

ANNA KOWALEWSKA^{1*)}, WŁODZIMIERZ STAŃCZYK¹⁾, RICHARD ECKBERG²⁾

Zastosowanie pochodnych tris(trimetylosililo)metylowych („trisilowych”) w chemii polimerów

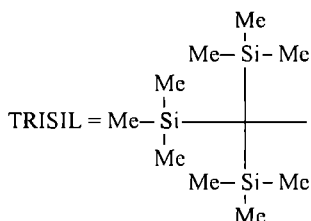
APPLICATION OF TRIS(TRIMETHYLSILYL)METHYL DERIVATIVES IN POLYMER CHEMISTRY

Summary — Several directions of application of title derivatives, which because of unusual steric hindrance (Scheme A) show excellent thermal, chemical and hydrolytic stability, were presented. Linear liquid crystalline polymers containing „trisyl” fragments (Scheme B, Table 1) have been discussed as well as the polymers showing dendrimeric structures (Schemes C—E) and modified (cured) polysiloxanes (Fig. 1, Table 2). The syntheses of acid amplifiers (Schemes H—J) used *e.g.* for curing of polysiloxanes with epoxy side groups were discussed.

Key words: tris(trimethylsilyl)methyl derivatives, thermal stability, liquid crystalline polymers, curing of polysiloxanes, dendrimers, acid amplifiers.

Chemia związków zawierających ugrupowanie tris(trimetylosililo)metylowe lub ligandy strukturalnie pokrewne (schemat A) to, po niemal trzydziestu latach badań podstawowych, olbrzymi obszar wiedzy ujmują-

struktury wielu nowych trwałych pochodnych metaloorganicznych, w tym pochodnych metali przejściowych. Ponadto, zwłaszcza w przypadku związków krzemooorganicznych (z ligandem „trisilowym” związanym z atomem krzemu), badania kinetyki i struktury produktów reakcji podstawienia przy atomie krzemu ujawniły przebieg nowych, nieznanych dotąd procesów i mechanizmów — E2, S_N1 — oraz występowanie trwałych produktów pośrednich. Ten niezwykle obszerny materiał doświadczalny doczekał się ostatnio dwóch znakomych prac przeglądowych opartych na niemal czterystu publikacjach źródłowych [2, 3]. Badania nad możliwościami praktycznego wykorzystania rozbudowanych sterycznie połączeń o jednocześnie kontrolowanej reaktywności dotyczyły zastosowania tetra(dimetylosililo)metanu i silanu [odpowiednio (Me₂HSi)₄C i (Me₂HSi)₄Si] jako efektywnych rodnikowych reduktorów związków organicznych [4, 5]. Obecnie pragniemy wskazać potencjalne kierunki zastosowań tej niezwyklej grupy połączeń w chemii polimerów.



Układy pokrewne: TRISYL' = (PhMe₂Si)₃C—,
TETRAKIS = (Me₃Si)₄M, M = C, Si

Schemat A. Struktura ligandu tris(trimetylosililo)metylowego i układów pokrewnych

Scheme A. Structure of tris(trimethylsilyl)methyl ligand and related systems

cy struktury z udziałem pierwiastków wszystkich grup układu okresowego z wyjątkiem grupy 18. Wykorzystanie tego podstawnika stanowiącego wyjątkową zawadę przestrzenną [1] umożliwiło otrzymanie i poznanie

UKŁADY CIEKŁOKRYSTALICZNE

Polimery liniowe

Polimery ciekłokrystaliczne, obok szeregu zastosowań w optoelektronice [6], wykorzystywane są także jako fazy stacjonarne w chromatografii gazowej [7]. W warunkach tej metody analitycznej ważnym czynnikiem jest ich trwałość i odporność termiczna. Choć sam proces rozdzielania prowadzi się w zakresie istnienia mezofazy (zwykle w temp. <200 °C), to okresowo, w celu usunięcia wyżej wrzących składników analizowanych miesza-

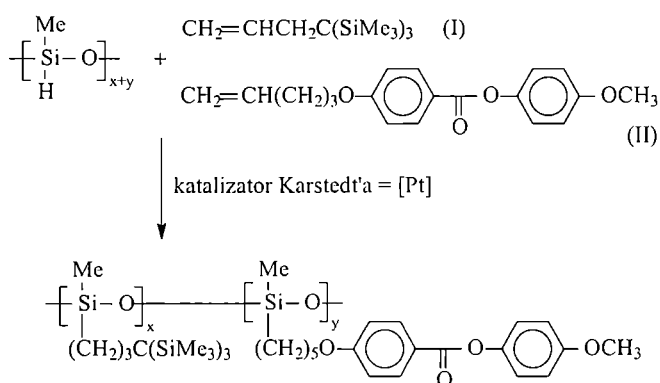
¹⁾ Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź.

