

Mariusz Szotyga

**Żywice siloksanowo-silseskwioksanowe w roli
komponentów materiałów hybrydowych - synteza,
charakterystyka i zastosowanie.**

Promotor: prof. dr hab. Bogdan Marciniak

Promotor pomocniczy: dr inż. Michał Dutkiewicz

Praca przedłożona Radzie Naukowej

Wydziału Chemii

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych



Poznań, 2018

Promotorowi Panu Profesorowi **Bogdanowi Marcińcowi**
pragnę złożyć serdeczne podziękowania za pomoc,
cierpliwość oraz cenne rady w trakcie realizacji pracy doktorskiej

Serdeczne podziękowania składam również
dr inż. **Michałowi Dutkiewiczowi**
za wieloletnią współpracę, pomoc i cenne rady
oraz wszystkim innym osobom z **Zespołu Chemii Metaloorganicznej** za ich życzliwość.

Pracę doktorską chciałbym zadedykować mojej cudownej **Agnieszce**,
z którą każdy dzień jest wspaniałym doświadczeniem
oraz najbliższej **Rodzinie**
za bezgraniczne wsparcie i wiarę. Kocham Was.

Spis treści

Wprowadzenie	10
1. Część literaturowa	11
1.1. Charakterystyka silseskwioksanów	11
1.1.1. Struktura	12
1.1.1.1. Silseskwioksany o strukturze klatkowej	13
1.1.1.2. Silseskwioksany o strukturze drabinkowej	14
1.1.1.3. Silseskwioksany o strukturze niecałkowicie zamkniętej klatki	15
1.1.1.4. Silseskwioksany o nieuporządkowanej strukturze sieci	16
1.1.2. Metody syntezy	16
1.1.2.1. Metody syntezy silseskwioksanów o strukturze klatkowej	17
1.1.2.1.1. Kondensacja hydrolityczna	17
1.1.2.1.2. Domykanie naroża lub ściany	18
1.1.2.2. Metody syntezy silseskwioksanów o strukturze drabinkowej	19
1.1.2.3. Metody syntezy silseskwioksanów o strukturze niecałkowicie zamkniętej klatki	21
1.1.2.4. Metody syntezy silseskwioksanów o nieuporządkowanej strukturze sieci	22
1.2. Rodzaje żywic na bazie silseskwioksanów	22
1.3. Metody funkcjonalizacji związków krzemoorganicznych	33
1.3.1. Hydrosililowanie	34
1.3.2. Substytucja nukleofilowa	37
1.3.3. Metateza krzyżowa	38
1.3.4. Sililujące sprzęganie	41
1.3.5. Reakcja Piersa-Rubinsztajna	43
1.4. Kierunki zastosowań silseskwioksanów	46
2. Cel pracy	54
3. Część doświadczalna	56
3.1. Stosowane odczynniki chemiczne	56
3.1.1. Związki krzemoorganiczne	56
3.1.2. Związki organiczne	56
3.1.3. Inne związki	57
3.2. Techniki analityczne stosowane podczas badań	58
3.2.1. Spektroskopia FT-IR	58
3.2.2. Spektroskopia NMR	58
3.2.3. Spektroskopia XRD	58

3.2.4. Analiza termograwimetryczna TGA.....	58
3.2.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC.....	59
3.2.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM oraz mikroanaliza pierwiastkowa.....	59
3.2.7. Charakterystyka teksturalna.....	59
3.3. Metodyka prowadzenia prac badawczych.....	60
3.3.1. Polikondensacja hydrolityczna.....	60
3.3.2. Hydrosililowanie.....	60
3.3.3. Otrzymywanie kompozytów poliuretanowych.....	61
3.3.4. Otrzymywanie kompozytów na bazie żywicy epoksydowej EPIDIAN 6.....	61
3.3.5. Otrzymywanie kompozytów na bazie metakrylanów.....	61
3.3.6. Procedura otrzymywania kompozytów na bazie poliolefin.....	62
3.4. Synteza silseskwioxanów.....	62
4. Wyniki badań i ich omówienie.....	67
4.1. Synteza żywic silseskwioxanowych.....	67
4.1.1. Synteza żywic siloksanowo-silseskwioxanowych z wiązaniami Si-H (SiHQ-2, SiHQ-4, SiHQ-8).....	68
4.1.2. Synteza żywicy siloksanowo-silseskwioxanowej z mostkami kopolisiloksanowymi ($\frac{1}{2}$ -SiHQ).....	69
4.1.3. Synteza żywicy siloksanowo-silseskwioxanowej z grupami winylowymi (SiViQ).....	70
4.1.4. Synteza żywicy silseskwioxanowej o nieuporządkowanej strukturze (SiHT)	71
4.2. Charakterystyka żywic silseskwioxanowych.....	73
4.2.1. Analiza NMR.....	73
4.2.2. Analiza FT-IR.....	77
4.2.3. Analiza SEM.....	80
4.2.4. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej.....	83
4.2.5. Analiza teksturalna.....	85
4.2.6. Analiza termograwimetryczna.....	88
4.3. Funkcjonalizacja żywic na drodze reakcji hydrosililowania.....	91
4.3.1. Optymalizacja warunków procesu funkcjonalizacji żywic z wykorzystaniem procesu hydrosililowania alkoholu alilowego.....	91
4.3.2. Przykłady funkcjonalizacji żywic innymi olefinami.....	96
4.3.3. Hydrosililowanie olefin za pomocą żywic SiHT.....	103
4.3.3.1. Hydrosililowanie 1-oktenu żywicami SiHT.....	103
4.3.3.2. Hydrosililowanie olefin żywicą SiHT-3.....	106
4.4. Przykłady zastosowań żywic SiHQ oraz SiHT jako napełniaczy w kompozytach polimerowych.....	110
4.4.1. Kompozyty poliuretanowe.....	110
4.4.1.1. Synteza kompozytów poliuretanowych.....	111

