β -sililokarbinoli, w zależności od warunków reakcji zachodzą reakcje β -eliminacji: produktami reakcji Petersona są olefiny [25, 26], a produktami reakcji nazywanej wg literatury angielskiej „protodesilylation” są niepodstawione β -karbinole o różnej konfiguracji stereochemicznej [27].

Scharakteryzowane powyżej i wykorzystywane od dawna w technologii tworzyw polimerowych karbofunkcyjne silany można uznać za prekursorsy karbofunkcyjnych polisiloksanów.

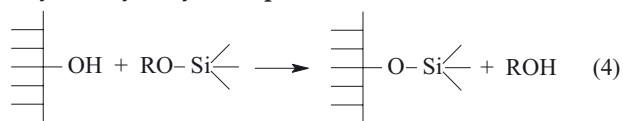
ZASTOSOWANIA KARBOFUNKCYJNYCH SILANÓW

Dzięki obecności dwóch rodzajów grup funkcyjnych — Si-X i C-Y — karbofunkcyjne silany znalazły różnorodne zastosowania. Praktycznie biorąc, jest możliwe utworzenie wiązań chemicznych z nieorganicznymi substancjami w wyniku reakcji grup funkcyjnych X, które najczęściej stanowią grupy alkoksylanowe; funkcyjne grupy organiczne Y umożliwiają natomiast przebieg reakcji z polimerami organicznymi. Najpopularniejsze dostępne w handlu γ -funkcyjne silany to związki o budowie $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Y}$, w których podstawnikami alkoksylowymi są grupy metoksyłowe lub etoksyłowe, a organicznymi grupami funkcyjnymi Y — grupy aminowe $-\text{NH}_2$, glicydyloksylowe $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})$ lub metakryloksylowe $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. α -Funkcyjne karbosilany stosuje się — podobnie jak silany γ -funkcyjne — do silanizacji szkła i krzemionki, modyfikacji włókien oraz produkcji odwracalnych nośników w chromatografii gazowej [17].

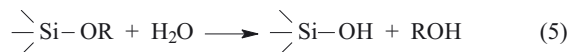
Modyfikacja właściwości napelnaczy

Karbofunkcyjne silany stosuje się powszechnie jako tzw. promotory adhezji, nazywane również silanowymi środkami sprzęgającymi („silane coupling agents”) [4–16, 28–30]. Silanowe promotory adhezji dodaje się bezpośrednio do kompozycji polimerowych najczęściej w ilości 0,2–2 % mas. lub w postaci roztworów wodnych

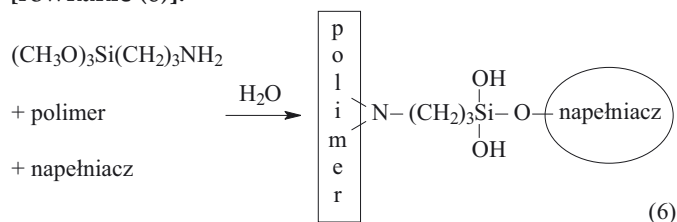
bądź wodno-alkoholowych. Podstawnik X (np. grupa alkoksylowa) może ulegać reakcjom kondensacji z grupami hydroksylowymi napełniacza [równanie (4)]:



lub reakcjom hydrolizy [równanie (5)]:



W reakcji hydrolizy grupy alkoksylsilanowe ulegają przemianom do grup silanolowych Si-OH, zdolnych, jak już wspomnieliśmy, do utworzenia wiązań chemicznych z nieorganicznymi materiałami, np. szkłem, metalami lub napełniaczami [30]. Jednocześnie, kosztem grupy funkcyjnej Y silan może ulec związaniu z polimerem [równanie (6)]:



Większą podatność na hydrolizę wykazują α -funkcyjne karbosilany [17]. Silanolowe grupy funkcyjne Si-OH ulegają również reakcjom homokondensacji z utworzeniem termodynamicznie trwalszych ugrupowań siloksanowych Si-O-Si. W ten sposób na powierzchni napełniacza powstaje warstwa usieciowanego polisiloksanu.

Z badań Metternicha [31] wynika, że trialkoksylsilany niezawierające aminowej grupy funkcyjnej charakteryzują się znacznie mniejszą tendencją do sieciowania [32]. Jest to spowodowane wytrącaniem się oligosiloksanów z wodnego lub wodno-alkoholowego roztworu. Z tego względu zaleca się prowadzenie procesu modyfikacji napełniaczy takimi silanami w ciągu 5–40 h, w środowisku kwaśnym (pH = 3–4).

