

ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK, EWA ROGALSKA-JOŃSKA, KATARZYNA NAWROCKA,
ANETA MOLENDĄ, MARCIN AFFEK

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: evala@ch.pw.edu.pl

Polimery glinoorganiczne

*Artykuł wraz z wyrazami głębokiego szacunku i sympatii autorzy dedykują
Panu prof. dr. hab. Edgarowi Bortlowi z okazji Jego 75-lecia.*

ORGANOALUMINUM POLYMERS

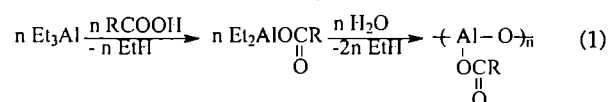
Summary — General characteristics of methods of synthesis and possibilities of application of polyalumoxanes, polymers with the main chain built of -Al-O- bonds and containing one organic group at Al atom, has been presented. On the basis of literature data and authors' research the synthesis, structure and reactivity of two groups of organoaluminum polymers have been detaily described. The first group consists of carboxyalumoxanes obtained in the reactions of boehmite [Al(O)OH]_n with carboxylic acids [equation 2]. These polymers form nanoparticles with the core of the natural aluminum oxyhydroxide maintained and the organic shell. The type of a shell (hydrophobic or hydrophilic), depending on the type of acid used, enables the formation of stable dispersions in both lipophylic and hydrophylic media. Authors have checked the possibility of using of carboxyalumoxanes with acrylic groups [formulas (IX) and (X)] as crosslinking agents in the systems subject to radical polymerization. The other group of organoaluminum polymers consists of aluminum alkoxycarboxylates formed in the reactions of carboxylic acids with aluminum alkoxides and further either thermal condensation [equation (4)] or hydrolytic condensation [equation (5)] of primary formed Al derivatives. They are coordination polymers of a linear or crosslinked structure, in which Al atoms are linked *via* bridging bonds formed by organic ligands [formula (XI)]. Various functional groups can be introduced to both these types of polymers what allows to use them as reactive fillers in composites with organic polymers.

Key words: organoaluminum polymers, carboxyalumoxanes, aluminum alkoxycarboxylates, synthesis, structure, radical crosslinking agents, reactive fillers.

POLIALUMOKSANY — OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA METOD SYNTEZY I MOŻLIWOŚCI STOSOWANIA

Polimery glinoorganiczne (alukony) są już od szeregu lat wykorzystywane jako prekursorzy materiałów ceramicznych, a zwłaszcza tlenku glinu [1—3]. Wyjściowymi substratami do ich syntezy są przeważnie związki trialkilo- lub trialkoksyglinowe. Najczęściej proces prowadzi się tak, aby produkty reakcji stanowiły polialumoksany czyli polimery hybrydowe o łańcuchach głównych utworzonych z wiązań -Al-O- i zawierające po jednej grupie organicznej przy atomach glinu. W tym celu

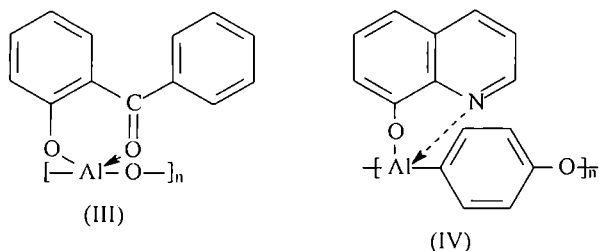
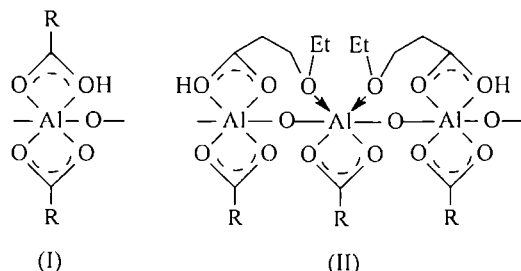
jedną z grup alkilowych lub alkoksyloowych w substracie wymienia się najpierw na podstawnik odporny na działanie wody, a pozostałe labilne wiązania Al-C lub Al-OR poddaje się hydrolitycznej kondensacji w procesie zwanym popularnie zol-żel. Klasycznym przykładem takiego sposobu postępowania jest synteza karboksyalumoksanów z trialkilowych pochodnych glinu, kwasów karboksyloowych i wody, stanowiąca fragment technologii wytwarzania włókien z tlenku glinu:



Znane są też alternatywne rozwiązania, w których najpierw przeprowadza się kontrolowaną hydrolizę związków trialkiloglinowych z utworzeniem alkiloalumosanów, a następnie podstawia się pozostałe grupy alkilowe resztami odpowiednich kwasów karboksylowych [4, 5].

Na etapie kondensacji zamiast wody można użyć innych reagentów nieorganicznych bądź organicznych zawierających przynajmniej dwa reaktywne atomy wodoru zdolne do eliminacji cząsteczki węgłowodoru lub alkoholu. W ten sposób otrzymuje się m.in. niektóre odmiany fosforanu glinu, a także różnorodne polimery glikoorganiczne [3, 6, 7]. Są to najczęściej produkty nierozpuszczalne o słabo zdefiniowanej strukturze, w których liczba koordynacyjna glinu może wynosić 4, 5 lub 6; znana jest jedynie budowa pewnych modelowych dimerycznych lub trimerycznych *tert*-butylowych pochodnych glinu, w których atomy metalu są połączone mostkami $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ [8].