4.4.1.2. Badania morfologii kompozytów PU.....	113
4.4.1.3. Badania stabilności termicznej kompozytów PU.....	117
4.4.1.4. Analiza DSC kompozytów PU.	122
4.4.2. Kompozyty na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6).....	126
4.4.2.1. Synteza kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzanych 4,4'-diaminodifenylometanem (E6/DA)	126
4.4.2.2. Analiza termograwimetryczna kompozytów E6/DA.....	127
4.4.2.3. Kompozyty na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzane bezwodnikiem maleinowym (MA)....	133
4.4.2.4. Analiza termograwimetryczna kompozytów E6/MA.....	134
4.4.2.5. Kompozyty na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzane komercyjnym utwardzaczem Z1	139
4.4.2.6. Analiza termograwimetryczna kompozytów E6/Z1.....	140
4.4.3. Kompozyty na bazie polimetakrylanu metylu.....	144
4.4.3.1. Synteza kompozytów polimetakrylanu metylu.....	144
4.4.3.2. Analiza termograwimetryczna kompozytów na bazie PMMA.....	145
4.4.3.3. Analiza DSC kompozytów na bazie polimetakrylanu metylu.....	148
4.4.4. Kompozyty na bazie poliolefin.....	150
4.4.4.1. Otrzymywanie kompozytów na bazie poliolefin.....	150
4.4.4.2. Analiza mikroskopowa kompozytów poliolefinowych.....	151
4.4.4.3. Analiza termograwimetryczna kompozytów poliolefinowych.....	153
5. Podsumowanie wyników i wnioski.....	160
6. Literatura	163
7. Spis publikacji, patentów, zgłoszeń patentowych oraz wystąpień, których podstawą jest praca doktorska.....	175
8. Wykaz stosowanych skrótów.....	177

Wprowadzenie

Okres ostatnich kilkudziesięciu lat wiąże się z intensywnym rozwojem chemii oraz inżynierii materiałowej, a co za tym idzie z rozwojem nowych technologii i produktów wytworzonych dzięki udoskonaleniom już istniejących tworzyw oraz opracowywaniu zupełnie nowych.

Największym zainteresowaniem cieszą się materiały projektowane dla konkretnych zastosowań posiadające unikalne właściwości użytkowe. Materiały tego typu otrzymać można w wyniku syntezy zupełnie nowych polimerów, modyfikację dostępnych materiałów w celu nadania im nowych właściwości bądź poprzez wprowadzanie odpowiednich dodatków do osnowy polimerowej. Napełniacze i modyfikatory (uszlachetniacze) wprowadzane do masy polimeru poprawiają znacząco właściwości fizyko-chemiczne wyjściowych tworzyw, pozwalając na ich zastosowanie we wcześniej zamkniętych dla nich obszarach, w których nie spełniały stawianych im wymagań. Pierwszymi szeroko stosowanymi dodatkami były sadza, włókna szklane, glinokrzemiany i krzemionka. Istotny wpływ na rozwój metod syntetycznych i zastosowań kompozytów miały badania dotyczące wpływu rozmiaru cząstek napełniaczy. Badania te doprowadziły do rozwoju nanokompozytów jako nowej grupy materiałów. Z założenia o nanokompozytach mówimy gdy do matrycy polimerowej wprowadza się napełniacze o cząstkach wielkości nanometrycznej (posiadające przynajmniej w jednym z wymiarów rozmiar mniejszy niż 100 nm). Do najbardziej znanych tego typu nanonapełniaczy zaliczamy nanokrzemionkę, nanorurki węglowe oraz silseskwiksany.

Silseskwiksany to szeroka grupa związków o budowie hybrydowej, różniących się budową przestrzenną. Ich wspólną cechą jest krzemo-tlenowy rdzeń z przyłączonymi do atomów krzemu grupami funkcyjnymi. Grupę tych związków daje się opisać ogólnym wzorem $(\text{RSiO}_{1,5})_n$. Najbardziej interesującą z odmian silseskwiksanów są te o budowie klatkowej. Ich największym atutem jest łatwość funkcjonalizacji odpowiednimi grupami organicznymi. Najczęściej stosowanymi procesami ich modyfikacji są hydrosililowanie, substytucja nukleofilowa, metateza czy sililujące sprzęganie.

Krzemotlenowy rdzeń silseskwiksanów nadaje im wysoką stabilność termiczną, a wprowadzane grupy organiczne odpowiadają kompatybilność w stosunku do matrycy polimerowej lub zdolność do chemicznego wiązania się z nią.

Największym mankamentem tej grupy związków jest ich koszt produkcji oraz często bardzo czasochłonny proces otrzymywania. Poza kosztownymi trialkoksy/trichloroorganosilanami do syntezy silseskwiksanów używa się często różnych drogich wodorotlenków organicznych, chlorków metali przejściowych czy drogich rozpuszczalników. Wielokrotnie proces syntezy silseskwiksanów obarczony jest niską wydajnością (sięgającą niekiedy tylko kilku lub kilkunastu procent) oraz długim czasem syntezy, który wynosi niekiedy nawet kilka miesięcy. Z tego powodu ciągle poszukuje się nowych metod ich syntez oraz nowych związków im podobnych, które mogłyby je zastąpić.

1. Część literaturowa

1.1. Charakterystyka silseskwioxanów

Termin silseskwioxan odnosi się do wszystkich związków chemicznych o wzorze empirycznym $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ gdzie R oznacza atom wodoru lub organiczną grupę funkcyjną. Najszerzej badaną grupą tych związków są klatkowe oligomeryczne silseskwioxany, które otrzymuje się zazwyczaj poprzez kondensację hydrolytyczną trichloro lub trialkoksyorganosilanów. Zostały one wyizolowane i odkryte w 1946 roku przez Scotta. Pomimo, że chemia silseskwioxanów rozwija się od ponad 70 lat zainteresowanie naukowców tą dziedziną nadal rośnie. Świadczy o tym między innymi rosnąca ilość publikacji na temat syntezy oraz zastosowań tej grupy związków. Wystarczy spojrzeć na ostatnie lata by przekonać się o ogromnym zainteresowaniu [1-7].