Jak wiadomo, powszechność stosowania napełniaczy w tworzywach wielkocząsteczkowych jest podyktowana koniecznością poprawy właściwości mechanicznych, termicznych, elektrycznych i magnetycznych czystych polimerów [32]. Do najczęściej używanych napełniaczy mineralnych zalicza się krzemionkę, krzemiany glinu (kaolin, kaolinit), wapnia lub magnezu (talk, sepiolit), oraz tlenek i wodorotlenek glinu, węglan wapnia, siarczan wapnia (gips) bądź baru, a także tlenki metali, np. ZnO, MgO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, Pb₃O₄ [16, 33, 34]. Krzemionkę modyfikowaną (3-aminopropyl)trietoksylsilanem wykorzystano, na przykład, do uzyskania hybrydowych materiałów kompozytowych z poliaminamidami [35], natomiast krzemionki modyfikowanej (3-metakryloksypropyl)trimetoksylsilanem użyto jako komonomer w mikroemulsyjnej kopolimeryzacji ze styrenem, metakrylanem 2-hydroksyetylu, kwasem styrenosulfo-

nowym i chlorowodorkiem metakrylanu aminoetylu [36].

Dodatek napełniaczy o wymiarach cząstek rzędu 10–50 nm korzystnie wpływa na wzrost odporności na zarysowanie i ścieranie przezroczystych powłok polimerowych. Dzięki małym wymiarom jest możliwe otrzymanie homogenicznej kompozycji takich nanocząstek w matrycy polimerowej.

Krzemionka i tlenek glinu, ze względu na swoją twardość w skali Mohsa, równą, odpowiednio 7 i 9, doskonale nadają się do poprawy odporności materiałów wielkocząsteczkowych na zarysowanie i ścieranie w przypadku, gdy ich udział w kompozycji wynosi 20–40 % mas. [37, 38]. Duża zawartość grup hydroksylowych na powierzchniach tlenków krzemu i glinu decyduje o ich hydrofilowym charakterze. W obecności niepolarnych cieczy, np. akrylanów, dochodzi do agregacji nanocząstek napełniaczy, powodującej wyraźne „gęstnienie” mieszaniny. Modyfikacja powierzchni tych napełniaczy karbofunkcyjnymi silanami w widoczny sposób poprawia ich dyspergowalność w organicznych mediach. Użycie trimetoksylsilanów z grupami metakryloksypropylowymi lub winylowymi do modyfikacji nanocząstek SiO₂ i Al₂O₃ pozwoliło na otrzymanie przezroczystych powłok poliakrylanowych odpornych na zarysowanie. Badania metodami MAS NMR i MALDI-TOF wykazały powstanie wokół nanocząstek polisiloksanowej powłoki utworzonej z dwóch ośmioczłonowych pierścieni siloksanowych [37, 38].

Lakiery akrylanowe z dodatkiem napełniaczy o wymiarach nanometrycznych są wykorzystywane jako warstwy, dekoracyjne warstwy mebli, bądź folii aluminiowych a także do pokrywania parkietów i podłóg.

Krzemionki modyfikowane za pomocą KFS zawierających 1–18 atomów węgla w łańcuchu stosuje się w charakterze wypełnienia kolumn chromatograficznych, zwłaszcza w chromatografii cieczowej HPLC [8].

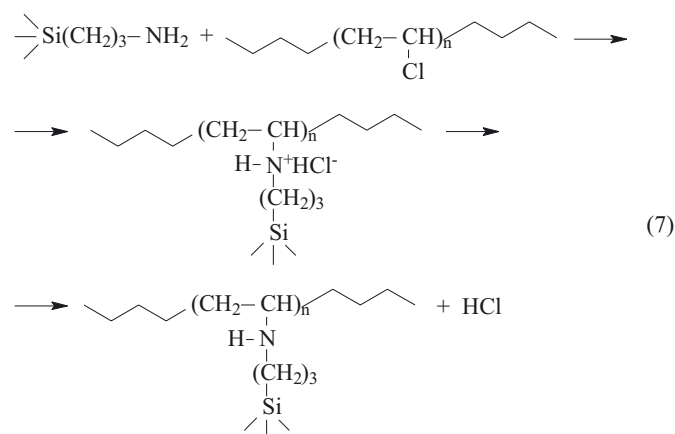
Proadhezyjne silany, np. winylo(trialkoksyl)silany lub metakryloksypropyl(trialkoksyl)silany, są już od dawna powszechnie wykorzystywane do modyfikacji powierzchni włókien szklanych używanych jako nośniki w procesie otrzymywania laminatów poliestrowo-szklanych. Kompozycje z proadhezyjnych silanów nanosi się na powierzchnię włókien szklanych już w toku przedzenia lub dopiero w postaci preparatów do wykończenia tkanin. Mogą one być nakładane z roztworów, emulsji lub suspensji w wodzie, z rozpuszczalników organicznych albo z fazy parowej [15, 16].

