

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Polimeryzacja koordynacyjna alkenylosilsekwioksanów i ich kopolimeryzacja z olefinami lub styrenem

Paweł Groch¹⁾, Katarzyna Dziubek^{1),*)}, Krystyna Czaja¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.289

Streszczenie: Artykuł stanowi kontynuację przeglądu literatury dotyczącej koordynacyjnej polimeryzacji silsekwioksanów (POSS), zawierających zdolne do polimeryzacji wiązanie podwójne, oraz ich kopolimeryzacji głównie z olefinami, a także ze styrenem. Zastosowanie katalizatorów metalocenowych aktywowanych metyloaluminoksanem (MAO) zapewnia efektywną (ko)polimeryzację silsekwioksanów zarówno z olefinami, jak i styrenem. Wprowadzenie do materiału polimerowego komonomera POSS korzystnie wpływa na właściwości otrzymanych produktów, które cechują się większą odpornością termiczną oraz wytrzymałością mechaniczną niż ich odpowiedniki niezawierające POSS.

Słowa kluczowe: poliedryczne oligomeryczne silsekwioksany (POSS), katalizatory metalocenowe, (ko)polimeryzacja koordynacyjna, właściwości mechaniczne, właściwości termiczne.

Coordination polymerization of alkenylsilsequioxanes and their copolymerization with olefins or styrene

Abstract: The paper is a continuation of literature review on the coordination polymerization of silsesquioxanes (POSS) containing a polymerizable double bond and their copolymerization with alkenes and styrene. In both these cases, an efficient (co)polymerization can be achieved by using metallocene catalysts activated with methylalumoxane (MAO). The incorporation of POSS comonomer to the polymeric material positively affects the properties of the obtained products. They show improved heat resistance and higher mechanical strength than their non-modified counterparts.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), metallocene catalysts, coordination (co)polymerization, mechanical properties, thermal properties.

W porównaniu ze stosunkowo licznymi doniesieniami literaturowymi dotyczącymi otrzymywania hybrydowych materiałów polimerowych z udziałem silsekwioksanów (POSS) (omówionych w poprzedniej naszej pra-

cy**), liczba publikacji na temat koordynacyjnej polimeryzacji silsekwioksanów zawierających jeden podstawnik z podwójnym wiązaniem oraz ich kopolimeryzacji, głównie z olefinami i styrenem, jest niewielka. Celem pracy jest omówienie, dostępnych w literaturze, wyników badań polimeryzacji, a szczególnie kopolimeryzacji POSS z udziałem metaloorganicznych układów katalitycznych. Opublikowane dane wskazują, że w większości przypadków otrzymane kopolimery charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną oraz większą

¹⁾ Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów, ul. Oleska 48, 45-052 Opole.

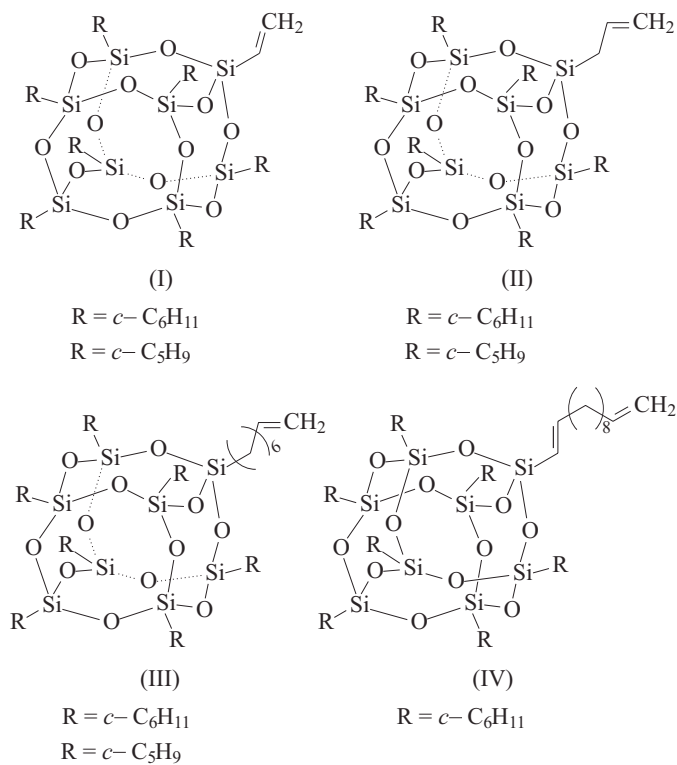
*) Autor do korespondencji; e-mail: katarzyna.dziubek@uni.opole.pl

**) *Polimery* 2015, 60, 219.

wytrzymałością mechaniczną niż ich odpowiedniki nie zawierające silseskwioksanów [1–8].

POLIMERYZACJA SILSESKWIOKSANÓW I ICH KOPOLIMERYZACJA Z OLEFINAMI

Pierwszą próbę polimeryzacji koordynacyjnej i kopolimeryzacji alkenylosilseskwioksanów z etylenem w obecności katalizatora Zieglera-Natta (TiCl_4), aktywowanego $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ przeprowadzono w 1999 r. [9]. W cha-



akterze monomerów POSS zastosowano związki o strukturze zilustrowanej wzorami (I)–(IV), zawierające w klatce krzemowo-tlenowej jeden podstawnik reaktywny, z końcową grupą winylową, i siedem grup niere-