²⁾ General Electric Company, Silicone Products Division, 260 Hudson River Rd. Waterford NY 12188, USA.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję, e-mail: anko@cbmm.lodz.pl

nin, temperatura kolumny chromatograficznej może wzrastać nawet do ok. 300 °C. Podniesienie odporności termicznej stosowanych powszechnie stacjonarnych faz polisiloksanowych (w tym ciekłokrystalicznych) można uzyskać wprowadzając rozbudowane sterycznie podstawniki „trisilowe” jako łańcuchy boczne polisiloksanów.

Polimery o różnej zawartości takich ugrupowań można otrzymać na drodze hydrosililowania odpowiednio podstawionych alkenów z końcowymi wiązaniami nienasyconymi — 1,1,1-tris(trimetylosililo)propenu-1 i 4,4'-pentenyloksybenzoenu *p*-metoksyfenylu — za pomocą poli(metylosiloksanu) o $M_n = 2000$ (schemat B). Reakcja ta jest prowadzona w obecności kompleksu $Pt_2[(CH_2=CH)Me_2SiOSiMe_2(CH=CH_2)]_3$ — katalizatora Karstedt'a.



Schemat B. Synteza ciekłokrystalicznych polisiloksanów modyfikowanych podstawnikami „trisilowymi”

Scheme B. Synthesis of liquid crystalline polysiloxanes modified with “trisilyl” substituents

Pierwszy z alkenów generuje odporność termiczną, a drugi właściwości ciekłokrystaliczne. W zależności od molowych udziałów alkenów można uzyskać polisiloksan o różnej zawartości związanych z krzemem podstawników „trisilowych”. Zawartość tę można regulować bądź stosując mieszaninę alkenów o określonym składzie, bądź też wprowadzając alkeny (I) i (II) oddzielnie, na dwóch etapach reakcji hydrosililowania (tabela 1).

Tabela 1. Synteza ciekłokrystalicznych polisiloksanów modyfikowanych różnymi ilościami podstawników „trisilowych” [8]
Table 1. Synthesis of liquid crystalline polysiloxanes modified with various amounts of “trisilyl” substituents [8]

Lp.	Udziały wyjściowych alkenów ^{a)}		Udziały merów w produkcie	
	T _{Si} , % mol.	Mez, % mol.	T _{Si} , % mol.	Mez, % mol.
1	20	80 [(I) + (II)]	18	82
2	50	50 [(I) + (II)]	30	70
3	10	90 [(I) + (II)]	10	90
4	10	90 [(I), (II)]	5	95

^{a)} T_{Si} — pochodna „trisilowa”, Mez — mezogen.

Badania metodami mikroskopii świetlnej i różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej (DSC) wykazały, że mimo rosnącego stopnia zakłócenia regularnej struktury polimeru ze wzrostem zawartości ugrupowań „trisilowych” materiały takie zachowują swe właściwości mezomorficzne (do ok. 30 % mol. merów z podstawnikami T_{Si}). Do wynoszącej 18 % mol. zawartości merów z ugrupowaniami „trisilowymi” przedział temperatury istnienia fazy smektycznej ulega nawet niewielkiemu poszerzeniu — od 53—107 °C (54 °C) do 49—109 °C (60 °C).

Analiza termogravimetryczna (TGA) wykazała, że temperatura rozkładu tak modyfikowanych układów nie ulega wprawdzie podwyższeniu i pozostaje w zakresie 450—500 °C, lecz następuje nieznaczny spadek ubytku masy w tym przedziale temperatury: od 81 % w przypadku 0 % mol. T_{Si} do 76 % w odniesieniu do 30 % mol. T_{Si}. Badania izotermiczne, prowadzone w ekstremalnej jak na warunki analizy chromatograficznej temperaturze 330 °C, wykazują jednak, że ubytek masy zmniejsza się dwukrotnie (od 2 % do 1 % ze wzrostem T_{Si} od 0 % mol. do 10 % mol.). Tak więc modyfikacja liniowych ciekłokrystalicznych polisiloksanów w wyniku wprowadzenia do nich rozbudowanych sterycznie podstawników prowadzi do uzyskania faz stacjonarnych o pożądanym właściwościach [8].