Nanosfery z mezoporowatej krzemionki funkcjonalizowanej za pomocą (3-aminopropyl)trimetoksylsilanu i zolu złota tworzą nanokompozyty o powierzchni właściwej ok. 1000 m²/g [39]. Trialkoksylpropylsilany zawierające, związane z grupą propylową ugrupowania aminowe, aldehydowe, akrylanowe, izocyjanianowe, tiolowe, eterowe lub triacetoksydianowe oraz trialkoksylsilany, w skład których wchodzi grupy aldehydowe bądź nitrylowe związane z dłuższym mostkiem alkile-

nowym szczepiono natomiast na powierzchni ferrytu kobaltowego CoFe_2O_4 . Uzyskane układy wykorzystywano do otrzymywania wodnych dyspersji nanocząstek o właściwościach supermagnetycznych [40].

Modyfikacja właściwości polimerów

Karbofunkcyjne silany stosuje się do modyfikacji wielu polimerów organicznych, a najczęściej wykorzystuje się w tym celu (aminoalkilo)silany. Polimery zawierające chlor, takie jak poli(chlorek winylu) (PVC) łatwo reagują z (aminoalkilo)silanami, przy czym powstają czwartorzędowe sole amoniowe [równanie (7)], podczas gdy poliwęglany (PC) i polisulfony (PSU) tworzą, odpowiednio, wiązania amidowe lub sulfonoamidowe, poliuretany zaś — wiązania mocznikowe [41].



Poliamidy (PA), PC i PSU modyfikowane za pomocą KFS łatwiej ulegają wzmocnieniu napełniaczami, w wyniku czego uzyskuje się materiały kompozytowe wykazujące bardzo dobre właściwości mechaniczne.

Silany z grupami oksiranowymi stosowane są do modyfikacji właściwości powierzchniowych napełniaczy żywic epoksydowych. Wykorzystuje się je również do modyfikacji żywic nowolakowych na drodze reakcji fenolowych grup wodorotlenowych z grupami epoksydowymi [41].

W reakcjach addycji Michaela (3-aminopropylo)trimetoksysilanu do akrylanów uzyskano silanowe czynniki zakończone łańcuchem (*endcappers*), które użyte następnie do wprowadzenia grup trimetoksysilanowych na końce łańcuchów poliuretanów, umożliwiają ich sieciowanie pod wpływem wilgoci atmosferycznej. Stanowiło to podstawę do opracowania technologii nowszych jednoskładnikowych, bezrozpuszczalnikowych (*solvent-free*) materiałów adhezyjnych [42].

Karbofunkcyjne silany są używane także do modyfikacji powierzchni nieaktywnych napełniaczy i nieaktywnych polimerów, np. w kompozycjach poliolefin napełnionych węglanem wapnia, mika, talkiem, tlenkiem węgla lub odpadowymi popiołami [43—47]. Polipropylen (PP) z dodatkiem CaCO_3 stanowi podstawowy materiał, z którego produkuje się meble ogrodowe. Pukan-