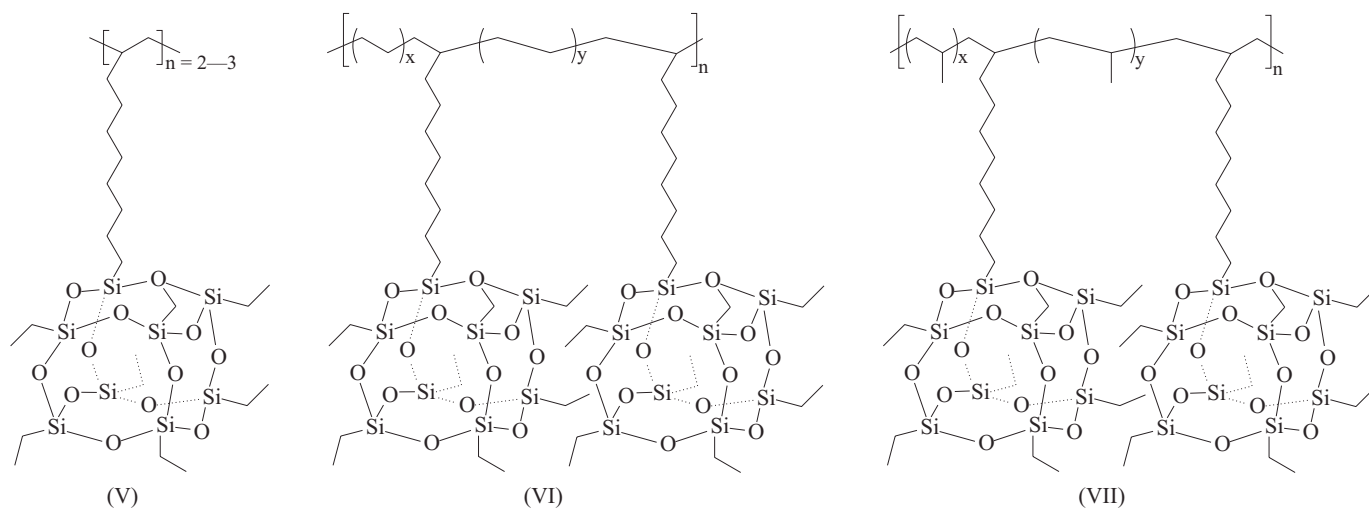
aktywnych. Zastosowany układ katalityczny okazał się nieaktywny w homopolimeryzacji oktasilseskwioksanów oraz w ich kopolimeryzacji z etylenem. Po wprowadzeniu do układu reakcyjnego heks-1-enu zaobserwowano wprowadzenie wzrost łańcucha poli(heks-1-enu), jednak nie zawierał on w swojej budowie POSS.

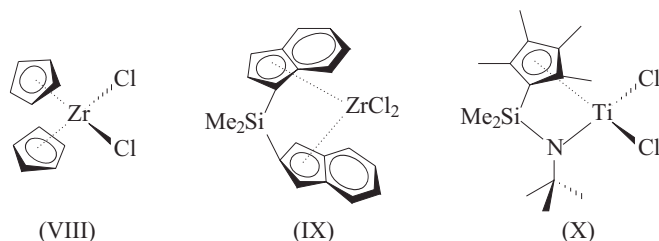
Wyniki te wskazują, że silseskwioksany nie dezaktywowały katalizatora oraz nie hamowały procesu polimeryzacji heks-1-enu. Z drugiej strony, prowadzone z powodzeniem reakcje hydrosililowania monomerów POSS przy udziale katalizatora platynowego, sugerowały, że jest możliwa koordynacja alkenylosilseskwioksanu do centrum katalitycznego charakteryzującego się mniejszą zawadą steryczną. Wyniki tych prac zapoczątkowały poszukiwania coraz aktywniejszych układów katalitycznych, umożliwiających kopolimeryzację POSS z monomerami alkenyłowymi. Szczególną uwagę zwrócono na katalizatory metalocenowe, które – dzięki możliwości różnicowania ich budowy – pozwalają na kontrolę reaktywności układu katalitycznego, efektywności wbudowania, nawet rozbudowanych, komonomerów, a także ich rozkładu w makrocząsteczkach oraz innych właściwości otrzymanych polimerów [10–12].

Pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące homopolimeryzacji silseskwioksanów oraz ich kopolimeryzacji z olefinami w obecności katalizatorów metalocenowych opublikowano już w 1997 r. (zespół Tsuchidy) [2]. W charakterze monomeru zastosowano otrzymany monoalkenyłowy POSS, a mianowicie 1-(dek-9-enylo)-3,5,7,9,11,13,15-heptaetylopentacyklo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksan {POSS-(Et)₇[(CH₂)₈CH=CH₂]}, który poddano homopolimeryzacji oraz kopolimeryzacji z etylenem i propylenem [wzory (V)–(VII)].

Polireakcję prowadzono z udziałem katalizatorów metalocenowych: Cp_2ZrCl_2 , $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2$ oraz $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{Me}_4\text{Cp})(t\text{-BuN})]\text{TiCl}_2$ [wzory (VIII)–(X)], a w charakterze aktywatora zastosowano metyloaluminoksan (MAO).

Wybrane wyniki tych badań zestawiono w tabeli 1. Należy podkreślić, że w efekcie przeprowadzonej wobec

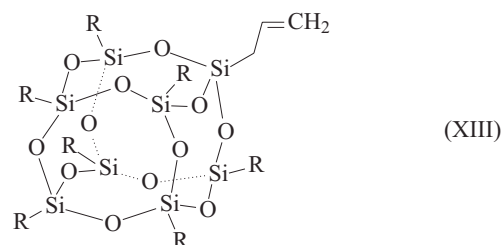
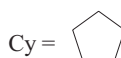
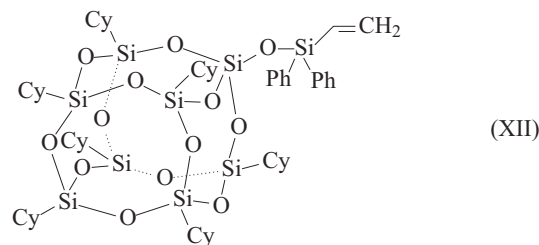
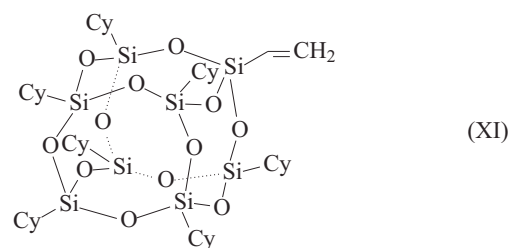




katalizatora cyrkonocenowego Cp_2ZrCl_2 [wzór (VIII)] homopolimeryzacji monoalkenylosilsekwioksanu, zawierającego reaktywną grupę winylową oddzieloną od klatki krzemowej dość długim łańcuchem alkilowym, otrzymano jedynie małowielkośćowe oligomery: dimery oraz trimery [tabela 1, poz. 1; wzór (V)].

W przypadku kopolimeryzacji $\text{POSS}-(\text{Et})_7[(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2]$ z etylenem i propylenem [(VI) i (VII)], w zależności od struktury katalizatora, uzyskany stopień jego wbudowania w łańcuch polimeru mieści się w zakresie 17,2–24,5 % mas. Większy stopień wbudowania komonomeru POSS (tabela 1, poz. 4) uzyskano przy użyciu katalizatora *ansa*-metaloocenowego (IX) niż w przypadku niemostrkowanego katalizatora $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (VIII).