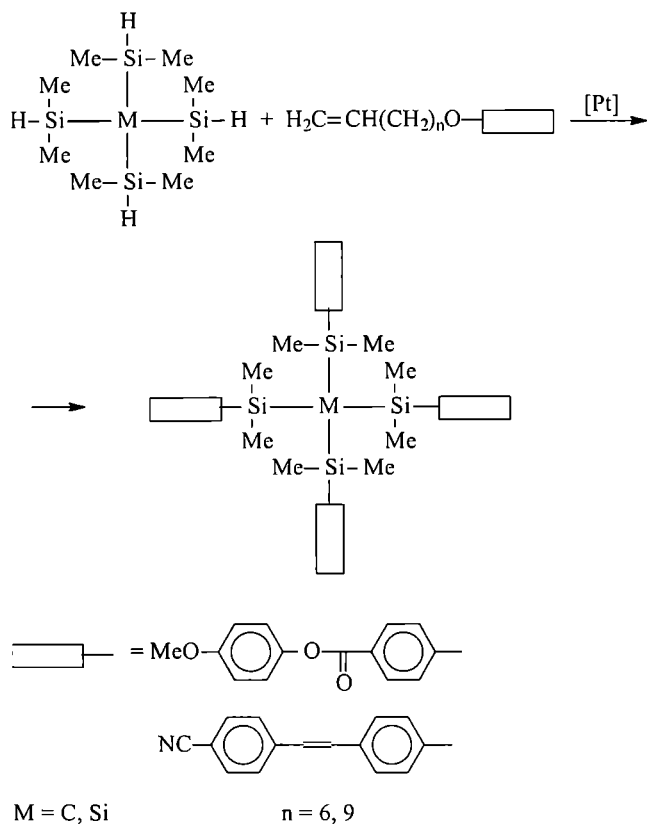
Dendrymery

Polimery i oligomery o strukturze dendrymerycznej (drzewiastej) [9] stanowią z punktu widzenia właściwości ciekłokrystalicznych materiały o niezwykle istotnych cechach [10]. W razie zachowania perfekcyjnej struktury rozgałęzień nie występuje zjawisko polidispersyjności, a globularny kształt czyni z nich polimery o małej lepkości w fazie stopionej. Lepkość odgrywa podstawową rolę w zjawisku szybkiej orientacji takich materiałów w stanie mezomorficznym pod działaniem zewnętrznego pola magnetycznego i elektrycznego.

W syntezie dendrymerów o regularnej strukturze atrakcyjne substraty stanowią tetra(dimetylosililo)metan i tetra(dimetylosililo)silan. Pierwsza generacja ciekłokrystalicznych oligomerów opartych na tych rozgałęzionych cząsteczkach została otrzymana na drodze hydrosililowania układów mezogenicznych z końcowymi wiązaniami nienasyconymi (schemat C) [5].

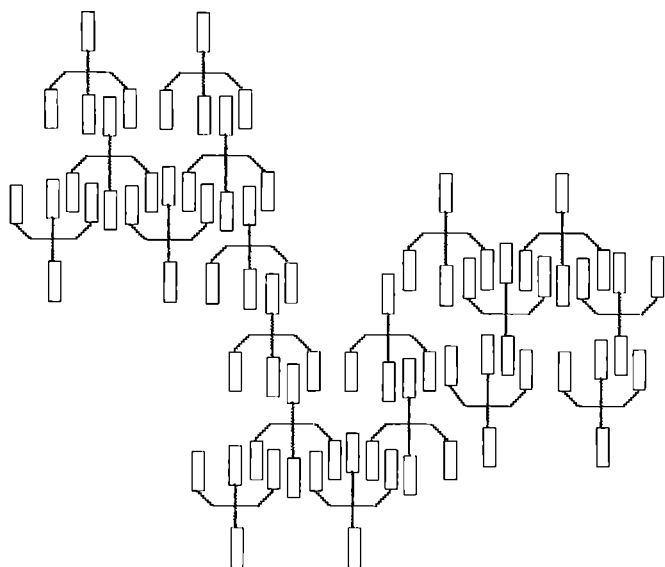
Wszystkie otrzymane układy gwiazdowe charakteryzowały się, niezależnie od struktury mezogenicznego rdzenia i długości alkoksylogowego giętkiego łącznika, obecnością fazy smektycznej (SmA₁), a więc uporządkowaniem kierunku i położenia mezogenów, przy czym grubość warstw smektycznych (schemat D) odpowiada obliczonej długości mezogenicznej grupy bocznej.

Zakres temperaturowy tworzenia ciekłokrystalicznej fazy smektycznej zmienia się wraz z długością giętkiego łącznika (30—70 °C, gdy $n = 8$; od -44 do -55 °C, gdy $n = 11$). Te niskie wartości temperatury tworzenia fazy ciekłokrystalicznej czynią z oligomerów gwiazdowych



Schemat C. Synteza I generacji dendrymerów o strukturze gwiazdowej

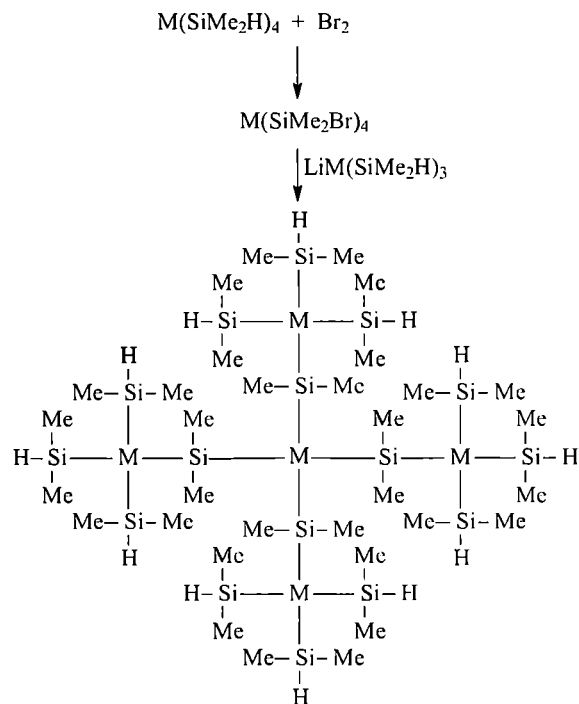
Scheme C. Synthesis of 1st generation of star-like dendrimers