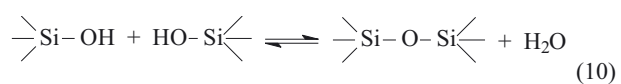
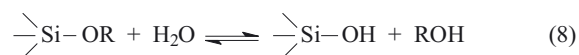
szki i in. [48—51] zastosowali dwa aminofunkcyjne silany do poprawy wytrzymałości na rozciąganie i zmniejszenia odkształcalności kompozytów PP z udziałem modyfikowanego silanami oraz niemodyfikowanego CaCO_3 . Badania modelowe wykazały, że podczas procesu homogenizacji PP z napełniaczem, prowadzonego w temp. 190 °C w atmosferze powietrza powstają w łańcuchach polimeru reaktywne grupy karbonylowe, nawet w obecności stabilizatorów. Tworzeniu się takich grup sprzyja wprowadzenie nadmiarowej ilości tlenu lub nadtlenu. W reakcjach utlenienia grupy C=O mogą ulec przemianie do grup karboksylowych, z którymi natychmiast reagują pierwszorzędowe grupy aminowe karbofunkcyjnych silanów dając ugrupowania amidowe. Polikondensacja grup trietoksysililowych w warunkach procesu również zachodzi szybko a w jej efekcie następuje wzmocnienie oddziaływań między składnikami kompozytu PP/ CaCO_3 [49].

Karbofunkcyjne silany odgrywają bardzo ważną rolę w otrzymywaniu protein metodą syntezy na fazie stałej (podłożu), ponieważ powierzchnie szkła lub krzemionki pokryte silanami z grupami amino- lub izocyjanianoalkilowymi stanowią bardzo trwałe podłoże do immobilizowania enzymów [42].

KFS znalazły także zastosowanie do produkcji soczewek kontaktowych. Membrany tego rodzaju muszą „oddychać”, czyli przepuszczać tlen. Zdolność ta jest określana na podstawie tzw. współczynnika procentowego tlenu (*equivalent oxygen percentage*, EPO). Minimalna, zmierzona podczas snu, wartość EPO wynosi 5—7 %. W przypadku miękkich soczewek wykonanych z PDMS grubości 0,2 mm EPO jest równe ok. 20 %. Ze względu jednak na wyjątkowo silnie hydrofobowe właściwości tego materiału — powodujące dyskomfort podczas użytkowania i mogące prowadzić do uszkodzenia rogówki — nie stosuje się soczewek z czystego PDMS. Wytwarza się je natomiast z karbofunkcyjnych silanów lub kopolimerów siloksanowo-metakrylanowych utworzonych z udziałem (metakryloksypropylo)trimetylosiloksysilanu lub (metakryloksypropylo)pentametylodisiloksanu, uzyskując soczewki, których wartość EPO wynosi ok. 10 % [52].

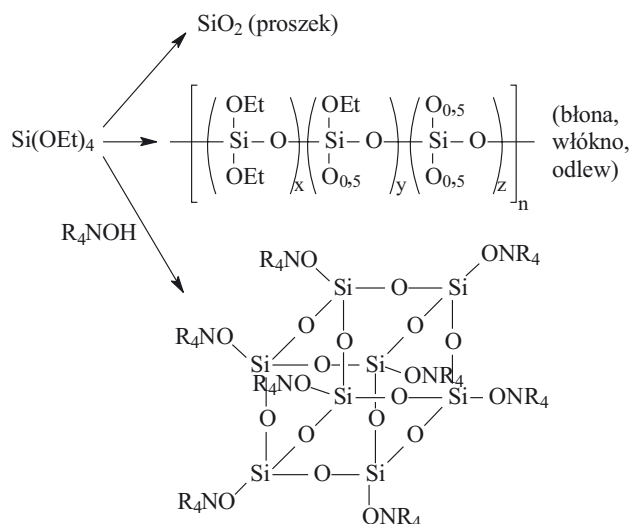
Procesy zol-żel

Karbofunkcyjne silany wykorzystuje się często w procesach hydrolitycznej polikondensacji typu zol-żel



do otrzymywania hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych [53, 54]. W układach takich zachodzą katalizowane zarówno przez kwasy, jak i zasady reakcje hydrolizy i kondensacji alkoksylanów, opisane równaniami (8)—(10).

W środowisku kwaśnym szybciej przebiega hydroliza, w środowisku zaś zasadowym — kondensacja. W przypadku, gdy w procesie zol-żel uczestniczy tetraetoksylan produktami reakcji są żel krzemionkowy i rozgałęzione etoksy(polikrzemiany) lub silseskwioxany (schemat A) [55].