Rys.1. Wykres przedstawiający ilość ukazujących się publikacji dotyczących silseskwioxanów w latach 2008-2016.

Silseskwioxany charakteryzują się hybrydową (organiczno-nieorganiczną) budową. Z jednej strony zawierają inertny, nieorganiczny, krzemo-tlenowy rdzeń, z drugiej strony są obudowane organicznymi podstawnikami. Podstawniki te mogą przybierać postać grup o szerokim zakresie polarności czy funkcjonalności. Poliedryczne oligosilseskwioxany charakteryzują się rozmiarami w zakresie od 1 do 3 nm i mogą być z tego powodu traktowane jako możliwie najmniejsza forma krzemionki (tzw. molekularna krzemionka). Jednakże w przeciwieństwie do krzemionki, każda cząsteczka silseskwioxanu zawiera podstawniki organiczne na jej powierzchni, które sprawiają, że ich nanostruktura może być w pełni kompatybilna z polimerami, czy systemami biologicznymi. Dodatkowym atutem jest to, że rodzaj wprowadzonych do ich struktury grup funkcyjnych może być dobrany w zależności od rodzaju materiału z jakim mają one być łączone (chemicznie lub fizycznie) [8-13].

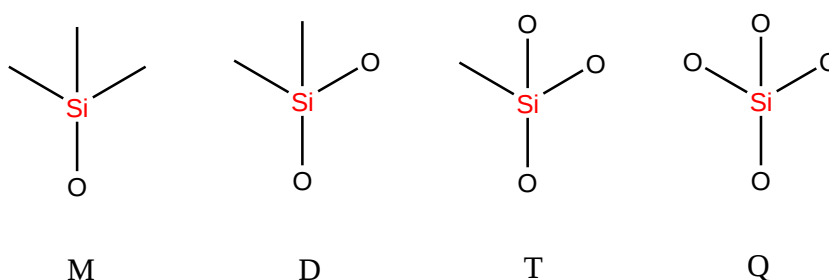
Szeroki wybór różnorodnych grup funkcyjnych i ich możliwych kombinacji otwierają obszerne pole dla zastosowań tej grupy związków. Dzięki temu silseskwioxany można z łatwością komponować ze znanymi tworzywami sztucznymi z wykorzystaniem procesów chemicznych lub metod przetwórczych. Wplecenie różnych pochodnych silseskwioksanów w matrycę polimerową może prowadzić do zwiększenia odporności termo-oksydacyjnej, zmiany właściwości powierzchniowych, polepszenia właściwości mechanicznych, przetwórczych jak również zmniejszenia palności [14-18].

1.1.1. Struktura

Ze względu na budowę przestrzenną silseskwioxany możemy podzielić na 4 podgrupy:

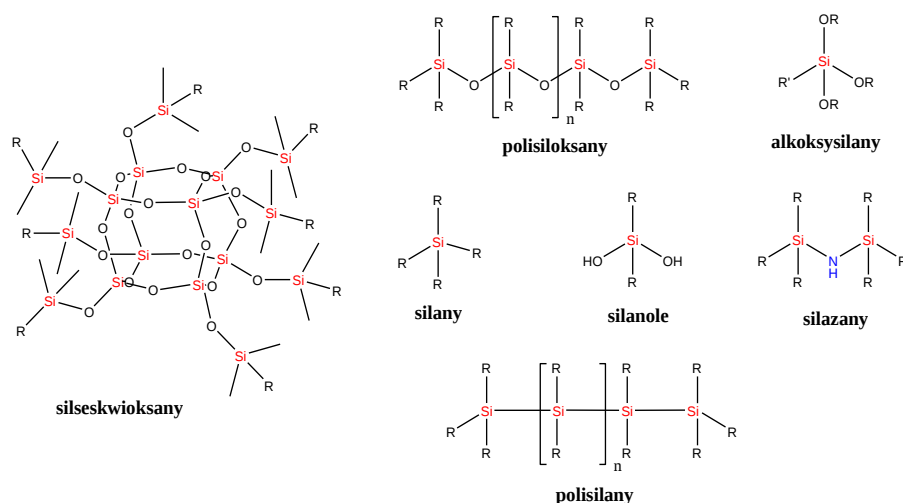
- silseskwioxany o strukturze klatkowej,
- silseskwioxany o strukturze drabinkowej,
- silseskwioxany o strukturze niecałkowicie zamkniętej klatki,
- silseskwioxany o nieuporządkowanej strukturze sieci.

W ramach budowy przestrzennej związków krzemoorganicznych wyróżnia się podstawowe typy jednostek budulcowych: M, D, T i Q. Różnice w budowie poszczególnych jednostek przedstawiono na poniższym rysunku [19].



Rys.2. Jednostki budulcowe w związkach krzemoorganicznych.