Schemat D. Struktura fazy mezomorficznej dendrymerów I generacji

Scheme D. Structure of mesomorphic phase of 1st generation dendrimers

(I generacji) materiały o potencjalnej możliwości stosowania jako układów przechowywania informacji optycznych [11]. Dalsze prace nad wyższymi generacjami hybrydowych dendrymerów są w toku (schemat E).



II generacja; M = C, Si

Schemat E. Synteza dendrymerów wyższych generacji
Scheme E. Synthesis of higher generations' dendrimers

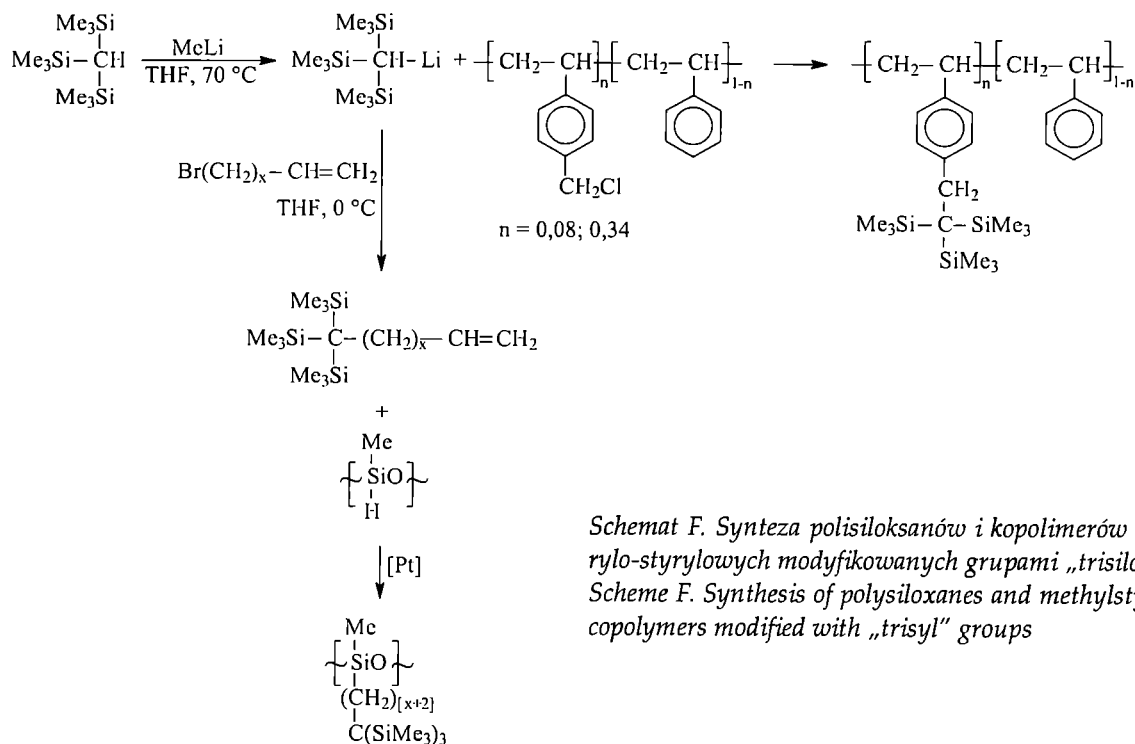
Układy drugiej generacji z trzykrotnie większą liczbą reaktywnych wiązań $\equiv\text{Si-H}$ dają możliwość podstawienia 12 struktur mezogenicznych a 36 tego rodzaju struktur w przypadku układów trzeciej generacji.

MODYFIKACJA POLIMERÓW

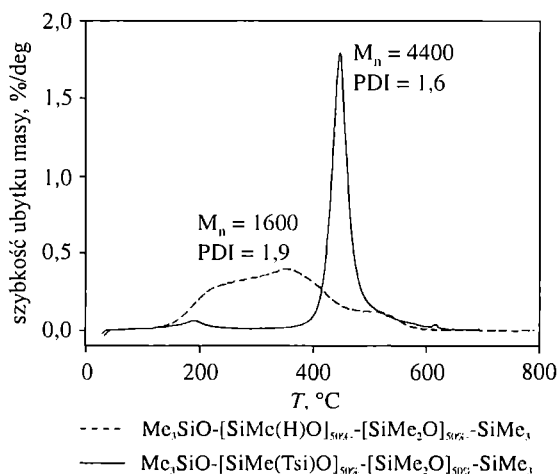
Zastosowanie pochodnych „trisiłowych” w stabilizacji termicznej polisiloksanów pozwoliło na uzyskanie termoodpornych polimerów liniowych [12] i sieci polimerowych [13]. Wykorzystując litową pochodną tris(trimetylosililo)metanu [14, 15] można w prosty sposób wprowadzić ugrupowanie „trisiłowe” do łańcuchów bocznych polisiloksanów i kopolimerów chlorometylo-styrylo-styrylowych (schemat F).