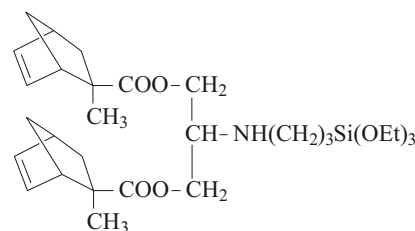
Schemat A. Produkty powstające w procesie zol-żel z udziałem tetraetoksylanu

W okresie ostatnich 25 lat metodą zol-żel otrzymano bardzo wiele żeli krzemionkowych z różnymi immobilizowanymi ligandami, m.in. chlorowcopropylowymi, aminowymi, fosfinowymi, tiolowymi i winylowymi. Stosowano je najczęściej do ekstrakcji jonów metali oraz jako nośniki katalizatorów [56, 57].

Technikę zol-żel wykorzystuje się również w celu poprawy właściwości materiałów organicznych w wyniku wprowadzenia do nich alkoholanych metali; modyfikacja taka umożliwia wzrost odporności cieplnej poliamidów [58], poprawę właściwości mechanicznych elastomerów [59, 60] bądź też uzyskanie odpornych na ścieranie powłok polimerowych [61—64].

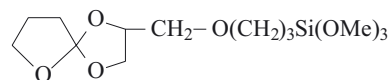
Podstawową wadą omawianej metody, zwłaszcza w przypadku wyrobów kształtowanych w formach, jest ich duży skurcz objętościowy (>50 %) [30]. Konsekwencją skurczu są mechaniczne naprężenia występujące w powłokach, laminatach, kształtkach i odlewach. Zastosowanie karbofunkcyjnych silanów o strukturach przedstawionych wzorami (I) i (II) a także merkaptopropylotrimetoksylanu oraz winylotrimetoksylanu pozwala na znaczne zmniejszenie skurczu wyrobów (do 2—8 %), z zachowaniem ich dobrych właściwości mechanicznych.

Ostatnio metodą zol-żel wytworzono nowe przeciwutleniacze na podstawie 2,6-di-*tert*-butylofenolu oraz



(I)

trietoksylan zawierający ugrupowania norbornenu



(II)

trimetoksylan zawierający wiązanie eterowe i ugrupowanie spiroestrowe

jego pochodnych, zawierające w swojej strukturze ugrupowania trialkoksylanowe. Zastosowano je do stabilizacji izotaktycznego polipropylenu [65].

Ochrona przed korozją

W ostatnich latach karbofunkcyjne silany znalazły zastosowanie do wytwarzania materiałów zabezpieczających metale przed korozją [66—68]. W świetle nowych, restrykcyjnych przepisów prawnych powszechnie dotychczas wykorzystywane techniki końcowej obróbki metali używane są coraz rzadziej. Dotyczy to zwłaszcza ograniczenia stosowania chromianów i innych związków $\text{Cr}(\text{VI})$ (ze względu na ich toksyczne i rakotwórcze działanie) oraz lotnych związków organicznych (*volatile organic compounds*, VOC) wchodzących w skład materiałów powłokowych. Van Ooij i in. [69] posłużyli się w produkcji materiałów antykorozyjnych winylotriacetoksylanem $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$, *bis*[1,2-(trietoksylilo)etanem $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{EtO})_3$, *bis*[3-(trimetoksylilo)propylo]aminą $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ oraz tetraierarchkiem *bis*[3-(trietoksylilo)propylo] $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$ i stwierdzili, że cienkie błony (grubości 0,5 μm) uzyskane z tych silanów lub ich mieszanin z powodzeniem zastępują związki chromu w charakterze środków antykorozyjnych. Taka metoda ochrony metali przed korozją jest skuteczna w przypadku powierzchni wykonanych z glinu, których powłoka siloksanowa jest związana z podłożem wiązaniem kowalencyjnym $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, a także powierzchni utworzonych z żelaza.

W reakcji (3-glicydoksypropylo)trimetoksylanu z kwasem fitynowym $\text{C}_6\text{H}_6[\text{OPO}(\text{OH})_2]_6$ uzyskano monopodstawioną pochodną, po czym poddano ją reakcji hydrolitycznej kopolikondensacji z metylotrietoksylanem i tetraetoksylanem, otrzymując w procesie zol-żel powłoki antykorozyjne o dobrych właściwościach ochronnych [70].