Otrzymane kopolimery POSS z propylenem lub etylenem charakteryzowały się wagowo średnią masą molową (\bar{M}_w) wynoszącą, odpowiednio, $3,3 \cdot 10^3$ g/mol i $203-318 \cdot 10^3$ g/mol, natomiast rozkład mas molowych wynosił $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5-6,4$. Wydajność polimeryzacji zmniejszała się wraz z zawartością monomeru $\text{POSS}-(\text{Et})_7[(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2]$ w mieszaninie reakcyjnej, a największą aktywność zaobserwowano w przypadku, gdy w charakterze katalizatora stosowano $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2$ (IX) (tabela 1, poz. 5). Ponadto, w reakcji kopolimeryzacji $\text{POSS}-(\text{Et})_7[(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2]$ z propylenem (VIII) uzyskano znacznie mniejszą wydajność procesu oraz mniejszą, wagowo średnią masę molową kopolimeru, niż odpowiedniego produktu z udziałem etylenu [tabela 1, poz. 2; wzór (VI)]. W odniesieniu do kopolimerów o najwięk-



szym stopniu wbudowania POSS do łańcucha polimerowego określono liczbę oktasilsekwioksanów przypadających na makrocząsteczkę kopolimeru, wynoszącą średnio 4. Na podstawie wyznaczonej średniej liczby komonomerów $\text{POSS}-(\text{Et})_7[(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2]$, przypadających na łańcuch polimeru, autorzy wnioskowali o prawdopodobnej terminacji wzrostu makrocząsteczek z udziałem oktasilsekwioksanu.

Na podstawie przeprowadzonej analizy termicznej stwierdzono, że kopolimery POSS z etylenem i propylenem charakteryzują się większą stabilnością termiczną

T a b e l a 1. Homo- i kopolimeryzacja alkenyloktasilsekwioksanu $\{\text{POSS}-(\text{Et})_7[(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2]\}$ z etylenem oraz propylenem, w obecności katalizatorów metaloorganicznych aktywowanych MAO [2]

T a b l e 1. Homo- and copolymerization of alkenyl-octasilsequioxane $\{\text{POSS}-(\text{Et})_7[(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2]\}$ with ethylene and propylene over organometallic catalysts activated by MAO [2]

Lp.	Katalizator	Stężenie komonomeru POSS, mol/dm ³	Czas reakcji (<i>t_r</i>), h	Aktywność kg/mol _M · h	Zawartość POSS w polimerze		\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n
					% mol	% mas.		
1	Cp_2ZrCl_2	0,021	12,00	3,34	100,0	100,0	1500	—
2	Cp_2ZrCl_2	0,053 ^a	12,00	161,66	1,1	17,0	3300	1,5
3	Cp_2ZrCl_2	0,016	0,25	880,00	0,7	17,2	203 000	6,4
4	$\text{Me}_2\text{Si}[(\text{Me}_4\text{Cp})(N-t\text{-Bu})]\text{TiCl}_2$	0,016	2,00	1100,00	1,2	24,5	234 000	1,9
5	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2$	0,006	0,08	2000,00	0,9	19,6	318 000	3,3

Warunki procesu: $p_{\text{etylen}} = 0,08$ MPa, $p_{\text{propylen}} = 0,08$ MPa, rozpuszczalnik toluen 50 cm³, temperatura reakcji (*T_r*) = 25 °C, [M] = 100 μmol/dm³, Al/M = 1000 mol/mol.

Process conditions: $p_{\text{ethylene}} = 0,08$ MPa, $p_{\text{propylene}} = 0,08$ MPa, solvent toluene 50 cm³, temperature of reaction (*T_r*) = 25 °C, [M] = 100 μmol/dm³, Al/M = 1000 mol/mol.

T a b e l a 2. Kopolimeryzacja pochodnych POSS z etylenem (E) w obecności katalizatora – dichlorku [*rac*-etylenobis(indenylo)]cyrkonu(IV), aktywowanego MAO [3]

T a b l e 2. Copolymerization of POSS derivatives with ethylene (E) over dichloro[*rac*-ethylenebis(indenyl)]zirconium(IV) activated by MAO [3]

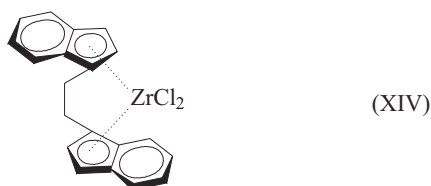
Lp.	Monomery	Stosunek molowy (E/POSS) mol/mol	Aktywność kg/mol _{Zr} · h	Zawartość POSS w polimerze		T_{top} , °C	T_{roz} , °C	$\bar{M}_w \cdot 10^3$ g/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n
				% mol	% mas.				
1	E	1	2315	0	0	132	463	103	2,8
2	E+	1/0,04	2537	0,04	1,3	132	473	173	3,5
3	POSS-(Cy) ₇ (CH=CH ₂)	1/0,32	154	0,32	9,6	122	480	136	3,2
4	E+	1/0,04	2825	0,06	2,4	133	473	223	3,7
5	POSS-(Cy) ₇ [OSi(Ph) ₂ (CH=CH ₂)]	1/0,32	186	0,47	16,0	125	486	130	2,5
6	E+	1/0,04	3190	0,08	2,4	132	479	314	3,7
7	POSS-(<i>i</i> -Bu) ₇ (CH ₂ CH=CH ₂)	1/0,32	357	0,62	16,0	124	480	132	3,5

Warunki procesu: p_{etylen} = 0,1 MPa, rozpuszczalnik toluen 20 cm³, T_r = 40 °C, [Zr] = 20 μmol/dm³, Al/Zr = 3000 mol/mol, czas reakcji (t_r) = 1 h (PE – 15 min).

w atmosferze powietrza niż homopolimery etylenu i propylenu. Według autorów, za większą stabilność termiczną kopolimerów zawierających POSS-(Et)₇[(CH₂)₈CH=CH₂] jest odpowiedzialna zarówno duża pojemność cieplna SiO₂ (powstającego podczas procesu rozkładu), jak i temperatura topnienia krzemionki, sięgająca 1600 °C.

W pracy [3] przedstawiono wyniki kopolimeryzacji etylenu z monoalkenylowymi silseskwioksanami, różniącymi się budową reaktywnego podstawnika alkenylowego w klatce krzemowo-tlenowej POSS oraz pozostałych podstawników niereaktywnych (grupy cyklopentanowe, POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) oraz POSS-(Cy)₇[OSi(Ph)₂CH=CH₂] lub *izo*-butylowe, POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂), wzory (XI)–(XIV)).