Tendencje do agregacji można znacznie ograniczyć dobierając podstawniki organiczne o właściwościach chelatujących lub wprowadzając do sfery koordynacyjnej atomu glinu donory zewnętrzne [7, 9]:

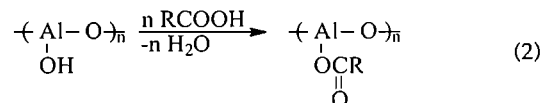


Tego typu polimery tworzą często w rozpuszczalnikach organicznych roztwory lub homogeniczne żele, dzięki czemu można je dość łatwo przetwarzać nadając im kształt końcowego wyrobu, który zostaje utrwalony w tym wyrobie po usunięciu części organicznej w wysokiej temperaturze.

Rodzaj i zawartość ligandów organicznych mają bardzo istotny wpływ na strukturę polimerów hybrydowych oraz właściwości powstających z nich materiałów ceramicznych. W przypadku gdy materiały te mają charakteryzować się dobrymi właściwościami mechanicznymi, co jest szczególnie ważne w procesie wytwarzania włókien i elementów konstrukcyjnych, zawartość fazy organicznej musi być niewielka, natomiast jej udział po-

winien być duży w przypadku zamierzonego otrzymania produktów o bardzo rozwiniętej powierzchni. W wielu procesach polimery hybrydowe służą jedynie jako rodzaj lepiszcza wiążącego ze sobą ziarna polimeru nieorganicznego, co zmniejsza skurcz wyrobów w procesie pirolizy i obniża koszty produkcji.

W latach dziewięćdziesiątych opisano pierwsze przykłady syntez karboksyalumosanów z kwasów karboksylowych i bemitu, który jest jedną z naturalnych odmian oksowodorotlenku glinu [10–12]:

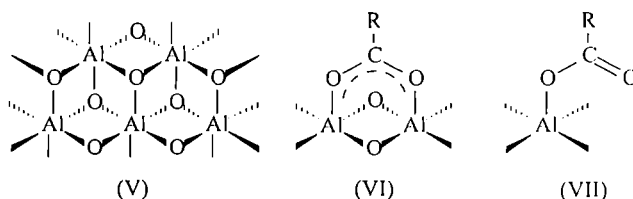


W toku dalszych systematycznych badań okazało się, że wraz z grupą karboksylową można w prosty sposób wprowadzić do struktury polimeru różnorodne grupy funkcyjne i wykorzystać otrzymane produkty nie tylko w charakterze tanich prekursorów materiałów ceramicznych, ale również jako nową grupę polimerów do specyficznych zastosowań, m.in. w roli hybrydowych wypełniaczy bądź składników sieci polimerowych.

W kolejnej części niniejszego artykułu pragniemy przedstawić aktualne poglądy na strukturę tego typu połączeń oraz podać przykłady ich praktycznych zastosowań w syntezie materiałów ceramicznych i kompozytów polimerowych. Dalsza część opracowania została poświęcona karboksyalumoksanom glinu. Są to produkty reakcji alkoholów glinu z kwasami karboksylowymi powstające na pierwszym etapie wielu syntez karboksyalumosanów klasyczną metodą zol-żel. W literaturze brak doniesień na temat struktury tych przejściowych połączeń, które, jak wynika z naszych badań, mogą być bardzo przydatne w syntezie materiałów kompozytowych, ponieważ ich powinowactwo do polimerów organicznych jest znacznie większe niż alumosanów.

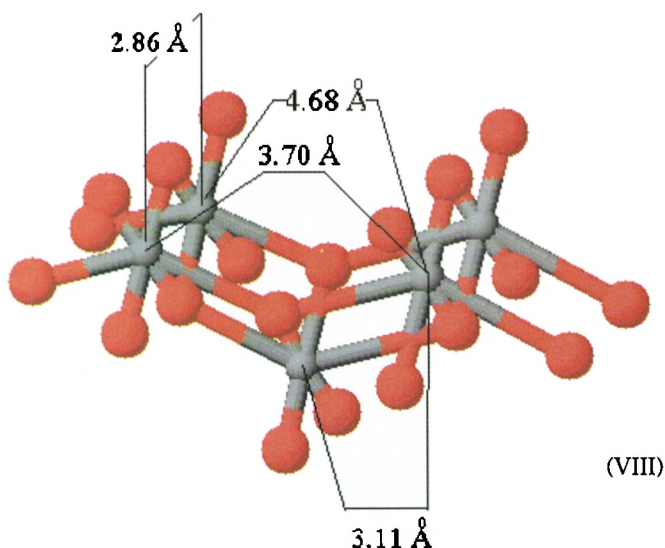
KARBOKSYALUMOKSANY

Jak już wspomniano, standardowa metoda syntezy alumosanów polega na hydrolizie związków glikoorganicznych. Badania reakcji modelowych przeprowadzone przez Barrona i współpracowników [13, 14] wykazały, że związki te, wbrew pierwotnym przypuszczeniom, nie mają budowy liniowej lub cyklicznej, lecz tworzą struktury klatkowe podobne do struktury bemitu [(V) — w mineralu pozycje peryferyjne zajmują grupy hydroksylowe, a w alumosanach (VI) i (VII) — odpowiednie podstawniki organiczne].