W wyniku modyfikacji temperatura zeszklenia poli(metylosiloksanu) wzrasta od $-139\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a więc o ponad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, co prowadzi do materiału o zupełnie nowych właściwościach. Badania termogravimetryczne wykazały na przykład, że polimerowy substrat (zawierający 50 % merów dimetylosiloksanowych i 50 % merów metylosiloksanowych) zaczyna ulegać rozkładowi w temp. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, natomiast zmodyfikowany kopolisiloksan zawierający 50 % grup trisiłowych w łańcuchach bocznych jest całkowicie trwały do temperatury sięgającej niemal $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rys. 1).

Modyfikacja kopolimeru styrenowego prowadzi do niewielkiej tylko zmiany T_g (ze $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $114\text{ }^{\circ}\text{C}$), co należy przypisać zakłóceniu regularnej struktury polimerowego substratu (wzajemne oddziaływanie ugrupo-



Schemat F. Synteza polisiloksanów i kopolimerów metylostrylo-styrylowych modyfikowanych grupami „trisiłowymi”
Scheme F. Synthesis of polysiloxanes and methylstyryl-styryl copolymers modified with „trisyly” groups



Rys. 1. Zwiększenie odporności termicznej polisiloksanów modyfikowanych podstawnikami „trisiłowymi” — wyniki analizy TGA; PDI — wskaźnik polidispersyjności [13]
Fig. 1. Enhancement of thermal stability of polysiloxanes modified with “trisyly” substituents — TGA analysis results. PDI — polydispersity index [13]

wań arylowych) przez rozbudowane sterycznie ugrupowania „trisiłowe”.

Znaczne podwyższenie odporności termicznej polisiloksanów można połączyć ze wzrostem wytrzymałości mechanicznej tej nowej grupy modyfikowanych polimerów w wyniku ich usieciowania i uzyskania odpowiednich elastomerów. Pierwszy etap to wprowadzenie do liniowych polisiloksanów, obok ugrupowań „trisiłowych”, także podstawników z grupami funkcyjnymi, które mogą być wykorzystane w procesie sieciowania.

Zastosowano w tym celu podstawniki γ -glicydoksypropylowe i β -dimetoksymetylosiloetylowe, które następnie wobec kwasów generowanych w wyniku fotolizy soli jodoniowych ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$, $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$) tworzą wiązania między łańcuchami siloksanowymi (schemat G).

T a b e l a 2. Wpływ obecności grupy „trisiłowej” na odporność termiczną^{a)} polisiloksanów [13]

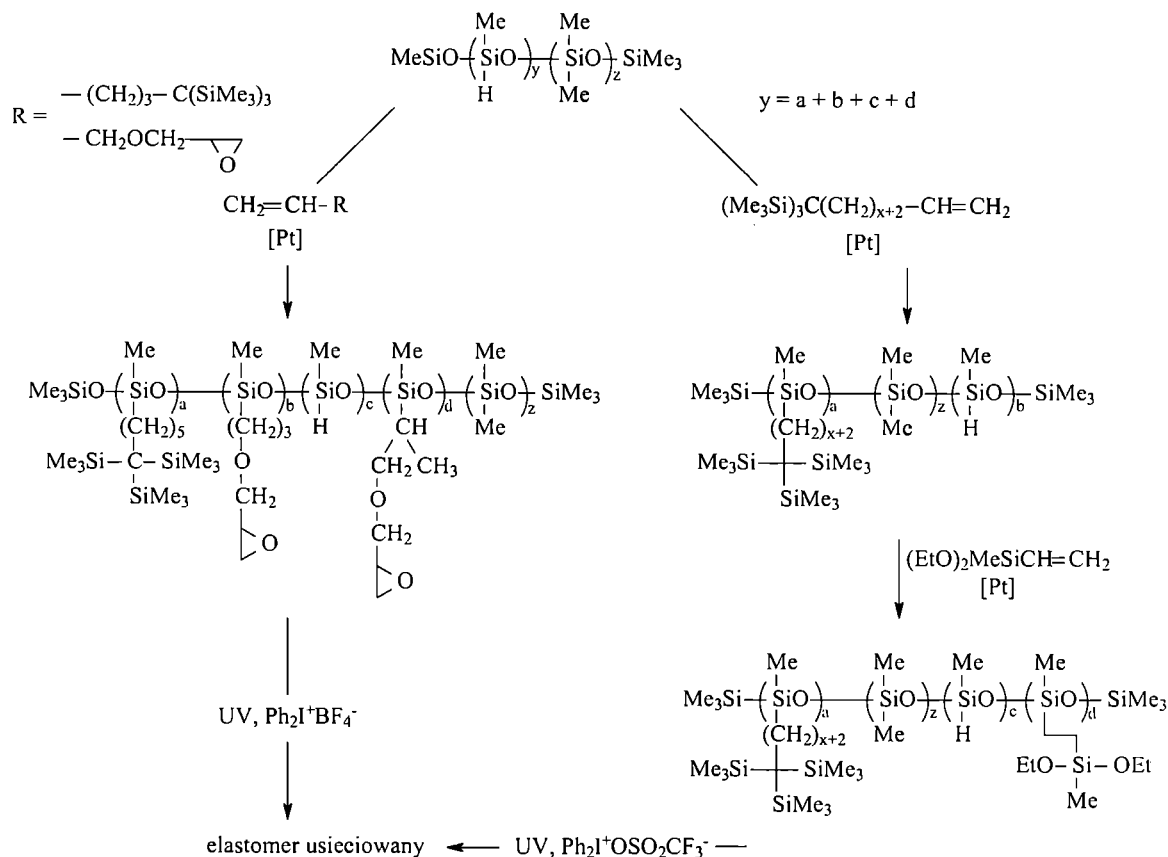
T a b l e 2. Effect of “trisyly” group presence on thermal stability of polysiloxanes [13]