Kopolimery etylenu z przedstawionymi monomerami POSS otrzymano w obecności katalizatora metalocenowego – dichlorku [*rac*-etylenobis(indenylo)]cyrkonu(IV) [wzór (XIV)] – aktywowanego MAO.



Zaobserwowano spadek aktywności badanych układów wraz ze wzrostem ilości komonomeru POSS wprowadzonego do układu reakcyjnego. Wybrane wyniki polimeryzacji zebrano w tabeli 2.

Największą aktywność katalityczną uzyskano w kopolimeryzacji etylenu z komonomerem POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂) (tabela 2, poz. 6, 7), który wśród badanych związków POSS zawierał najdłuższy łańcuch węglowodorowy, zakończony reaktywnym wiązaniem podwójnym. Maksymalny stopień wbudowania silseskwioksanu wynosił 16 % mas. w odniesieniu do kopoli-

merów etylenu z komonomerem POSS-(Cy)₇[OSi(Ph)₂CH=CH₂] i POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂) oraz 9,6 % mas. w przypadku komonomeru POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) (tabela 2, poz. 3, 5, 7). Masa molowa otrzymanych kopolimerów, zawierająca się w przedziale $\bar{M}_w = 130–314 \cdot 10^3$ g/mol, była większa niż masa molowa homopolimeru etylenu ($\bar{M}_w = 103 \cdot 10^3$ g/mol) i zmniejszała się wraz z zawartością komonomeru POSS w produkcie (tabela 2, poz. 2–7). Temperatura rozkładu kopolimerów rosła wraz ze zwiększającym się udziałem POSS, o 5–23 °C ($T_{roz} = 473–486$ °C), w odniesieniu do temperatury rozkładu czystego PE ($T_{roz} = 463$ °C) i w niewielkim stopniu była zależna od budowy zastosowanego komonomeru POSS. Od udziału komonomeru POSS zależały także wartości temperatury topnienia (T_{top}) oraz gęstości uzyskiwanych produktów polireakcji; wartości te malały ze zmniejszaniem się stosunku molowego etylen/POSS, co – zgodnie z sugestią autorów – wynika z nieregularnego rozmieszczenia domen POSS oraz fragmentów węglowodorowych (PE) w kopolimerze. Wzrost zawartości oktasilseskwioksanów powodował również zmniejszenie entalpii topnienia (ΔH_f), co wskazuje na zmniejszenie się stopnia krystaliczności otrzymanych materiałów hybrydowych.

Silseskwioksany zawierające w swej strukturze siedem grup cyklopentylowych lub *izo*-butylowych, różniące się długością łańcucha węglowego z końcową grupą winylową [POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) oraz POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂), wzory (XI), (XII)], wykorzystano także w kopolimeryzacji z propylenem, prowadzonej w obecności katalizatora – dichlorku [*rac*-etylenobis(indenylo)]cyrkonu(IV) [wzór (XIV)], aktywowanego MAO [8]. Wybrane wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 3. Wraz ze wzrostem ilości POSS wprowadzonego do układu reakcyjnego, stwierdzono zmniejszenie się wydajności polireakcji, będące skutkiem zawady sterycznej związanej z obecnością silnie rozbudowanych komonomerów POSS. Stopień wbudowania POSS w łańcuch

T a b e l a 3. Kopolimeryzacja pochodnych POSS [POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) oraz POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂)] z propylenem (P) wobec katalizatora — dichlorku [*rac*-etylenobis(indenyl)]cyrkonu(IV), aktywowanego MAO [8]

T a b l e 3. Copolymerization of POSS derivatives [POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) and POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂)] with propylene (P) over dichloro[*rac*-ethylenebis(indenyl)]zirconium(IV) activated by MAO [8]

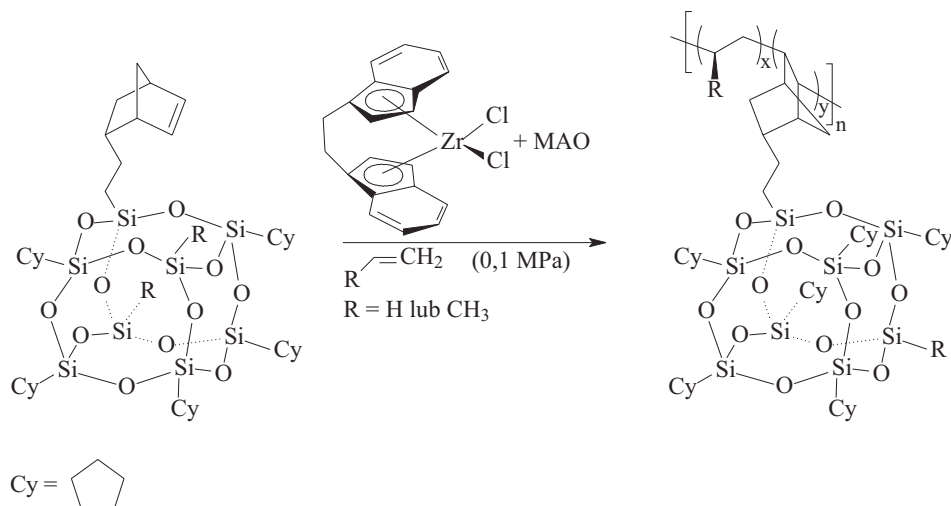
Lp.	Monomery	Stosunek molowy (E/POSS) mol/mol	Aktywność kg/mol Zr · h	Zawartość POSS w polimerze		T_{topr} °C	T_{roz} °C	$\bar{M}_w \cdot 10^3$ g/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n
				% mol	% mas.				
1	P	1	2043	0	0	137	407	31	2,2
2	P+	1/0,01	128	0,29	6	134	434	32	2,0
3		1/0,02	85	0,60	12	131	429	25	2,4
4	POSS-(Cy) ₇ (CH=CH ₂)	1/0,04	35	1,12	20	128	436	18	1,7
5		1/0,08	16	2,33	35	119	447	16	1,8
9	P+	1/0,01	138	0,36	7	133	413	31	1,9
10		1/0,02	112	0,68	12	133	422	30	1,9
11	POSS-(<i>i</i> -Bu) ₇ (CH ₂ CH=CH ₂)	1/0,04	90	1,58	25	129	416	30	2,3
12		1/0,08	71	2,62	35	123	420	29	2,0

Warunki procesu: $p_{propylenu} = 0,1$ MPa, rozpuszczalnik toluen 20 cm³, $T_r = 40$ °C, [Zr] = 100 μmol/dm³, Al/Zr = 3000 mol/mol, $t_r = 4$ h (PP — 1 h).

polimerowy zależał od budowy klatki krzemowo-tlenowej zastosowanego silseskwioxanu. W przypadku komonomeru silseskwioxanowego POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂) uzyskano wyższy stopień wbudowania niż w przypadku POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) (tabela 3, poz. 9–12), co — według autorów — było spowodowane dłuższym łańcuchem węglowym w strukturze POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂), łączącym klatkę krzemoorganiczną z terminalnym wiązaniem podwójnym, umożliwiającym łatwiejszą insercję kolejnych cząsteczek alkenylo-POSS do centrum aktywnego.