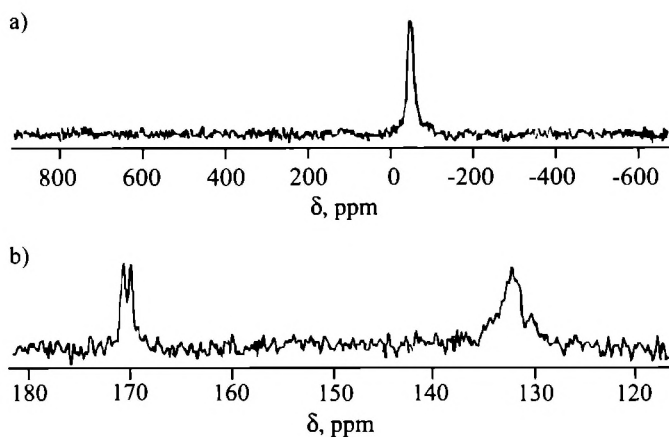


W wyniku wygrzewania bemitu z nadmiarem kwasu w temperaturze wrzenia kwasu lub w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (zwykle ksylenu, toluenu albo wody) powstaje odpowiednia sól, w której aniony karboksylanowe łączą ze sobą dwa sąsiadujące atomy glinu. Na podstawie obliczeń teoretycznych oraz badań rentgenostrukturalnych małowielkocząsteczkowych alkiloalumoksanów przypuszcza się, że grupy karboksylanowe są związane z płaszczyzną 100. W tej płaszczyźnie są 3 miejsca, w których może przyłączyć się grupa karboksylowa.

Uwzględniając długości wiązań mostkowych można sądzić, że anion karboksylanowy lokuje się między atomami glinu odległymi o 3,70 Å, podczas gdy w przypadku mostków wodorotlenowych optymalna odległość wynosi 2,86 Å [wzór (VIII)].



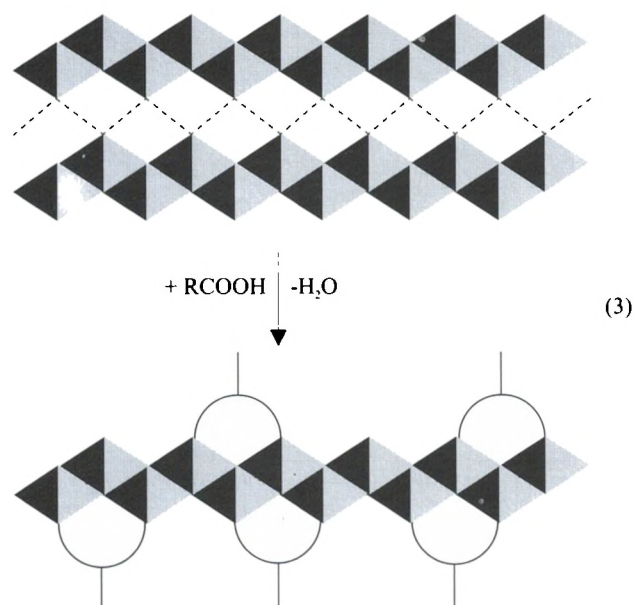
Widma ^{27}Al MAS NMR tak otrzymanych karboksyalumoksanów zawierają jedynie jeden ostry sygnał przy $\delta \sim 0$ ppm typowy dla jąder glinu w układzie sześciokoordynacyjnym (rys. 1a). W widmie ^{13}C NMR można w niektórych układach (np. w produktach reakcji z kwasem akrylowym, rys. 1b) zauważyć dwa sygnały charakterystyczne dla jąder w grupie karboksylanowej (δ 170–180 ppm), co może wskazywać na możliwość



tworzenia także związków, w których anion karboksylanowy jest połączony jedynie z jednym atomem glinu [struktura (VII)].

W widmach IR aniony karboksylanowe tworzące mostek (VI) wykazują dwa charakterystyczne pasma drgań rozciągających w zakresie $1596\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ i $1475\text{--}1455\text{ cm}^{-1}$, natomiast w układach chelatowych z jednym atomem glinu pasma charakterystyczne dla tych drgań pojawiają się w obszarze liczby falowej $>1600\text{ cm}^{-1}$. Aby osiągnąć równomolowy stosunek atomów glinu i grup karboksylanowych należy prowadzić reakcję w warunkach nadmiaru kwasu.

W wyniku reakcji z kwasami karboksylowymi następuje częściowe rozwarstwienie struktur bemitu i cząstki powstającego polimeru hybrydowego są zdecydowanie mniejsze od cząstek wyjściowego minerału:



Przed reakcją z kwasem są to mikrosfery średnicy 50–100 μm , natomiast po takiej reakcji przeprowadzonej w środowisku rozpuszczalników organicznych ich wymiary zmniejsza się do ok. 0,1 μm . W przypadku reakcji przebiegającej w środowisku wodnym wymiary cząstek zależą w znacznym stopniu od pH [15]. Gdy wartości pH wynoszą 2–3 powstają dyspersje cząstek mających średnicę 10–80 nm, w środowisku zasadowym następuje zaś ich szybka aglomeracja, co wiąże się ze zmniejszeniem zawartości ligandów karboksylanowych w produkcie.

W razie użycia kwasów zawierających podstawniki hydrofilowe o silnych właściwościach koordynujących,

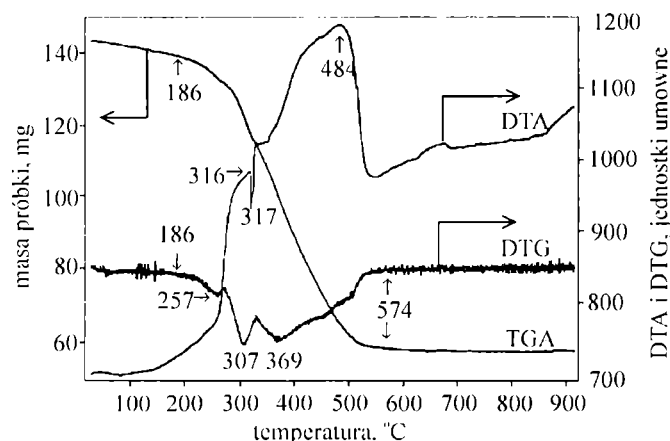
←

Rys. 1. Widma ^{27}Al NMR (a) i ^{13}C NMR (b) produktu reakcji bemitu z kwasem akrylowym w stosunku 1:10 (wyniki własne)