Budowa polimeru				Typ polimeru	T ₁ °C	T ₂ °C	R % mas.
Ts _i % mol.	Ep ^{b)} % mol.	H % mol.	Me % mol.				
—	—	—	100	liniowy	90	414,6	0,6
70	24	6	—	liniowy	350	436,6	15,3
70	24	6	—	usieciowany	320	446,4	6,1
—	95	5	—	liniowy	260	392,6	10,2
—	95	5	—	usieciowany	180	404,9	14,8
41	8	1	50	liniowy	315	440,0	15,9
41	8	1	50	usieciowany	300	474,6	3,5
—	42	8	50	liniowy	220	399,6	9,2
—	42	8	50	usieciowany	180	400,2	7,9

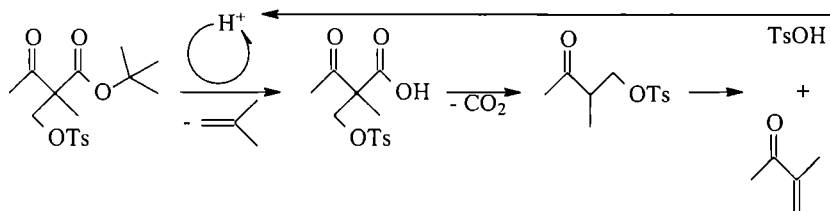
^{a)} T₁ — początkowa temperatura rozkładu, T₂ — temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, R — pozostałość.

^{b)} Ep — zawartość fragmentów γ -glicydoksypropylowych.

W przypadku siloksanów z reaktywnymi ugrupowaniami epoksydowymi około 7 % γ -glicydoksypropenu ulega hydrosililowaniu typu α (zgodnie z regułą Markownikova), nie stanowi to jednak żadnego utrudnienia w procesie sieciowania. Ponadto około 3 % merów $\sim\text{Si}(\text{Me})(\text{H})\text{O}\sim$ nie ulega przyłączeniu do alke-



Schemat G. Synteza sieci polisiloksanowych modyfikowanych grupami „trisilowymi”
 Scheme G. Synthesis of trisilyl-polysiloxane networks modified with “trisyl” groups



Schemat H. Katalizator kaskadowy — generowanie kwasu
 Scheme H. Acid amplifier — acid generation process

nów. Ulegają one, podobnie jak ugrupowanie γ -glicydoksypropylowe, sieciowaniu wobec produktów fotolizy soli jodoniowych. Odporność termiczna usieciowanych elastomerów uzyskanych tymi metodami jest nieco mniejsza niż polimerów i kopolimerów liniowych (temperatura rozkładu ok. 300 °C — tabela 2).