Efekt steryczny związany z budową klatki POSS miał również istotny wpływ na masę molową otrzymanych kopolimerów, która zmniejszała się ze wzrostem stopnia wbudowania POSS w łańcuch polimeru. W przedziale 1/0,01–1/0,08 stosunku molowego propylen/POSS, wartość masy molowej zmniejszała się z $32 \cdot 10^3$ g/mol do $16 \cdot 10^3$ g/mol oraz z $31 \cdot 10^3$ g/mol do $29 \cdot 10^3$ g/mol kopo-

limerów z, odpowiednio, POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) oraz POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂) (tabela 3, poz. 2–5). Również wartości temperatury zarówno topnienia, jak i zeszklenia, otrzymanych kopolimerów zmniejszały się ze wzrostem ilości silseskwioxanu wprowadzonego do łańcucha polimeru, co najprawdopodobniej wynikało ze zmniejszenia zdolności upakowania makrocząsteczek kopolimeru, w porównaniu ze zdolnością upakowania czystego polipropylenu. Zwiększeniu zawartości POSS w łańcuchu polimerowym towarzyszył natomiast wzrost stabilności termicznej takich kopolimerów. Obecność komonomeru POSS w zmodyfikowanym materiale polimerowym wpływała na podwyższenie temperatury rozkładu (od 6 °C do 40 °C), w porównaniu z T_{roz} czystego polipropylenu, co, jak sugerują autorzy, jest wynikiem zjawiska sieciowania występującego pomiędzy łańcuchami polipropylenowymi a tlenowo-krzemowym rdzeniem POSS. Przeprowadzone badania morfologiczne otrzy-



Schemat A

T a b e l a 4. Kopolimeryzacja POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) z etylenem i propylenem w obecności katalizatora – dichlorku [*rac*-etylenobis(indenylo)]cyrkonu(IV), aktywowanego MAO [4]

T a b l e 4. Copolymerization of POSS derivative, POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) with ethylene and propylene over dichloro[*rac*-ethylenebis(indenyl)]zirconium(IV) activated by MAO [4]

Lp.	Stężenie POSS mol/dm ³	Aktywność kg/mol Zr · h	Zawartość POSS w polimerze		T _{top} , °C	T _{roz} , °C	$\bar{M}_w \cdot 10^3$ g/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n
			% mol	% mas.				
kopolimeryzacja POSS-(Cy) ₇ (CH ₂ CH ₂ Nor) z etylenem ^a								
1	0	3440 ^b	0	0	136	283	328	1,26
2	0,025	925	0,64	19	126	373	315	1,43
3	0,050	465	1,0	27	125	397	315	1,67
4	0,075	330	1,6	37	116	387	516	1,73
5	0,100	510	3,4	56	—	388	446	2,07
kopolimeryzacja POSS-(Cy) ₇ (CH ₂ CH ₂ Nor) z propylenem ^c								
6	0	1100 ^d	0	0	140	257	24,9	1,54
7	0,025	290	1,0	20	134	256	15,7	1,44
8	0,0375	210	5,4	58	130	259	13,3	1,54
9	0,0500	78	10,4	73	119	309	11,0	1,42

^a) Warunki procesu: $p_{\text{etylen}} = 0,1$ MPa, rozpuszczalnik toluen 20 cm³, $T_r = 20$ °C, [Zr] = 100 μmol/dm³ (0,84 mg), 1,2 mmol MAO, $t_r = 1$ h.

^b) $p_{\text{etylen}} = 0,1$ MPa, rozpuszczalnik toluen 20 cm³, $T_r = 20$ °C [Zr] = 50 μmol/dm³ (0,42 mg), 0,6 mmol MAO, $t_r = 15$ min.

^c) $p_{\text{propylen}} = 0,1$ MPa, rozpuszczalnik toluen 20 cm³, $T_r = 20$ °C, [Zr] = 200 μmol/dm³ (1,67 mg), 2,4 mmol MAO, $t_r = 2$ h.

^d) $p_{\text{propylen}} = 0,1$ MPa, rozpuszczalnik toluen 20 cm³, $T_r = 20$ °C, [Zr] = 100 μmol/dm³ (0,84 mg), 1,2 mmol MAO, $t_r = 1$ h.

many kopolimerów o zawartości 0,60 % mol oraz 0,69 % mol, odpowiednio, POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) i POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂), wykazały ponadto występowanie sferycznych aglomeratów składających się z silseskwioksanów: POSS-(Cy)₇(CH=CH₂) o wymiarach 100 nm i POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH=CH₂) o wymiarach 10–20 nm.

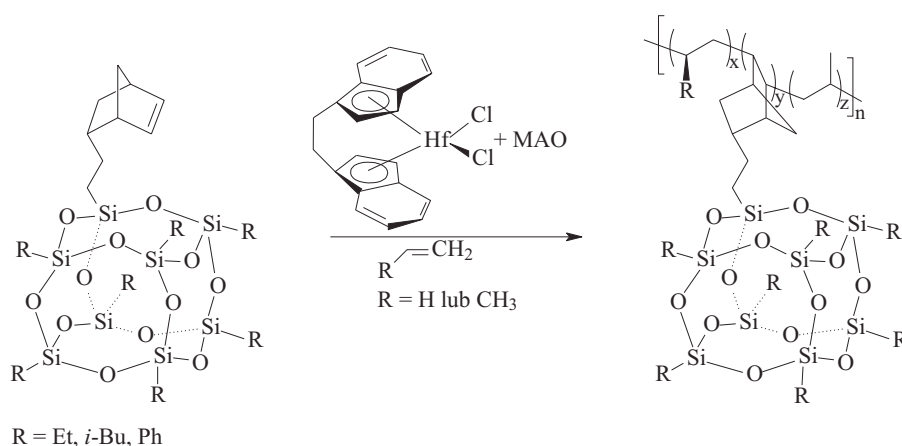
Kolejne interesujące przykłady syntez materiałów hybrydowych zawiera publikacja zespołu Zhenga z 2001 r. [4]. W obecności takiego samego katalizatora – dichlorku [*rac*-etylenobis(indenylo)]cyrkonu(IV), aktywowanego MAO – otrzymano hybrydowe kopolimery etylenu i propylenu z monowinylołą norbornenylo pochodną silseskwioksanu, zawierającą niereaktywne grupy cyklopentanowe, POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) (schemat A). Jest to jeden z pierwszych przykładów otrzymania izotaktycznego polipropylenu zawierającego POSS, z zastosowaniem symetrycznego katalizatora C₂-ansa-metallocenowego.