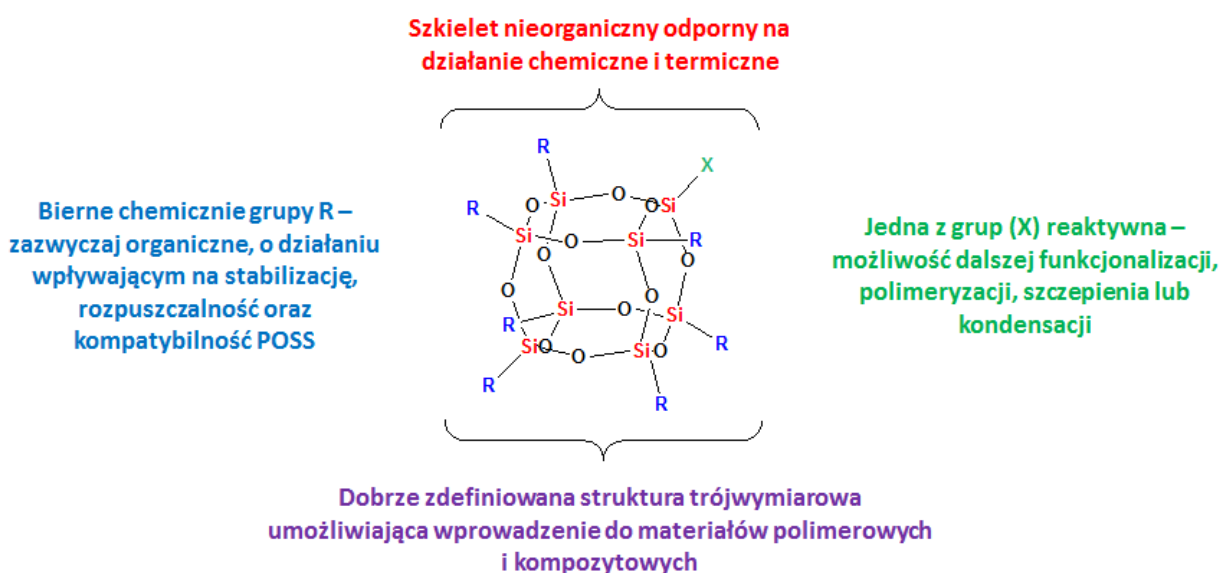
Możliwość tworzenia przez atom krzemu różnych połączeń i struktur powoduje, że związki krzemoorganiczne tworzą sporą grupę materiałów. Wspólnym czynnikiem dla nich jest połączenie w strukturze atomów krzemu i węgla. Najważniejsze związki tego typu przedstawione są na rysunku 3.



Rys.3. Przykłady różnych związków krzemooorganicznych.

1.1.1.1. Silseskwioxany o strukturze klatkowej

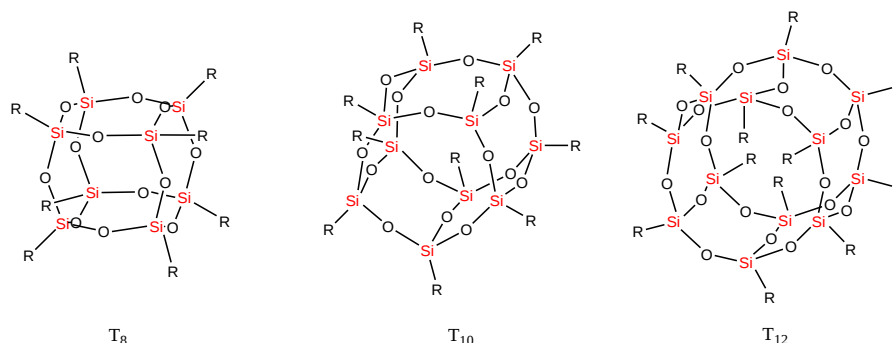
Jak wspomniano powyżej jest to najszerszej opisywana i badana grupa silseskwioxanów. W efekcie doczekała się ona szeregu opracowań przeglądowych opisujących zarówno zagadnienia dotyczące metod ich syntezy, funkcjonalizacji, charakterystyki jak i zastosowań. Do najważniejszych pozycji zaliczyć należy w tym przypadku prace Voronkova, Fehera i Lickissa [2, 4, 5].



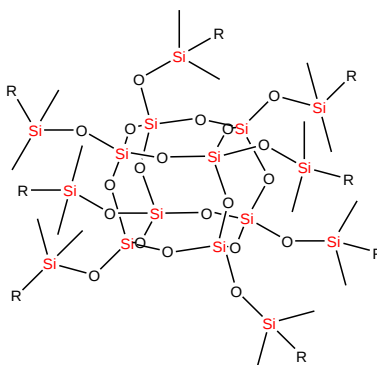
Rys.4. Schemat budowy organofunkcyjnego klatkowego silseskwioxanu.

Wyróżnikiem tej grupy silseskwioxanów jest ściśle zdefiniowana struktura klatkowa, której narożniki stanowią atomy krzemu połączone między sobą atomami tlenu. Do najczęściej

spotykanych typów klatek należą: T_8 , T_{10} , T_{12} , z czego struktury T_8 są najszerzej opisywane i badane. Rozważając silseskwioksany o strukturze całkowicie skondensowanej klatki należy również wspomnieć o tak zwanych sferokrzemianach, które są zbudowane z jednostek Q oraz M. Wzór tego typu silseskwioksanu znajduje się na rysunku 6 [20-22].



Rys.5. Struktury silseskwioksanów zawierających odpowiednio (od lewej) 8, 10 i 12 atomów krzemu w swojej strukturze.

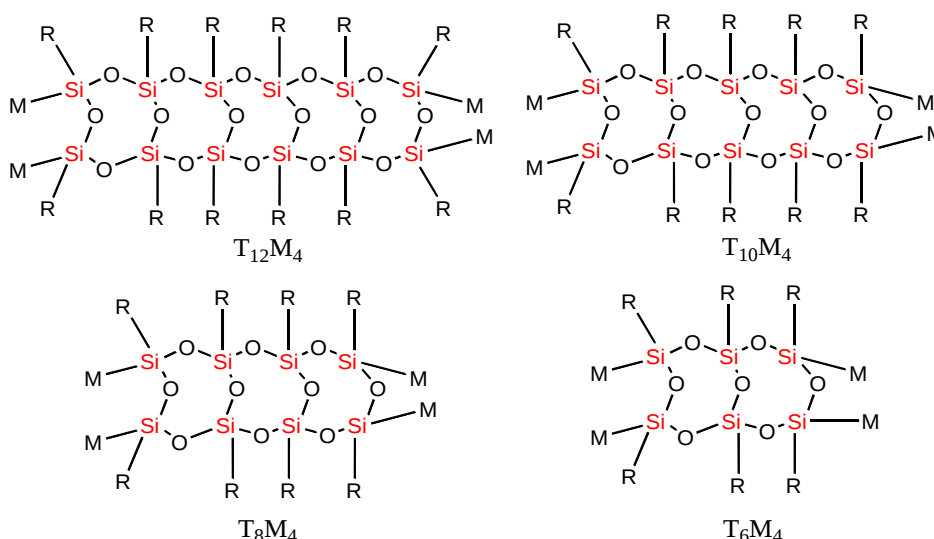


Rys.6. Struktura oktasferokrzemianu.