Fig. 1. ^{27}Al NMR (a) and ^{13}C NMR (b) spectra of the product of boehmite and acrylic acid (1:10) reaction (authors' research)

takich jak kwas metoksy-, metoksyetoksy- lub (metoksy-etoksy)etoksyoctowy, otrzymuje się produkty rozpuszczalne w wodzie [16]. Średnice cząstek tych polimerów wynoszą 30–70 nm, a ciężary cząsteczkowe wyznaczone metodą GPC mieszczą się w przedziale $(20\text{--}140)\cdot 10^3$. W reakcjach z kwasem mrówkowym możliwe jest nawet całkowite zniszczenie struktury bemitu.

Wszystkie karboksyalumoksany otrzymywane z bemitu rozkładają się w temp. 180–580°C tworząc $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rys. 2). Do temperatury ok. 400°C zmiana masy jest związana z utratą wody zaadsorbowanej na powierzchni polimeru i dehydratacją bemitu (w sumie ubytek ok. 20% masy próbki). Po przekroczeniu tej temperatury następuje piroliza części organicznej, która prowadzona w obecności tlenu pozwala na uzyskanie produktów o tylko śladowym zanieczyszczeniu węglem.



Rys. 2. Krzywe TGA/DTA/DTG produktu reakcji bemitu z kwasem akrylowym w stosunku 1:10 (wyniki własne)

Fig. 2. TGA/DTA/DTG curves of the product of boehmite and acrylic acid (1:10) reaction (authors' research)

Z punktu widzenia zastosowania w praktyce, najbardziej atrakcyjne są chyba układy, w których podstawniki boczne mają silnie hydrofilowy bądź silnie hydrofobowy charakter. Jak już wspomniano, te pierwsze można uzyskać w postaci wodnych roztworów lub dyspersji koloidalnych, co umożliwi wykorzystanie ich jako środków wiążących w masach ceramicznych zawierających tlenki glinu. Polimer hybrydowy zastępuje tu klasyczny polimer organiczny i plastifikator, zmniejszając dzięki temu zawartość składników, które ulegają pirolizie na etapie kalcynacji. Można w ten sposób znacznie ograniczyć skurcz materiału (do wartości <6%) podczas przetwórstwa. Pojawiają się też oczywiste korzyści dla środowiska w postaci wyeliminowania toksycznych rozpuszczalników i produktów pirolizy oraz mniejszego zużycia energii. Roztwory tych polimerów można również wykorzystać do nasączenia różnego typu materiałów porowatych, które następnie poddaje się obróbce

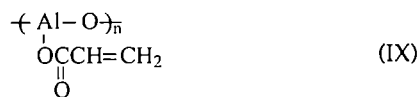
termicznej. Tak potraktowane włókna lub kształtki z materiałów ceramicznych stają się mniej porowate, a ich właściwości mechaniczne ulegają poprawie. Z kolei nasączenie karboksyalumoksanami tanich membran organicznych, np. celulozowych, i usunięcie wszystkich składników organicznych pozwala na łatwe formowanie membran ceramicznych przydatnych w procesach nano- i ultrafiltracji [16]. Materiały te można dodatkowo modyfikować w wyniku domieszkowania pochodnymi metali przejściowych w reakcjach wymiany z udziałem karboksyalumoksanów i acetyloacetonianów takich metali [17].

Karboksyalumoksany stanowiące pochodne kwasów zawierających 5–12 atomów C mają właściwości hydrofobowe i łatwo tworzą homogeniczne żele z wieloma rozpuszczalnikami organicznymi i małowcząsteczkowymi żywicami. Dzięki temu można je wykorzystywać do tworzenia nanokompozytów, a także jako reaktywne składniki układów sieciujących.

Dość dobrze poznano możliwości wykorzystania takich układów w kompozycjach epoksydowych [18]. Jako reaktywne napełniacze stosowano przy tym produkty reakcji bemitu z kwasem *p*-hydroksybenzoesowym lub lizyną, mające cząstki średnicy ok. 400 nm. Reakcje utwardzania prowadzono w temp. 50 i 150°C. W tych warunkach układy zawierające polimery hydrofobowe były znacznie bardziej reaktywne niż analogiczne układy sieciujące na podstawie czysto organicznych utwardzaczy fenolowych lub aminowych. W przypadku układów hybrydowych, w temperaturze utwardzania 150°C osiągnano szczyt temperaturowy po ok. 3 minutach, a całkowitą konwersję reagentów po 30 minutach. W temp. 50°C czasy te wynosiły odpowiednio 6 minut i 4 h. Otrzymywane produkty są jednorodne i, praktycznie biorąc, nie wykazują zjawiska skurczu polimeryzacyjnego. Optymalnymi właściwościami mechanicznymi charakteryzują się produkty, w których stosunek masowy reaktywny napełniacz glikoorganiczny:żywica wynosi 1:2. Takie produkty mają większą gęstość niż produkty sieciowane związkami organicznymi i ich właściwości mechaniczne są znacznie lepsze. Na przykład, maksymalne naprężenie zrywające osiąga wartości od 15 do 68 MPa, w zależności od rodzaju użytej żywicy i wzajemnego stosunku napełniacz:żywica. Wyraźny korzystny wpływ reaktywnych napełniaczy glikoorganicznych obserwuje się już wówczas, gdy ich zawartość wynosi ok. 10% mas. Po dodaniu polimeru glikoorganicznego zwiększa się również gładkość powierzchni wyrobu i jej właściwości hydrofobowe. Przypuszcza się, że dzięki odpowiedniej modyfikacji tych układów, m.in. w wyniku wzmacniania włóknami, uda się uzyskać materiały kompozytowe wytrzymujące naprężenia rozciągające znacznie przekraczające 100 MPa.