Metale chroni się skutecznie przed korozją za pomocą powłok z żywic epoksydowych odznaczających się bardzo dobrą adhezją do różnorodnych podłoży i dobrą odpornością chemiczną. Obecność grup hydroksylowych w usieciowanych powłokach epoksydowych powoduje jednak znaczną absorpcję wody (nawet do 10%), wyraźnie pogarszającą adhezję [71, 72]. W celu zmniejszenia niekorzystnej hydrofilowości takich żywic modyfikuje się je polisiloksanami. Ze względu na termodynamiczną niemieszalność takich dwóch układów polimerowych do ich połączenia stosuje się karbofunkcyjne silany, np. (3-aminopropyl)-trimetoksyloksyan [73]. Innym sposobem zwiększenia hydrofobowości powłok epoksydowych jest bezpośrednio wbudowanie silanowego monomeru w cząsteczkę żywicy, np. (3-glicydoxypropyl)trimetoksyloksyanu — w strukturę epoksyamidową [74, 75]. Do sieciowania żywicy epoksydowej wykorzystano również okta(aminopropyl)siloksyloksan, uzyskując wzrost temperatury zeszklenia i poprawę odporności termicznej utwardzonej żywicy [73]. 1,3-Bis(3-glicydoxypropyl)-1,1,3,3-tetrametyloksyan oraz metakryloksylowe i akryloksylowe pochodne trimetoksyloksyanu użyto zaś do otrzymywania holograficznych powłok z żywic epoksydowych [76].

Inne możliwości zastosowania karbofunkcyjnych silanów

Wiele rozmaitych karbofunkcyjnych silanów stosuje się do wytwarzania poliuretanowych materiałów powłokowych charakteryzujących się bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi [77]. Niekiedy KFS wykorzystuje się w sposób nietradycyjny, np. do modyfikacji powierzchni skóry garbowanej chromem; mianowicie dwa aminopodstawione silany — (3-aminopropyl)trietoksyloksyan i 3-[(2-aminoetyloamino)propyl]trietoksyloksyan — naniesiono na powierzchnię skóry, uzyskując znaczną poprawę jej właściwości adhezyjnych [78].

Znane z opisów patentowych (już od ok. 40 lat) trialkoksyloksyany zawierające ugrupowania di- i tetraarylowe oraz merkaptanowe [79—82] są nadal często stosowane. W literaturze pojawiają się ciągle nowe przykłady użycia KFS do modyfikacji właściwości polimerów i różnych innych materiałów. Na przykład, dodatek krzemionki modyfikowanej tetraarylowym bis(3-trietoksyloksyl)propylu wywiera korzystny wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne wulkanizatów gumowych, powoduje bowiem spadek lepkości mieszanek gumowych, zmniejszenie odkształcenia trwałego, lepszą odporność na ścieranie i poprawę innych parametrów wytrzymałościowych gumy [83]. Do modyfikacji wulkanizatów kauczuku naturalnego (NR) i syntetycznego (SBR) użyto tetraarylowego bis(3-trietoksyloksyl)propylu [84], a innych KFS — do otrzymywania krzemionki *in situ* w elastomerach [85—87] oraz do modyfikacji właściwości węgla wapnia jako napełniacza [88]. Karbofunkcyjne silany zawierające grupy aminowe wyko-

rzystano także do sieciowania kauczuku chloroprenowego [89].

Zainteresowanie ośrodków badawczych karbofunkcyjnymi silanami nadal rośnie i poszerza gamę ich licznych aplikacji. Duże znaczenie praktyczne mają też karbofunkcyjne polisiloksyany. Ich zastosowaniom będzie poświęcona druga część naszego artykułu.

Autorzy artykułu, w ramach realizacji grantu nr 3 T08E 053 30, aktualnie stosują np. KFS do modyfikacji właściwości elastycznych pianek poliuretanowych.

Dziękujemy Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za finansowanie tych badań.