1.1.1.2. Silseskwioksany o strukturze drabinkowej

Drugą grupę silseskwioksanów stanowią związki o budowie drabinkowej. Zostały odkryte przez Sprunga i Guenthera w roku 1958. W wyniku hydrolizy trietoksyfenylosilanu otrzymano w tym przypadku mieszaninę produktów, z których udało się wyizolować heksamery, oktamery oraz silseskwioksany o dłuższej strukturze drabinkowej.

Silseskwioksany o strukturze drabinkowej mogą przybierać postać krótkich cykli oraz bardzo długich drabinek w zależności od warunków prowadzenia reakcji [23-25]. Na rysunku 7 przedstawiono przykładowe struktury omawianej grupy związków.

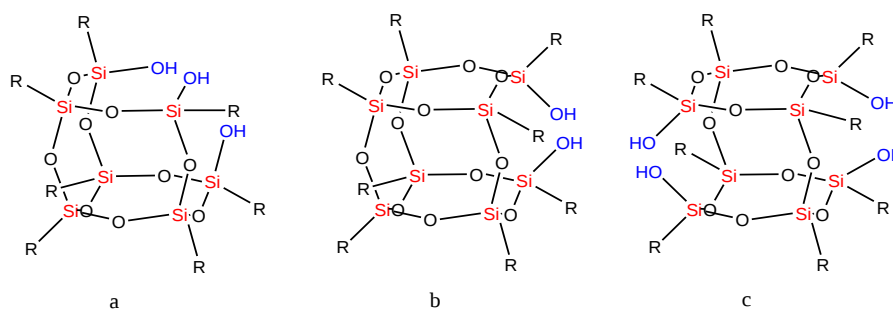


Rys.7. Budowa silseskwioxanów o strukturze drabinkowej.

1.1.1.3. Silseskwioxany o strukturze niecałkowicie zamkniętej klatki

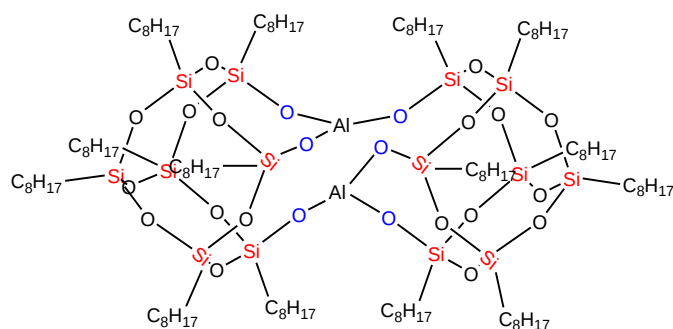
Silseskwioxany o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki charakteryzują się posiadaniem defektów w postaci braku jednego naroża lub nieskondensowanych ze sobą „krawędzi” (rysunek 8). W efekcie w ich strukturze obecne są grupy silanolowe będące atrakcyjnymi centrami reakcji pozwalającymi na dalszą funkcjonalizację tej grupy związków z wykorzystaniem metod kondensacyjnych lub substytucyjnych, prowadzącą do syntezy całkowicie skondensowanych pochodnych silseskwioxanów jak i heterosilseskwioxanów posiadających w swojej strukturze jeden lub więcej atomów pierwiastków innych niż krzem. Przykładowa struktura heterosilseskwioxanu została przedstawiona na rysunku 9.

Do najczęściej wykorzystywanych w badaniach silseskwioxanów o strukturze niecałkowicie skondensowanej klatki należą: heptaalkilotrisilanolheptasilseskwioxan, oktaalkilodisilanoloktasilseskwioxan oraz oktaalkilotetrasilanoloktasilseskwioxan zwany double-decker silseskwioxanem [26-31].



Rys.8. Wzory silseskwioxanów o niedomkniętych kłatkach

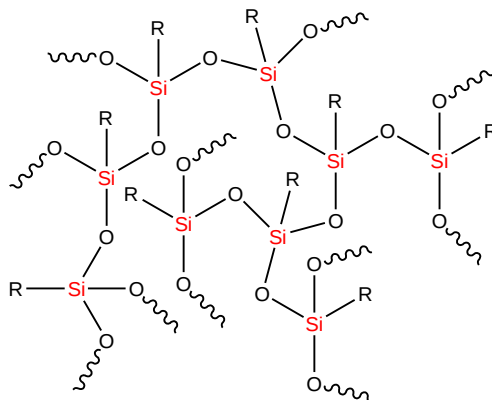
(a: heptaalkilotrisilanolheptasilseskwioxan,
b: oktaalkilodisilanoloktasilseskwioxan, c: double-decker silseskwioxan).



Rys.9. Schemat budowy aluminosilseskwioksanu.

1.1.1.4. Silseskwioksany o nieuporządkowanej strukturze sieci

Pochodne tego typu nie posiadają ściśle zdefiniowanej struktury przestrzennej. Powstają zazwyczaj w warunkach niekontrolowanej hydrolizy lub są produktami ubocznymi powstającymi podczas syntezy silseskwioksanów o strukturze klatkowej. Są również definiowane jako żywice silikonowe. Wykazują główne cechy charakterystyczne dla silseskwioksanów takie jak wysoka stabilność termiczna i obecność grup organicznych. Jednak wielokrotnie wyróżnia je ograniczona elastyczność przez co są dość twarde i kruche. Na te czynniki duży wpływ mają przede wszystkim stopień usieciowania struktury oraz rodzaj grup organicznych wprowadzonych do struktury [32-33].