Wybrane wyniki oraz warunki przeprowadzonych procesów kopolimeryzacji etylenu i propylenu z POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) zebrano w tabeli 4.

Stopień wbudowania struktury klatkowej do łańcucha polimeru sięgał nawet 56 % mas. w przypadku kopolimeru etylenu z POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) oraz 73 % mas. – odpowiedniego kopolimeru z propylenem (tabela 4, poz. 5, 9). Kopolimery etylenu z POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) charakteryzowały się masą molową z przedziału $\bar{M}_w = 315–516 \cdot 10^3$ g/mol, natomiast dyspersja mas molowych \bar{M}_w/\bar{M}_n wynosiła 1,4–2,1. W przypadku kopolimerów propylenu z POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) $\bar{M}_w = 11,0–28,8 \cdot 10^3$ g/mol, natomiast $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,4–2,0$. Aktywność prowa-

dzonych procesów kopolimeryzacji zarówno etylenu, jak i propylenu z POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia tego komonomera w środowisku reakcji. Znacznie mniejsze aktywności zaobserwowano jednak w odniesieniu do kopolimeryzacji propylenu z zastosowanym oktasilseskwioksanem. Wprowadzenie POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) do struktury polimeru skutkowało podwyższeniem temperatury rozkładu otrzymanych produktów, a także zwiększeniem ich odporności termicznej zarówno w atmosferze powietrza, jak i azotu, w porównaniu z odpowiednimi wartościami homopolimerów etylenu i propylenu. Na podstawie przeprowadzonych analiz określono także wytrzymałość mechaniczną materiału hybrydowego otrzymanego w wyniku kopolimeryzacji etylenu z POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor), z udziałem 19 % mas. silseskwioksanu. Materiał hybrydowy charakteryzował się modułem sprężystości o wartościach zbliżonych do modułu sprężystości czystego polietylenu, w temperaturze z zakresu od -50 °C do 50 °C, co wskazywało, że mimo wprowadzenia POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) do makrocząsteczek zachowały one właściwości mechaniczne. Zaobserwowano natomiast szerszy niż w przypadku czystego PE zakres temperatury (powyżej 175 °C), w którym kopolimer etylenu z POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) pozostawał elastyczny. Autorzy uważają, że poprawa właściwości mechanicznych otrzymanych przez nich polimerów hybrydowych jest wynikiem tworzenia się w matrycy polimerowej sieci krystalicznych domen POSS, spełniających rolę fizycznych czynników sieciujących.

Na podstawie badań rentgenostrukturalnych stwierdzono, że w hybrydowym kopolimerze etylenu i mononorborenolowej pochodnej POSS z niereaktywnymi



Schemat B

pozostałymi cyklopentylowymi grupami — POSS-(Cy)₇(CH₂CH₂Nor) (por. schemat A) — jest możliwa samoorganizacja dwufazowej struktury krystalicznej. Formowanie aglomeratów zarówno krystalicznej części węglowodorowej (PE), jak i silseskwioxanowej może zachodzić podczas krystalizacji ze stopu, a warunki krystalizacji wpływają na morfologię otrzymanych kopolimerów oraz na temperaturę ich rozkładu [13].

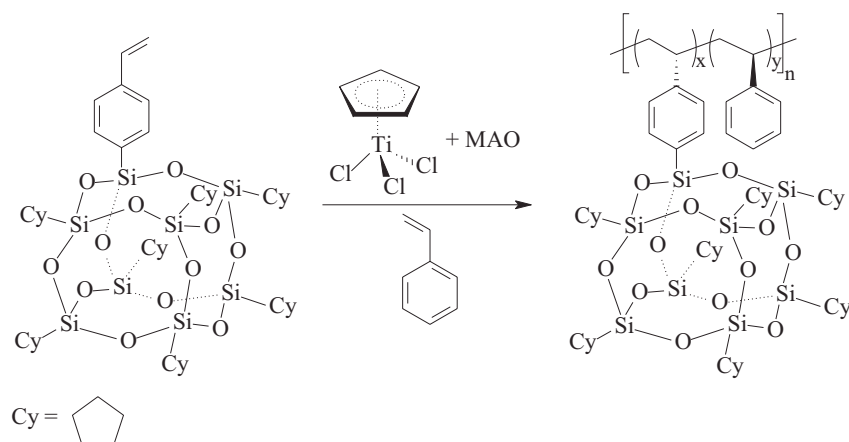
Badania morfologiczne otrzymanych kopolimerów o 50 % mas. zawartości POSS ujawniły występowanie cylindrycznych struktur złożonych z silseskwioxanów. Stwierdzono, że w kopolimerze z udziałem POSS z podstawnikami cyklopentylowymi znajdują się cylindryczne struktury o średnicy 6 nm i długości 36 nm. Natomiast drugi kopolimer POSS (z grupami cykloheksylowymi) zawierał cylindry o wymiarach 12/62 nm. Ponadto, na podstawie badań metodą rozpraszania promieni rentgenowskich stwierdzono, że w kopolimerze tworzącym mniejsze cylindryczne struktury, udział fazy krystalicznej jest większy niż amorficznej [13].

Przedmiotem badań był także wpływ wprowadzenia POSS do kauczuku etylenowo-propylenowego na drodze terpolimeryzacji etyleny i propyleny na właściwości otrzymanych materiałów polimerowych [1]. W charakterze monomeru silseskwioxanowego zastosowano POSS z reaktywną grupą norbornenyliową, którego budowę modyfikowano w wyniku wprowadzenia różnorodnych grup niereaktywnych, a mianowicie etylowej [POSS-(Et)₇(CH₂CH₂Nor)], *izo*-butylowej [POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH₂Nor)] lub fenylowej [POSS-(Ph)₇(CH₂CH₂Nor)]. Bezładny terpolimer otrzymano w obecności katalizatora metalocenowego — dichlorku [*rac*-etylenobis(indenylo)]hafnu(IV), aktywowanego MAO (schemat B).