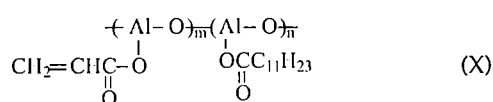
W naszym laboratorium badaliśmy możliwość wykorzystania karboksyalumoksanów jako czynników sieciujących w procesach rodnikowych. W tym celu w reakcjach bemitu z kwasem akrylowym oraz w reakcjach

hydrolizy karboksylanów dialkiloglinowych otrzyaliśmy akrylokarboksylany o wzorze (IX):



Okazało się jednak, że podstawniki organiczne w tych produktach mają zbyt słabe właściwości lipofilowe aby mogły one tworzyć stabilne żele z monomerami organicznymi. Podczas polimeryzacji następuje szybka sedimentacja polimeru hybrydowego i nie wbudowuje się on do struktury polimerów winylowych.

Kopolimeryzacja z udziałem akrylowych pochodnych glinu staje się natomiast możliwa po zastąpieniu części grup akrylowych fragmentami kwasu laurylowego (X):



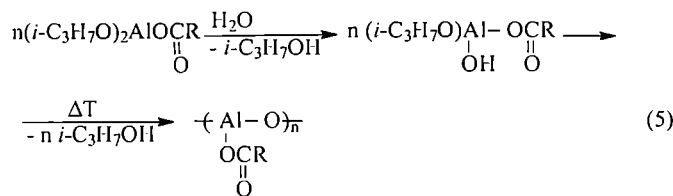
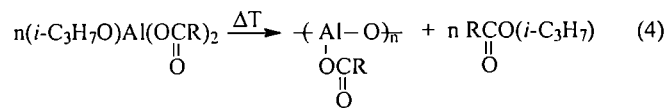
Tak zmodyfikowane alumoksany tworzą żele z monomerami winylowymi, a także z nienasyconymi żywicami poliestrowymi. W podwyższonej temperaturze (80–150°C), w obecności inicjatorów rodnikowych, powstają z ich udziałem hybrydowe sieci polimerowe. W toku tych reakcji niewielka część cząsteczek żywicy poliestrowych łączy się z atomami glinu poprzez końcowe grupy karboksylowe. W niezależnych doświadczeniach z udziałem bemitu i akrylokarboksylanów stwierdziliśmy, że tego typu połączenia tworzy 1–1,5% łańcuchów.

Wstępne obserwacje poczynione w naszym laboratorium wskazują na to, że bemit stosunkowo łatwo reaguje z organicznymi pochodnymi kwasów fosforu i siarki. Stwarza to dalsze możliwości modyfikacji powierzchni tego minerału grupami funkcyjnymi o znacznym powinowactwie do różnych typów polimerów naturalnych i syntetycznych. Podejmujemy także próby modyfikacji właściwości powierzchni bemitu na drodze fizycznej adsorpcji substancji organicznych zawierających grupy hydroksylowe, takich jak fenole, aminokwasy lub cukry.

ALKOKSYKARBOKSYLANY GLINU

W licznych patentach począwszy od połowy lat pięćdziesiątych [19, 20] opisano reakcje izopropanolanu glinu z kwasami karboksylowymi. Bez szczegółowego badania produktów przyjęto, że produktami tych reakcji są pochodne, w których przy atomie glinu występują grupy zarówno alkoksylowe, jak i karboksylowe. Związki te, określane jako „przejściowe kauczukowate żele”, były następnie *in situ* przetwarzane w karboksyalumoksany w reakcjach termicznej kondensacji z wydzieleniem estrów lub w reakcjach hydrolytycznej kondensacji z eliminacją alkoholu, co odpowiednio ilustrują schematycznie równania (4) i (5) [21].

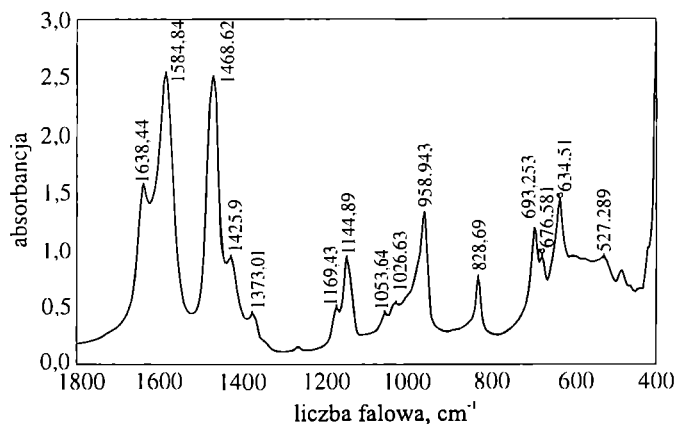
Jeśli wierzyć literaturze patentowej, tak otrzymane karboksyalumoksany są liniowymi bądź cyklicznymi



asocjatami zawierającymi średnio 9–10 jednostek monomerycznych, a produkty zawierające jako R reszty wyższych kwasów tłuszczowych mogą być wykorzystywane w charakterze smarów, antyperspirantów i różnego typu środków pomocniczych w kompozycjach powłokotwórczych.