LITERATURA

- [1] Brook M. A.: „Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry”, Wiley, New York 1999.
- [2] Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony — właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
- [3] Eaborn C.: „Organosilicon Compounds”, Butterworths Sci. Publ., London 1960.
- [4] Marciniak B., Guliński J., Mirecki J., Fołtynowicz Z.: *Polimery* 1990, **35**, 213.
- [5] Marciniak B., Guliński J.: *Polimery* 1992, **37**, 72.
- [6] Marciniak B., Urbaniak W., Maciejewski H.: *Polimery* 1993, **38**, 53.
- [7] Maciejewski H., Guliński J., Marciniak B.: *Polimery* 1998, **43**, 74.
- [8] Urbaniak W., Marciniak B.: *Polimery* 1998, **43**, 148.
- [9] Guliński J., Marciniak B., Maciejewski H., Pancer K., Dąbek I., Fiedorow R.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 605.
- [10] Marciniak B., Guliński J.: *Polimery* 1995, **40**, 77.
- [11] Marciniak B., Fołtynowicz Z.: *Polimery* 1995, **40**, 144.
- [12] Maciejewski H., Guliński J., Marciniak B.: *Polimery* 1998, **43**, 219.
- [13] Dąbek I., Maciejewski H., Marciniak B., Błażejewska-Chadyniak P.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 902.
- [14] Maciejewski H., Dąbek I., Marciniak B.: *Polimery* 2004, **49**, 677.
- [15] Królikowski W., Kłosowska-Woźkiewicz Z., Penczek P.: „Żywice i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1986, str. 355—360.
- [16] Chruściel J.: *Rynek Chem.* 1997, **11—12**, 31.
- [17] Wojnowski W., Konieczny S.: *Polimery* 1989, **34**, 389.
- [18] Weber W. P.: „Silicon Reagents for Organic Synthesis”, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1983.
- [19] Brook A. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**, 4373.
- [20] Brook A. G., Vander-sar T. J. D., Limburg W.: *Can. J. Chem.* 1958, **56**, 1758.
- [21] Brook A. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 1958, **80**, 1886.
- [22] Brook A. G., Warner C. M., Limberg W. W.: *Can. J. Chem.* 1967, **45**, 1231.
- [23] Brook A. G.: *Acc. Chem. Res.* 1974, **7**, 77.
- [24] Brook A. G., Chruściel J.: *Organometallics* 1984, **3**, 1317.
- [25] Peterson D.: *J. Org. Chem.* 1968, **33**, 780.
- [26] Brook A. G., Bassindale A. R.: w pracy zbiorowej „Molecular Rearrangements of Organosilicon Compounds” (red. de Mayo P.), Academic Press, New York 1980, tom 2., rozdz. 9., str. 149.
- [27] Hudrlick P. F., Hudrlick A. M., Kulkarni A. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 6809.
- [28] Pleuddeman E. P.: „Silane Coupling Agents”, Plenum Press, New York 1991.
- [29] Kornetka Z. W.: *Polimery*

1987, **32**, 104. [30] Haas K. H., Wolter H.: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1999, **4**, 571.

[31] Beari F., Brand M., Jenker P., Lehnert R., Metternich H. J., Monkiewicz J., Siesler H. W.: *J. Organomet. Chem.* 2001, **625**, 208. [32] Kickelbick G.: *Progr. Polym. Sci.* 2003, **28**, 83. [33] Chruściel J.: *Polimery* 1999, **44**, 586. [34] Fejdyś M., Chruściel J., Miazga A.: *Polimery* 2006, **51**, 48. [35] Sartore L., Penzo M., Sciucca S. D., D'Amore A.: *Macromol. Symp.* 2007, **247**, 162. [36] Töpfer O., Schmidt-Naake G.: *Macromol. Symp.* 2007, **247**, 239. [37] Bauer F., Glasel H. J., Decker U., Ernst H., Freyer A., Hartmann E., Sauerland V., Mehnert R.: *Prog. Org. Coat.* 2003, **47**, 147. [38] Bauer F., Ernst H., Decker U., Findeisen M., Glasel H. J., Langguth H., Hartmann E., Mehnert R., Peucker C.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2654. [39] Otella P., Corma A., Navarro M. T.: *Chem. Mater.* 2007, **19**, 1979. [40] De Palma R., Peters S., Van Bael M. J., Van den Rul H., Bonroy K., Laureyn W., Mullens J., Borghs G., Maes G.: *Chem. Mater.* 2007, **19**, 1821.