Stwierdzono, że budowa silseskwioxanu, w tym rodzaj podstawników przy klatce krzemowo-tlenowej, miała wpływ na stopień wbudowania POSS w łańcuch polimerowy oraz właściwości otrzymywanych terpolimerów. W przypadku zastosowania silseskwioxanów POSS-(Et)₇(CH₂CH₂Nor) i POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH₂Nor) uzyskany największy stopień wbudowania w łańcuch

polimeru wynosił 30 % mas., przy stosunku molowym etylen/propylen 50/50. W przypadku wprowadzenia POSS-(Ph)₇(CH₂CH₂Nor) stopień jego wbudowania do łańcucha polimerowego sięgał nawet 36 % mas. Wagowo średnia masa molowa (\bar{M}_w) otrzymanych kopolimerów mieściła się w przedziale 19,5–113,0 · 10³ g/mol, a rozkład mas molowych — w stosunkowo wąskim zakresie 1,4–4,7. Dodatkowo stwierdzono, że terpolimery etyleny, propyleny i POSS, zawierające komonomer POSS-(Ph)₇(CH₂CH₂Nor), charakteryzowały się większą masą molową niż terpolimery otrzymane z udziałem POSS-(Et)₇(CH₂CH₂Nor) oraz POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH₂Nor).

Spośród wszystkich otrzymanych terpolimerów, te z udziałem POSS-(Ph)₇(CH₂CH₂Nor) miały największe domeny krystaliczne POSS (wyznaczone metodą rozpraszania promieni rentgenowskich), a ich wymiary mieściły się w zakresie 5,3–7,8 nm, co zdaniem autorów bezpośrednio wiązało się z największym stopniem aglomeracji POSS w matrycy polimerowej. Natomiast najlepszy rozkład POSS w produkcie oraz najmniejsze krystality domen POSS cechowały kopolimery zawierające POSS-(Et)₇(CH₂CH₂Nor). Z kolei badania termograviometryczne w atmosferze powietrza wykazały zwiększenie stabilności termicznej otrzymanych terpolimerów, w porównaniu ze stabilnością termiczną kopolimeru etyleny z propylenem. Wpływ na stabilność termiczną badanych terpolimerów miała ilość wbudowanego do łańcucha polimerowego komonomera POSS oraz rodzaj grup niereaktywnych w klatce POSS. Okazało się, że — przy ok. 20 % mas. POSS włączonego do łańcucha polimerowego — temperatura rozkładu terpolimerów, w zależności od rodzaju silseskwioxanu, różnicowała się w szeregu: etylen-propylen-POSS-(Et)₇(CH₂CH₂Nor) (277 °C) < etylen-propylen-POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH₂Nor) (306 °C) < etylen-propylen-POSS-(Ph)₇(CH₂CH₂Nor) (327 °C), a przy 30 % mas. zawartości POSS w terpolimerze — w kolejności: etylen-propylen-POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH₂Nor) (183 °C) < etylen-propylen-POSS-(Et)₇(CH₂CH₂Nor) (250 °C) < etylen-propylen-POSS-(Ph)₇(CH₂CH₂Nor) (281 °C). Największą stabilność termiczną ze wszystkich otrzymanych kopolime-



Schemat C

ów osiągnął elastomer etylenowo-propylenowy o niewielkiej (16 % mas.) zawartości silseskwioksanu POSS-(*i*-Bu)₇(CH₂CH₂Nor) ($T_{roz} = 329$ °C), w porównaniu ze stabilnością termiczną kopolimeru etylenu z propylenem ($T_{roz} = 243$ °C) oraz pozostałych kopolimerów etylen-propylen-POSS. Przeprowadzono również badania wytrzymałości na rozciąganie elastomeru etylen-propylen-POSS-(Ph)₇(CH₂CH₂Nor), które wykazały znaczny wzrost wydłużenia przy zerwaniu (278–553 %), w porównaniu z wydłużeniem przy zerwaniu kopolimeru etylenu z propylenem (170 %). Największą wartość wydłużenia przy zerwaniu, wynoszącą 723 %, wykazywał kopolimer z udziałem 21 % mas. POSS-(Ph)₇(CH₂CH₂Nor).

KOORDYNACYJNA KOPOLIMERYZACJA SILSESKWIOKSANU ZE STYRENEM

Badano także kopolimeryzację styrenu (S) ze styrylową pochodną silseskwioksanu [1-(4-winylofenilo)-3,5,7,9,11,13,15-heptacyklopentylopentacyklo(9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13})oktasiloksanem], POSS-(Cy)₇Styr (schemat C), w obecności katalizatora CpTiCl₃, aktywowanego MAO [5]. Wybrane wyniki oraz warunki prowadzonych procesów kopolimeryzacji zebrano w tabeli 5.

Warto zaznaczyć, że jest to pierwszy przykład otrzymywania bezładnego kopolimeru styrenu o strukturze syndiotaktycznej z wbudowanym silseskwioksanem, o udziale POSS od 3,3 do 24 % mas. Wydajność procesu kopolimeryzacji styrenu z POSS-(Cy)₇Styr, podobnie jak

we wcześniej omawianych przykładach, zmniejszała się wraz ze zwiększeniem ilości POSS wprowadzanego do układu reakcyjnego. Otrzymane kopolimery charakteryzowały się stosunkowo małymi, wagowo średnimi masami molowymi $\bar{M}_w = 18–37 \cdot 10^3$ g/mol i ich wąskim rozkładem ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5–1,6$). Temperatura rozkładu kopolimerów styrenu z POSS-(Cy)₇Styr była wyższa niż homopolimeru PS, ale zmniejszała się wraz ze zmniejszaniem molowego stosunku styren/POSS-(Cy)₇Styr. Kopolimer o najmniejszej zawartości POSS-(Cy)₇Styr (3,3 % mas.) wykazywał wyższą temperaturę rozkładu (o 11 °C odpowiadającą 5-proc. ubytkowi masy próbki (tabela 5, poz. 1), niż PS o podobnej masie molowej. Zawartość komonomeru POSS-(Cy)₇Styr miała wpływ także na temperaturę topnienia oraz gęstość uzyskiwanych produktów polireakcji, których wartości malały ze zmniejszeniem stosunku styren/POSS-(Cy)₇Styr, co było wynikiem nieregularnego rozmieszczenia domen POSS oraz PS w kopolimerze. Zaobserwowano również wzrost temperatury zeszklenia (T_g) wraz z ilością POSS wbudowanego do łańcucha polimerowego. Wzrost udziału oktasilseskwioksanów powodował także zmniejszenie się entalpii topnienia (ΔH_f), sugerujące obniżenie stopnia krystaliczności otrzymanych materiałów hybrydowych.