Badania przeprowadzone w naszym zespole wykazały, że reakcje triizopropanolanu glinu z kwasami karboksylowymi prowadzone w temperaturze pokojowej można zatrzymać na stadium alkoksylkarboksylanów, które nie mają struktury alumoksanów (brak wiązań Al-O-Al), lecz tworzą koordynacyjne związki wielcząsteczkowe. Budowa powstających produktów w dużej mierze zależy od rodzaju użytego kwasu karboksylowego i wzajemnego molowego stosunku reagentów.

W przypadku użycia kwasów o krótkich nierozgałęzionych łańcuchach, takich jak np. kwas octowy lub akrylowy, po podstawieniu dwu grup alkoksylowych otrzymuje się polimery usieciowane, które z wieloma aprotonowymi rozpuszczalnikami organicznymi tworzą jednorodne żele. Widma ^{27}Al NMR w ciele stałym wskazują, że atomy glinu w tych polimerach są połączone z 6 atomami tlenu. Taki typ koordynacji może być wynikiem tworzenia mostków alkoksylowych i karboksylanowych oraz powstawania wiązań chelatowych.

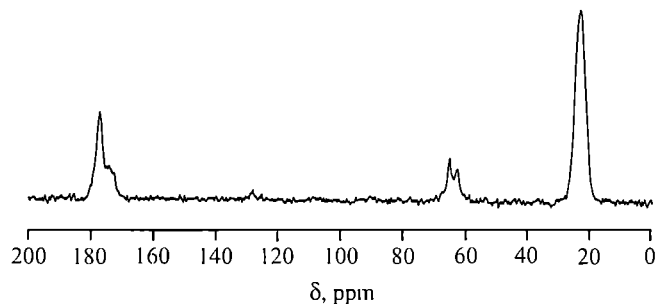


Rys. 3. Widmo IR reakcji trójizopropanolanu glinu i kwasu octowego (stosunek molowy 1:1) (wyniki własne)

Fig. 3. IR spectrum of the product of aluminum triisopropoxide and acetic acid (1:1 by mole) reaction (authors' research)

Widma IR potwierdzają tworzenie dwu typów połączeń przez grupy karboksylowe (rys. 3) o charakterystycznych częstościach drgań rozciągających przy 1585–1465 cm^{-1} [analog struktury (VI)] oraz 1640 cm^{-1} [analog struktury (VII)].

Także widmo ^{13}C NMR w ciele stałym wskazuje na obecność co najmniej dwu typów grup karbonylowych ($\delta = 170\text{--}180$ ppm), w których jądra węgla różnią się zarówno przesunięciem chemicznym, jak i czasem relaksacji (rys. 4).



Rys. 4. Widmo ^{13}C NMR w ciele stałym izopropylodiacetatu glinu (wyniki własne)

Fig. 4. Solid state ^{13}C NMR spectrum of aluminum isopropyl diacetate (authors' research)

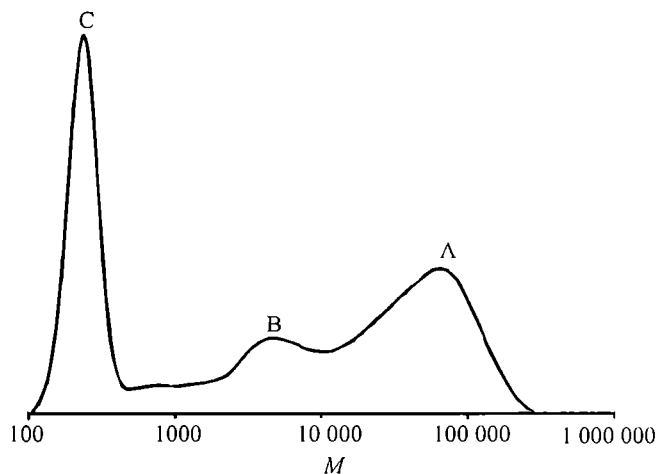
Badania DSC nie wykazały żadnych przejść fazowych do temp. ok. 180°C, w której rozpoczyna się rozkład z eliminacją estrów izopropylowych.

W reakcji triizopropanolanu glinu z kwasem akrylowym stwierdziliśmy, że po wprowadzeniu jednej grupy kwasowej powstaje układ, który pewien czas zachowuje rozpuszczalność, po czym następuje stopniowe wytrącanie produktu usieciowanego; jest to prawdopodobnie związane z procesami redystrybucji podstawników i powstawaniem merów, w których atom glinu łączy się z dwiema grupami karboksylanowymi. W roztworze pozostaje produkt, w którym stosunek molowy grup alkoksylowych do karboksylowych wynosi ok. 3.

Pochodne, w których grupy alkoholowe występują w nadmiarze w stosunku do grup kwasowych są niestabilne termicznie i ulegają łatwo reakcjom eliminacji estru z wytworzeniem alumoksanów. W przypadku pochodnych alkoholu izopropylowego reakcje te przebiegają w temp. ok. 70°C, a w przypadku pochodnych *tert*-butanolu — już w temperaturze pokojowej.

W reakcjach triizopropanolanu glinu z kwasami o krótkich lecz rozgałęzionych łańcuchach, takich jak kwas izomasłowy lub metakrylowy, proces powstawania sieci jest utrudniony. W warunkach dwukrotnego nadmiaru grup kwasowych w stosunku do grup alkoksylowych bezpośrednio po reakcji powstają gęste żywice dobrze rozpuszczające się w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Są one mieszaniną aglomeratów o bardzo zróżnicowanych ciężarach cząsteczkowych. W klasycz-

nych analizach metodą GPC (z użyciem standardów polistyrenowych) obserwuje się zwykle pik odpowiadający produktom o ciężarze cząsteczkowym zbliżonym do ciężaru cząsteczkowego monomeru (C), obok frakcji oligomerycznej (B) o ciężarach cząsteczkowych rzędu kilku tysięcy i frakcji wielkocząsteczkowej (A) (rys. 5).