Rys.10. Ogólny Schemat budowy silseskwioksanów o nieuporządkowanej strukturze sieci.

1.1.2. Metody syntezy

Struktura otrzymanego silseskwioksanu jest silnie uzależniona od warunków prowadzenia syntezy. Choćby niewielkie odstępstwa od optymalnych warunków powodują, że wydajność syntezy może ulec wyraźnemu obniżeniu. W skrajnych przypadkach może okazać się nawet, że otrzymany produkt posiada zupełnie inną strukturę od zakładanej.

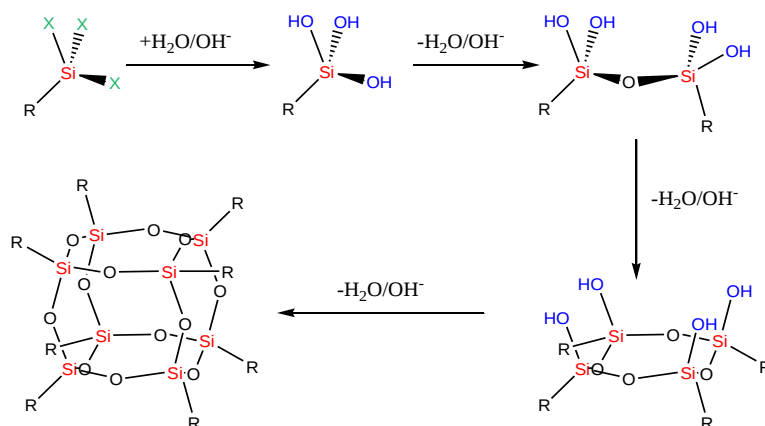
Do najważniejszych parametrów wpływających na wydajność i selektywność prowadzonych procesów należy zaliczyć: rodzaj rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników, temperatura prowadzonego procesu, rodzaj użytego katalizatora, ilość wody czy stężenie monomeru krzemoorganicznego [2].

1.1.2.1. Metody syntezy silseskwioxanów o strukturze klatkowej

Wśród wielu metod syntezy silseskwioxanów takich jak kraking termiczny polimerów silseskwioxanowych, reakcji przegrupowania oktamerów do dekamerów i dodekamerów czy reakcji kohydrolizy, zdecydowanie dwa procesy chemiczne mają największe znaczenie. Są to kondensacja hydrolityczna oraz domykanie naroża (lub ściany) silseskwioxanu o strukturze niecałkowicie skondensowanej, czyli tzw. corner capping [34-35].

1.1.2.1.1. Kondensacja hydrolityczna

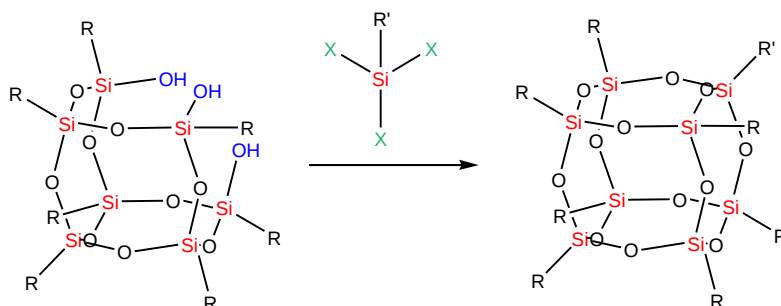
W tej metodzie pierwszym etapem syntezy jest reakcja hydrolizy trichloro- lub trialkoksylanu prowadzona najczęściej w środowisku kwasowym oraz następująca po niej powolna kondensacja otrzymanych wcześniej w procesie hydrolizy silanoli do coraz bardziej złożonych struktur, aż do uzyskania w pełni skondensowanej klatki silseskwioxanu. Proces kondensacji prowadzi się najczęściej w środowisku alkalicznym. Katalizatorami procesu zapewniającymi odpowiednie pH reakcji są kwasy i zasady nieorganiczne, różne sole nieorganiczne pełniące rolę kwasów i zasad Lewisa czy nawet czwartorzędowe alkilowe sole amoniowe [36-39]. Reakcja przebiega według schematu przedstawionego na rysunku 11.



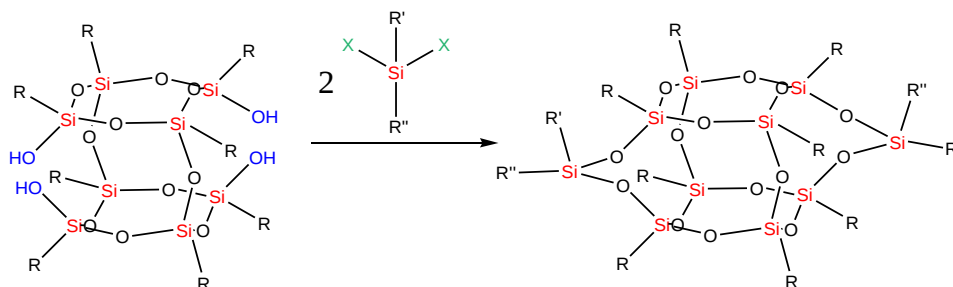
Rys.11. Schemat procesu kondensacji hydrolitycznej trichloro- oraz trialkoksylanów w warunkach alkalicznych.

1.1.2.1.2. Domykanie naroża lub ściany

Drugą z najważniejszych metod otrzymywania klatkowych silseskwioksanów jest corner capping. Substratami są tu silseskwioksany o strukturze nie w pełni skondensowanej klatki oraz chloro lub alkoksylany, które w procesie kondensacji hydrolytycznej wbudowują się w strukturę wyjściowego silseskwioksanu domykając ją i tworząc w pełni skondensowany układ przestrzenny. Metoda ta pozwala na otrzymywanie pochodnych silseskwioksanów zawierających jedną lub dwie grupy funkcyjne, a w wyniku ich dalszej funkcjonalizacji układy molekularne czy polimeryczne [40-45]. Na poniższych rysunkach przedstawiono otrzymywanie monofunkcyjnych i difunkcyjnych silseskwioksanów z wykorzystaniem opisywanej metody.