PODSUMOWANIE

W ciągu ostatnich lat znacznie wzrosło zainteresowanie materiałami hybrydowymi, wykazującymi szereg interesujących i pożądaných właściwości. Do takich mate-

T a b e l a 5. Kopolimeryzacja POSS-(Cy)₇Styr ze styrenem (S) w obecności katalizatora CpTiCl₃ aktywowanego MAO [5]

T a b l e 5. Copolymerization of POSS-(Cy)₇Styr with styrene (S) over CpTiCl₃ catalyst activated by MAO [5]

Lp.	Molowy stosunek S/POSS	Aktywność kg/mol z _r · h	Zawartość POSS w polimerze		T_{topr} °C	T_{roz} °C	$\bar{M}_w \cdot 10^3$ g/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n
			% mol	% mas.				
1	1	446	0	0	259	387	33	1,76
2	1/0,01	157 ^a	3,3	0,36	255	398	37	1,45
3	1/0,1	15,7 ^b	24	3,2	---	387	32	1,58

Warunki procesu: rozpuszczalnik toluen 20 cm³, $T_r = 50$ °C, [Ti] = 10 μmol/dm³, Al/Ti = 800 mol/mol, $t_r = 1^a$ lub 3^b h (PS — 30 min).

riałów zalicza się także polimerowe układy otrzymane z udziałem silseskwioksanów. Spośród wielu opublikowanych prac na temat metod syntezy polimerowych materiałów hybrydowych z udziałem POSS (omówionych w poprzedniej naszej pracy), zaledwie kilka dotyczy wykorzystania polimeryzacji koordynacyjnej z udziałem katalizatorów metaloorganicznych. W zdecydowanej większości opisywanych metod w charakterze katalizatorów używano układów metalocenowych, opartych głównie na mostkowanych *ansa*-metalocenach, aktywowanych metyloaluminoksanem. W charakterze (ko)monomeru stosowano silseskwioksany różniące się budową zarówno grupy reaktywnej, jak i grup niereaktywnych. Unieumożliwia to uogólnianie wniosków dotyczących wpływu struktury i stężenia w środowisku reakcji komonomeru silseskwioksanowego na stopień jego wbudowania w łańcuch polimeru oraz właściwości otrzymywanego materiału hybrydowego.

Z nielicznych publikacji na temat koordynacyjnej kopolimeryzacji olefin z POSS (z jedną grupą reaktywną, zawierającą zdolne do polimeryzacji wiązanie podwójne) wynika, że uzyskane w ten sposób produkty są bardziej odporne termicznie oraz wytrzymalsze mechanicznie niż ich odpowiedniki niezawierające silseskwioksanów. Na obecnym etapie badań nie jest jednak możliwe planowanie syntezy tego typu polimerów hybrydowych o założonych architekturze oraz właściwościach.

Priorytetowym zadaniem staje się więc rozwój badań nad polimeryzacją POSS, o różnej pod względem rodzaju i liczby podstawników strukturze, w tym także tych z końcową, reaktywną grupą zawierającą wiązanie nienasycone, a przede wszystkim ich kopolimeryzacją z innymi związkami winylowymi — głównie olefinami — z zastosowaniem metaloorganicznych układów katalitycznych. Ważne przy tym jest także opracowanie efektywnych metod polimeryzacji, a szczególnie kopolimeryzacji POSS z innymi monomerami, w tym przede wszystkim znalezienie nowych aktywnych i selektywnych katalizatorów metaloorganicznych takich syntez.

Paweł Groch jest doktorantem Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego oraz stypendystą projektu finansowanego przez Europejski Fundusz Społeczny „Uniwersytecki Program

Stypendialny 2013–2014”, „Stypendia doktoranckie inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego”; realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.

Pracę opracowano w ramach projektu i częściowo sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/B/ST5/03042.

LITERATURA

- [1] Seurer B., Coughlin E.B.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, 1198. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200800065>
- [2] Tsuchida A., Bolln C., Sernetz F.G. i in.: *Macromolecules* **1997**, 30, 2818. <http://dx.doi.org/10.1021/ma960846g>
- [3] Zhang H.-X., Jung M.-S., Shin Y.-J. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 111, 2697. <http://dx.doi.org/10.1002/app.29284>
- [4] Zheng L., Farris R.J., Coughlin E.B.: *Macromolecules* **2001**, 34, 8034. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0110094>
- [5] Zheng L., Kasi R.M., Farris R.J. i in.: *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry* **2002**, 40, 885. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.10175>
- [6] Lichtenhan J.D., Otonari Y.A., Carr M.J.: *Macromolecules* **1995**, 28, 8435. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00128a067>
- [7] Haddad T.S., Lichtenhan J.D.: *Macromolecules* **1996**, 29, 7302. <http://dx.doi.org/10.1021/ma960609d>
- [8] Zhang H.-X., Shin Y.-J., Yoon K.-B., Lee D.-H.: *European Polymer Journal* **2009**, 45, 40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.09.029>
- [9] Shockey E.G., Bolf A.G., Jones P.F. i in.: *Applied Organometallic Chemistry* **1999**, 13, 311. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199904\)13:4<311::AID-AOC847>3.0.CO;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199904)13:4<311::AID-AOC847>3.0.CO;2-1)
- [10] Kaminsky W.: *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry* **2004**, 42, 3911. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.20292>
- [11] Gibson V.C., Spitzmesser S.K.: *Chemical Reviews* **2003**, 103, 283. <http://dx.doi.org/10.1021/cr980461r>
- [12] Brintzinger H.H., Fischer D., Mülhaupt R. i in.: *Angewandte Chemie International Edition (English)* **1995**, 34, 1143. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.199511431>
- [13] Waddon A.J., Zheng L., Farris R.J., Coughlin E.B.: *Nano Letters* **2002**, 2, 1149. <http://dx.doi.org/10.1021/nl020208d>

Otrzymano 6 VI 2014 r.