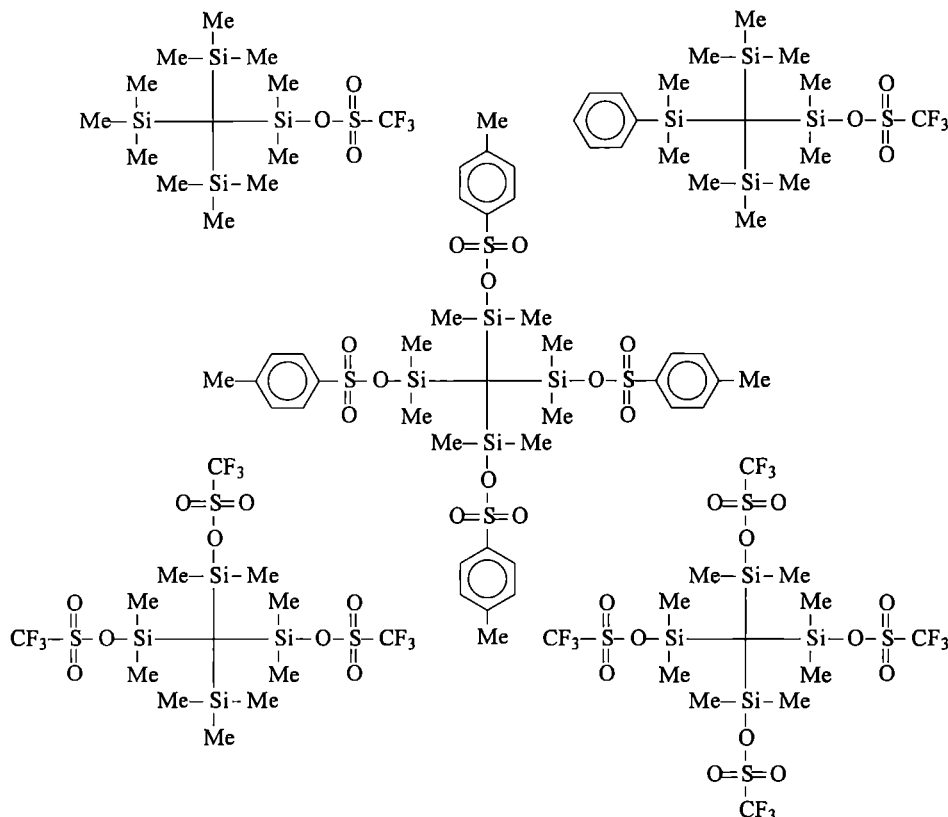
Podwyższenie odporności termicznej omawianych elastomerów jest jednak niewątpliwie znaczne w porównaniu z odpornością termiczną handlowych polisiloksanów i czyni z nich dobre materiały do wykorzystania w wysokiej temperaturze eksploatacji (chromatografia gazowa, membrany w procesach dyfuzji itp.).

KATALIZATORY KASKADOWE

Sole jodoniowe, wspomniane uprzednio jako efektywne fotoinicjatory typu PAG (*Photo-Acid Generator*) w polimeryzacji kationowej i polikondensacji [16], obok wielu zalet mają dość istotną wadę, którą jest słaba roz-

puszczalność w polimerach siloksanowych. Przedłuża to często procesy sieciowania i prowadzi do uzyskania materiałów o niejednorodnych właściwościach. Dlatego dąży się do zmniejszenia stężenia tych soli i częściowego zastąpienia ich kaskadowymi katalizatorami polimeryzacji kationowej (AA — *Acid Amplifiers*). Przykład takiego kaskadowego katalizatora generującego silny kwas stanowi np. pochodna tosyłowa acetylooctanu-*t*-butylu (schemat H). Pod wpływem śladowej ilości kwasu uwolnionego z soli jodoniowej wobec UV związek taki szybko rozpada się zwiększając stężenie kwasu (cykl autokatalityczny).

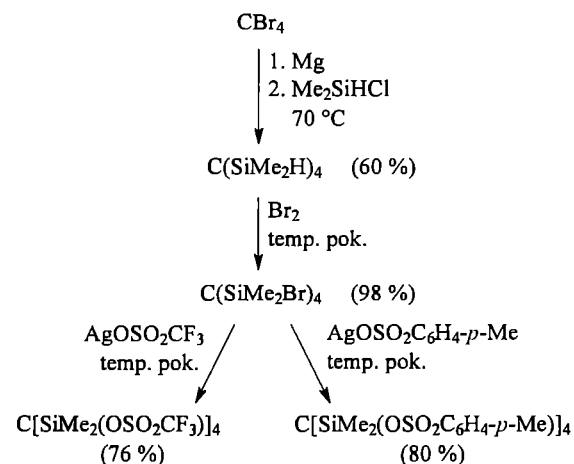
Katalizator kaskadowy musi być zdolny do szybkiego rozpadu i wytworzenia kwasu katalizującego rozpad kolejnych cząsteczek katalizatora. Z drugiej strony, musi on być odporny na działanie temperatury w warunkach sieciowania, odporny hydrolytycznie i ulegać szybkiemu rozpadowi wyłącznie w warunkach naświetlania UV wobec fotoinicjatora (PAG).



Schemat I. Struktura katalizatorów kaskadowych typu „trisylowego”
Scheme I. Structure of “trisylo-type” acid amplifiers

Odporność chemiczna i hydrolityczna to naturalna cecha rozbudowanych sterycznie pochodnych „trisylowych”. Ich budowa chemiczna czyni z nich także układy podobne do żywic silikonowych, a więc stosowanie tych pochodnych jako katalizatorów kaskadowych powinno zwiększyć homogeniczność układu i tym samym przyspieszyć sieciowanie i jednocześnie niemal nie wpływać na strukturę materiału po usieciowaniu ze względu na obecność atomów krzemu. Otrzymano serię pochodnych zawierających fragmenty „trisylowe” — estrów silnych kwasów trifluorometanosulfonowego i *p*-toluenosulfonowego (schemat I) [17]. Związki te mogą uwalniać do czterech cząsteczek kwasu z każdej cząsteczki prekursora. Czynnikiem decydującym o możliwości ich wykorzystania na skalę przemysłową jest oczywiście wydajność cyklu wieloetapowych syntez takich związków. Waha się ona w przedziale 22—50 % i jest największa w trójstopniowej syntezie tetraestrów (schemat J).