[41] Arkles B.: *Chemtech* 1977, **7**, 158. [42] Nomura Y., Sato A., Sato S., Mori H., Endo T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2007, **45**, 2689. [43] Trotignon J. P., Verdu J., Boissard R., Vallois A.: „Polymer Composites”, Walter de Gruyter, Berlin 1986, str. 191. [44] Han C. D., Van de Weghe T., Shete P., Haw J. R.: *Polym. Eng. Sci.* 1981, **21**, 196. [45] Scott C., Ishida H., Maurer F. H. J.: *J. Mater. Sci.* 1987, **22**, 3963. [46] Okuno K., Woodhams R. T.: *Polym. Eng. Sci.* 1975, **15**, 308. [47] Gościński M., Maciejewski H., Guliński J., Leda H.: *Polimery* 2004, **49**, 15. [48] Demjen Z., Pukanszky B., Nagy J. Jr.: *Polymer* 1999, **40**, 1763. [49] Demjen Z., Pukanszky B.: *Polym. Compos.* 1997, **18**, 741. [50] Demjen Z., Pukanszky B., Nagy J.: *Compos., Part A* 1998, **29**, 323.

[51] Pukanszky B.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 645. [52] Arkles B.: *Chemtech* 1983, **13**, 542. [53] Brinker C. J., Scherrer G. W.: „Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic Press, 1990. [54] Schmidt H.: *Res. Soc. Symp. Proc.* 1994, **32**, 327. [55] Abe Y., Gunji T.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 149. [56] El-Nahhal I. M., El-Ashgar N. M.: *J. Organomet. Chem.* 2007, **692**, 2861. [57] Michalska Z. M.: *Trans. Met. Chem.* 1980, **5**, 125. [58] Ah-

mad Z., Sawar M. I., Mark J. E.: *J. Mater. Chem.* 1997, **7**, 259. [59] Mark J. E., Jiang C.-Y., Tang M.-Y.: *Macromolecules* 1994, **17**, 2613. [60] Wilkes G. L., Huang H.-H., Glaser R. H.: *Adv. Chem. Ser.* 1990, **224**, 207.

[61] Tamami B., Betrabet C., Wilkes G. L.: *Polym. Bull.* 1993, **30**, 39. [62] Wang B., Wilkes G. L.: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1994, **A31**, 249. [63] Wen J., Vasudevan V. J., Wilkes G. L.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1995, **5**, 115. [64] Hang Z., Liang G., Wang X.: *Polym. Bull.* 2007, **58**, 1013. [65] Nedelčev T., Krupa I., Csomorová K., Janigová I., Rychl J.: *Polym. Adv. Technol.* 2007, **18**, 157. [66] Zhu D. Q., van Ooij W. J.: *Corros. Sci.* 2003, **45**, 2177. [67] Zhu D. Q., van Ooij W. J.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **49**, 42. [68] Susac D., Leung C. W., Sun X., Wong K. C.: *Surf. Coat. Technol.* 2004, **187**, 216. [69] Van Ooij W. J., Zhu D., Stacy M., Seth A., Mugada T., Gandhi J., Puomi P.: *Tsinghua Sci. Technol.* 2005, **10**, nr 6, 639. [70] Xing W., Sou B., Wu L.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2007, **42**, 187.

[71] Ji W.-G., Hu J.-M., Zhang J.-Q., Cao C.-N.: *Corros. Sci.* 2006, **48**, 3731. [72] Bonara P. L., Deflorian F., Fedrizzi L.: *Electrochim. Acta* 1996, **41**, 1073. [73] Zhang J. T., Hu J. M., Zhang J. Q., Cao C. N.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **51**, 145. [74] Sung P. H., Lin C.-Y.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 903. [75] Jang J., Kim E. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 585. [76] Kawakami Y., Cho Y. H.: *Polym. Prepr.* 2006, **47**, nr 2, 1127. [77] Chattopadhyay D. K., Raju K.V. S. N.: *Prog. Polym. Sci.* 2007, **32**, 352. [78] Fotea C., D'Silva C.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 2004, **24**, 1. [79] *Pat. RFN 2 141 159* (1973). [80] *Pat. RFN 2 141 160* (1973).

[81] *Pat. RFN 2 212 239* (1973). [82] *Pat. RFN 2 360 471* (1973). [83] Witekowa S., Farbotko J., Gaczyński R.: *Przem. Chem.* 1978, **56**, 592. [84] Sombatsompop N., Wilmolmala E., Markpin T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **104**, 3396. [85] Zaborski M.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 544. [86] Pietrasik J., Zaborski M.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 1314. [87] Parasiewicz W., Ślusarski L.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 934. [88] Lipińska M., Zaborski M., Gawot-Młynarczyk E.: *Polish J. Chem. Technol.* 2003, **5**, nr 4, 78. [89] Owczarek M., Zaborski M.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 1311.

Otrzymano 19 VI 2007 r.