Rys. 5. Chromatogram GPC świeżo otrzymanego izopropoxydiizomasłanu glinu (wyniki własne, objaśnienia w tekście)

Fig. 5. GPC chromatogram of the freshly obtained aluminum isopropoxydiisobutyrate (authors' research, explanations in the text)

Obecność frakcji oligomerycznej i frakcji wielkocząsteczkowej o ciężarach cząsteczkowych zbliżonych do wyznaczonych metodą GPC potwierdzają także widma MALDI ToF. Dokładna analiza budowy łańcuchów jest tu niemożliwa, gdyż polimery te reagują z matrycami stosowanymi w tej technice i sygnały charakterystyczne oligomerów będących wielokrotnością monomeru powiększoną o kation i metal alkaliczny są w tych widmach mało intensywne.

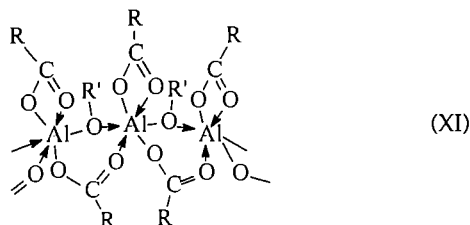
Widma NMR wykonane w ciele stałym lub roztworze o standardowym stężeniu wskazują, że atomy glinu w tych połączeniach mają liczbę koordynacyjną 6 ($\delta \approx 0$ ppm).

Współistnienie alkoksykarboksylanów glinu o bardzo zróżnicowanych ciężarach cząsteczkowych potwierdzają także widma ^1H i ^{13}C NMR tych produktów. W odniesieniu do każdej grupy jąder występują bowiem dwa typy sygnałów. Jedne z nich są ostre o klarownej multipletowości, typowe dla produktów małowielkocząsteczkowych, drugie zaś są szerokie, często słabo widoczne, charakterystyczne dla związków polimerycznych, w których czas relaksacji jąder jest znacznie krótszy.

Podczas długotrwałego przechowywania w temperaturze pokojowej żywice te ulegają samorzutnemu sieciowaniu. Tworzenia sieci nie obserwuje się w przypadku pochodnych kwasów karboksylowych o długich łańcuchach, np. kwasu laurylowego, bądź kwaśnych es-

trów kwasu bursztynowego i glikoli polioksyetylenowych.

Jeżeli uwzględnimy fakt, że liczba koordynacyjna atomów glinu w tych polimerach wynosi 6, to w przypadku polimerów, które nie tworzą sieci przestrzennej należy przyjąć, iż jedynie dwa podstawniki są zaangażowane w powstawanie wiązań mostkowych, a jedna grupa karboksylowa działa jako ligand chelatujący jeden atom glinu, np.:



W przypadku małych zawad przestrzennych stwarzanych przez reszty kwasowe, część ligandów karboksylowych zostaje zaangażowana w tworzenie wiązań między łańcuchami i powstają struktury usieciowane.

Stwierdziliśmy, że wiązania nienasycone w pochodnych akrylowych i metakrylowych nie są reaktywne w reakcjach homopolimeryzacji rodnikowej, natomiast makromonomery te bardzo łatwo tworzą usieciowane kopolimery ze styrenem, akrylanami i metakrylanami oraz octanem winylu. Są one doskonałymi czynnikami sieciującymi nienasycone żywice poliestrowe zarówno w układach dwuskładnikowych, jak i w połączeniu z różnymi monomerami winylowymi.

Alkoksyakrylany glinu są rozpuszczalne w gorącej wodzie; procesowi rozpuszczania towarzyszy hydroliza wiązań alkoksylowych z utworzeniem zasadowych soli glinu. Zasadowe monoakrylany glinu ulegają powolnej kondensacji prowadzącej do powstawania nierozpuszczalnych w wodzie akryloaluminiumoksanów. Zasadowe diakrylany są natomiast stabilne w roztworach wodnych i w tej postaci mogą być wykorzystywane jako czynniki sieciujące w procesach kopolimeryzacji z monomerami o właściwościach hydrofilowych, np. z akryloamidem. Produktami takich reakcji są przezroczyste hydrożele, w których ilość zaabsorbowanej wody można zmieniać w szerokim zakresie, dobierając odpowiednio skład kopolimeru. Po odpędzeniu wody, zasadowe diakrylany glinu tworzą polimeryczne asocjaty, które nie ulegają już powtórnemu rozpuszczeniu w wodzie. Atom glinu w tych połączeniach ma liczbę koordynacyjną 6 i można przypuszczać, że mają one strukturę podobną do struktury alkoksylkarboksylanów z tym, że w ugrupowaniach mostkowych zamiast grup alkoksylowych występują grupy hydroksylowe. Podobne struktury proponowano już wcześniej w odniesieniu do polimerycznych zasadowych distearynianów glinu [22].