Reakcje sieciowania przeprowadzone wobec tetra[(dimetylo)(*p*-toluenosulfonylo)sililo]metanu i tetra[(dimetylo)(trifluorometanosulfonylo)sililo]metanu wykazały, że choć każdy z nich efektywnie sieciuje polisiloksany z bocznymi ugrupowaniami epoksydowymi, to sprecyzowane wyżej wymagania dotyczące katalizatora kaskadowego spełnia wyłącznie ester kwasu *p*-toluenosulfonowego, natomiast ester trifluorometanosulfonowy wykazuje zbyt małą odporność hydrolityczną



Schemat J. Synteza katalizatorów kaskadowych typu „trisylowego”

Scheme J. Synthesis of “trisylo-type” acid amplifiers

i generuje wolny kwas bez udziału fotoinicjatora i promieniowania UV. Być może więc ugrupowania „trisylowe” i im pokrewne znajdują zastosowanie nie tylko w modyfikacji polimerów, ale także w procesach polimeryzacji kationowej jako katalizatory kaskadowe.

Badania były finansowane w większości przez CBMiM PAN. Autorzy pragną także podziękować koncernowi General Electric i KBN (grant PBZ-KBN 01/CD/2000) za dodatkowe środki finansowe.

LITERATURA

1. Nakadaira Y., Oharu K., Sakurai H.: *J. Organomet. Chem.* 1986, **309**, 247.
2. Eaborn C., Smith J. D.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 1451.
3. Eaborn C.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 3397.
4. Lickiss P. D., Kulpiński P., Stańczyk W. A.: *Bull. Pol. Acad. Sci.* 1992, **40**, 21.
5. Kowalewska A., Lickiss P. D., Lucas R., Stańczyk W. A.: *J. Organomet. Chem.* 2000, **597**, 111.
6. Brand H. R., Finkelmann H.: „Physical Properties of Liquid Crystalline Elastomers” w „Handbook of Liquid Crystals”, t. 3. „High Molecular Weight Liquid Crystals” (red. Demus D., Goodby J., Gray G. W., Spiess H.-W., Vill V.), Wiley 1998, str. 277.
7. Witkiewicz Z.: „Nowe kierunki w chromatografii”, WNT, Warszawa 1988, str. 69.
8. Ganicz T.: *Anal. Chem.*, w przygotowaniu.
9. Chojnowski J.: *Polimery* 2003, **48**, 477.
10. Guillon D., Deschenaux R.: *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.* 2002, **6**, 515.
11. Natarajan L. W., Bunning T. J., Klei H. E., Adams W. W.: *Macromolecules* 1991, **24**, 6554.
12. Kowalewska A., Stańczyk W. A., Boileau S., Lestel L., Smith J. D.: *Polymer* 1999, **40**, 813.
13. Kowalewska A., Stańczyk W. A.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 2991.
14. Cook M. A., Eaborn C., Jukes A. E., Walton D. R. M.: *J. Organomet. Chem.* 1970, **24**, 529.
15. Aiube Z. M., Eaborn C.: *J. Organomet. Chem.* 1984, **269**, 217.
16. Crivello J. V., Sangermano M.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 2001, **39**, 343.
17. Eckberg R., Kowalewska A., Stańczyk W. A.: *Appl. Catal.*, w przygotowaniu.

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

- Ochrona tworzyw sztucznych i farb przed działaniem mikroorganizmów
- Ciekłe żywice epoksydowe do hermetyzacji elementów układów scalonych
- Badania kopolimeryzacji propylenu z etylenem
- Nowe fotoinicjatory redoks z przeniesieniem elektronu w polimeryzacji rodnikowej (*j. ang.*)
- Jonomery poliuretanowe. Cz. II. Otrzymywanie, struktura, właściwości i zastosowanie kationowych dyspersji poliuretanowych
- Badania metodą FT-IR w wariancie całkowitego wewnętrznego odbicia (IRS) migracji i segregacji powierzchniowej kwasów karboksylowych w kauczuku styrenowo-butadienowym (*j. ang.*)
- Wpływ metylomaleinianu rycynylo-2-oksazoliny na strukturę oraz właściwości mieszanin poli-amidu 6 i polietylenu małej gęstości
- Wpływ cech geometrycznych ziaren napelnaczy na lepkość polietylenu i polistyrenu w stanie uplastycznionym
- Proszek otrzymany techniką zol-żel jako nośnik wanadowego katalizatora metaloorganicznego do polimeryzacji etylenu (*j. ang.*)
- Uniwersalny parametr charakteryzujący przebieg żelowania nieplastyfikowanych kompozycji PVC przetwarzanych w plastografii Brabendera (*j. ang.*)