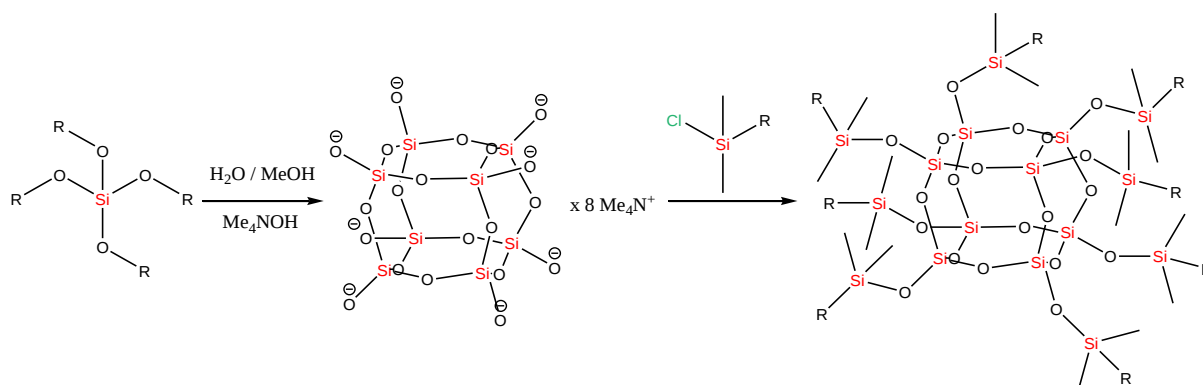


Rys.12. Schemat otrzymywania monofunkcyjnego silseskwioksanu.



Rys.13. Schemat otrzymywania difunkcyjnego silseskwioksanu, tzw. double-deckera silseskwioksanu.

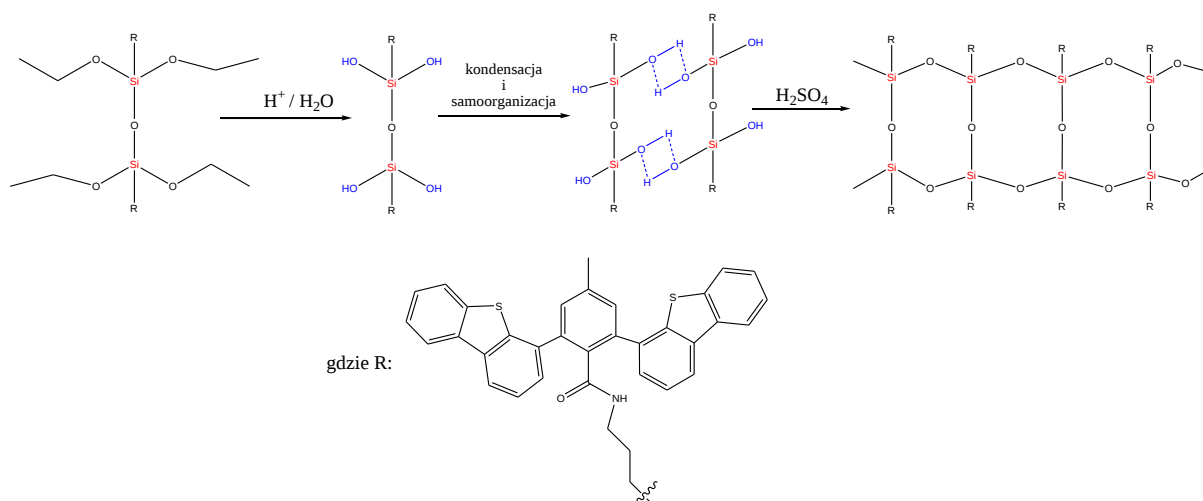
W ramach opisu metod domykania naroża i ścian warto również wspomnieć o sposobie syntezy oktaferokrzemianów. W tej metodzie w pierwszym etapie reakcji kondensacji hydrolytycznej tworzy się tak zwany oktaanion stabilizowany poprzez osiem kationów tetrametyloamoniowych. W drugim etapie wykorzystuje się monochlorosilany w celu domknięcia struktury, w konsekwencji otrzymując oktafunkcyjny sferokrzemian [46]. Syntezę prowadzi się według poniższego schematu.



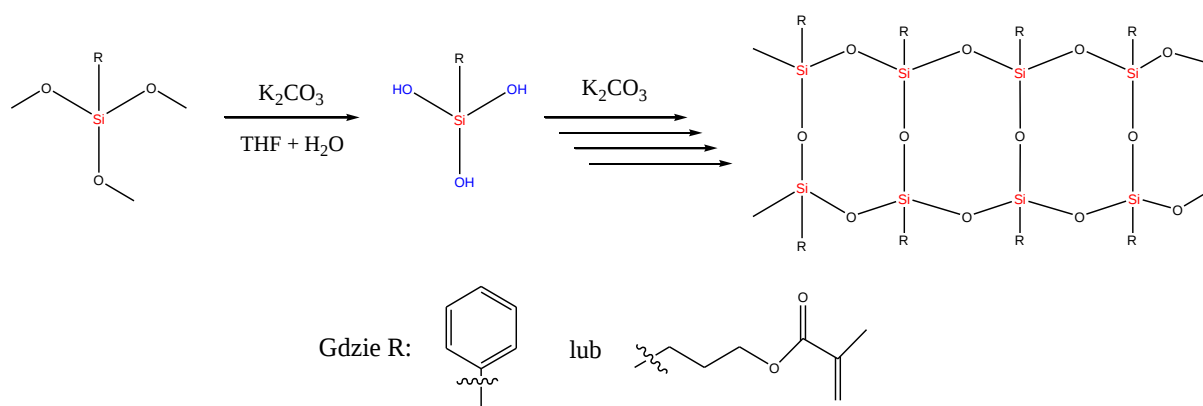
Rys.14. Schemat otrzymywania sferokrzemianów.