Obecnie prowadzone przez nas w tej dziedzinie prace koncentrują się na syntezie i badaniu reaktywności niesymetrycznych alkoksylkarboksylanów glinu i zasadowych dikarboksylanów glinu. W związkach tych jed-

na z grup kwasowych zawiera wiązanie zdolne do polimeryzacji rodnikowej, a druga — inne ugrupowanie funkcyjne, np. chromofor pełniący rolę anteny dla promieniowania UV, ugrupowanie mezogeniczne, segment przewodzący jonowo lub elektronowo. Testujemy też możliwości wykorzystania tych pochodnych do łączenia segmentów różnych typów polimerów kondensacyjnych w reakcjach wymiany ligandów oraz jako makromonomerów w procesach kopolimeryzacji rodnikowej.

PODSUMOWANIE

Produkty reakcji bemitu z kwasami karboksylowymi mają realną szansę na praktyczne wykorzystanie jako reaktywne napelniacze stosowane do otrzymywania nanokompozytów. W świetle danych literaturowych oraz naszych własnych obserwacji wydaje się, że układy te mogą być zwłaszcza przydatne do modyfikacji polimerów rozpuszczalnych bądź silnie spęcznionych w wodzie, gdyż bemit modyfikowany kwasami zawierającymi grupy hydrofilowe (OH, NH₂, OCH₂CH₂) tworzy bardzo stabilne dyspersje koloidalne. Obecnie bada się możliwości wykorzystania do tego celu różnych odmian wodorotlenku i oksywodorotlenku glinu. Istnieje również możliwość hydrofobizacji powierzchni tych minerałów na drodze adsorpcji chemicznej bądź fizycznej reagentów organicznych, w szczególności kwasów karboksylowych. Trudno jednak ocenić, czy metoda ta okaże się konkurencyjna w stosunku do technologii wykorzystującej hydrofobizację glinokrzemianów o budowie warstwowo-platekowej (zwłaszcza montmorylonitu) i polegającej na wymianie kationów sodowych na lipofilowe kationy amoniowe.

Do tworzenia nanokompozytów z polimerami hydrofobowymi bardzo przydatne mogą się okazać polimeryczne alkoksylkarboksylany glinu. Tego rodzaju produkty usieciowane są metaloorganicznymi napelniaczami, które łatwo tworzą homogeniczne żele z substancjami organicznymi. Można je wytwarzać *in situ* z powszechnie dostępnych rozpuszczalnych prekursorów. Bardzo atrakcyjna jest tu możliwość tworzenia układów przenikających się sieci polimerowych, które dodatkowo można związać ze sobą wprowadzając do związku glikoorganicznej grupy zdolne do polimeryzacji. Powstające w ten sposób polimery ponadto mogą być nośnikami specyficznych grup funkcyjnych, które można w łagodnych warunkach wprowadzić do struktury glikoorganicznych napelniaczy w reakcjach alkoholano- w z czynnikami bardziej kwasowymi niż alkohole.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego 3 T09B 033 17 finansowanego przez KBN

LITERATURA

1. Teichmer S. J., Nicolaon G. A., Vicarini M. A., Gardes G. E.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 1976, 5, 245 i cytowane tam prace.

2. Kimura Y., Nishimura A., Shimooka T., Taniguchi I.: *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1985, **6**, 247.
3. Rees W. S. Jr., Hesse W.: „Inorganic and Organometallic Polymers”, ACS Symposium Series 572 (red. Wisian-Neilson P., Allcock H. R., Wynne K. J.), tom II, ACS Press, Washington D. C. 1993, str. 165.
4. Kimura Y., Tanimoto S., Yamane H., Kitao T.: *Polyhedron* 1990, **9**, 371.
5. Chien J. C. W., Yang Y., Martinez J. R., Dong S., Telluri Y., Jakus K.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1991, **29**, 495.
6. Sclenker F.: *Farbe Lack* 1958, **64**, 174.
7. „Research on Inorganic Polymer Systems”. Quarterly Report No. 60USB7303-1, U.S. Borax Research Corporation 1960, str. 70.
8. McMahon C. N., Alemany L., Callender R. L., Bott S. G., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 1999, **11**, 3181.
9. Kimura Y., Furukawa M., Yamane H., Kitao T.: *Macromolecules* 1989, **22**, 79.
10. Apblett A. W., Landry C. C., Manson M. R., Barron A. R.: *Mat. Res. Symp. Proc.* 1992, **249**, 75.
11. Landry C. C., Papé N., Manson M. R., Apblett A. W., Barron A. R.: w [3], tom II, str. 149.
12. Landry C. C., Papé N., Manson M. R., Apblett A. W., Tyler A. N., MacInnes A. N., Barron A. R.: *J. Mat. Chem.* 1995, **5**, 331.
13. Mason M. R., Smith J. M., Bott S. G., Barron A. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4971.
14. Bethley C. E., Aitken C. L., Harlan C. J., Koide Y., Bott S. G., Barron A. R.: *Organometallics* 1997, **16**, 329.
15. Vogelson C. T., Barron A. R.: *J. Non-cryst. Solids* 2001, **290**, 216.
16. Callender R. L., Harlan C. J., Shapiro N. M., Jones C. D., Callahan D. L., Wiesner M. R., MacQueen D. B., Cook R., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 1997, **2**, 2418.
17. Kareiva A., Harlan C. J., MacQueen D. B., Cook R. L., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 1996, **8**, 2331.
18. Vogelson C. T., Koide Y., Alemany L. B., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 2000, **12**, 795.
19. *Pat. USA* 2 744 074 (1956).
20. *Pat. W. Brytanii* 806 113 (1958).
21. Mehrotra R. C., Rai A. K.: *Polyhedron* 1991, **10**, 1967.
22. Leger A. E., Hyde J. C., Sheffer H.: *Can. J. Chem.* 1958, **36**, 1584.

Otrzymano 30 IV 2002 r.