1.1.2.2. Metody syntezy silseskwioksanów o strukturze drabinkowej

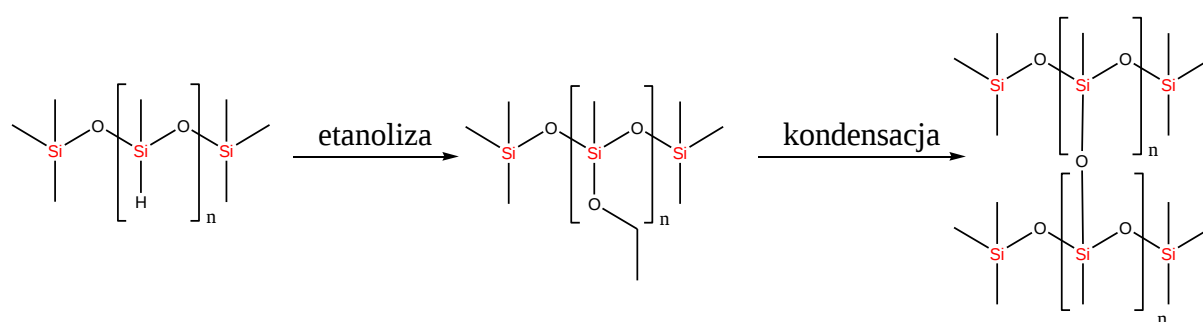
Większość metod syntetycznych prowadzących do otrzymania silseskwioksanów o budowie drabinkowej opiera się na wykorzystaniu disiloksanów, które jako jeden z podstawników przy atomach krzemu posiadają grupę fenyłową lub bardziej rozbudowane podstawniki aromatyczne, a pozostałe dwa to grupy alkoksylowe (przy każdym z atomów krzemu). Wyżej wymienione grupy organiczne o dużej zawadzie przestrzennej zapewniają kontrolowaną samoorganizację, a grupy alkoksylowe służą do wytworzenia grup silanolowych, które w dalszej kolejności kondensują do układów drabinkowych. Jednym z przykładów tego typu syntezy jest praca Rena i współautorów (rysunek 15). Znane są również przykłady syntezy omawianej grupy związków z wykorzystaniem trialkoksysilanów, w których wykorzystuje się dwa różne silany w celu otrzymania struktury drabinkowej (rysunek 16). Można też, co udowadniają inni autorzy otrzymać te pożądane układy przestrzenne z wykorzystaniem poli(metylo,wodoro)siloksanów. Wyjściowy polisiloksan poddawany jest w tym przypadku procesowi etanolizy wiązania Si-H katalizowanego palladem na nośniku węglowym, a następnie hydrolizie i kondensacji w obecności kwasu solnego lub wodnego roztworu amoniaku (rysunek 17) [47].



Rys.15. Schemat otrzymywania silseskwioksanów o strukturze drabinkowej wg Rena [196].



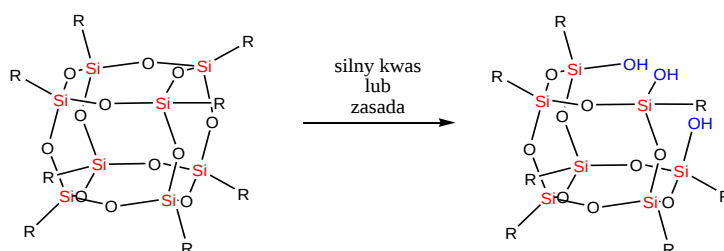
Rys.16. Schemat syntezy silseskwioksanów drabinkowych z użyciem trialkoksylanów [197].



Rys.17. Synteza silseskwioksanu drabinkowego z wykorzystaniem polisiloksanów [47].

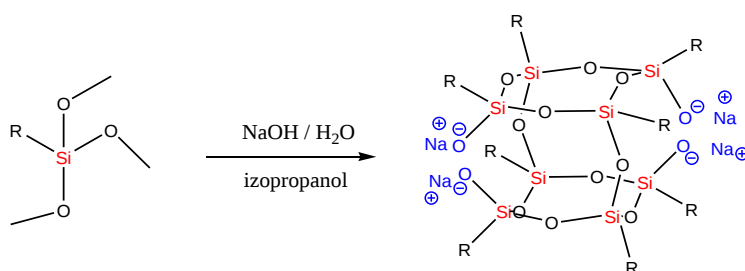
1.1.2.3. Metody syntezy silseskwioksanów o strukturze niecałkowicie zamkniętej klatki

Związki te są bardzo przydatne w syntezie monofunkcyjnych silseskwioksanów oraz heterosileskwioksanów [40-45, 198]. Pozwalają na precyzyjne wprowadzenie określonej grupy organicznej (lub heteroatomu) do szkieletu rdzenia klatki silseskwioksanowej o innym charakterze niż pozostałe ugrupowania obecne w jego strukturze. Jedną z metod otrzymywania takich struktur jest poddanie działaniu silnego kwasu lub silnej zasady w pełni skondensowanej klatki silseskwioksanu, w konsekwencji czego jedno z naroży lub ściana ulegają rozerwaniu [48-50].



Rys.18. Schemat rozerwania naroża silseskwioksanu w celu uzyskania nie w pełni skondensowanej pochodnej.

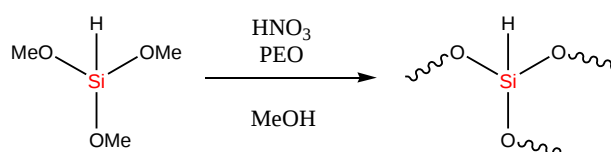
Innym ze sposobów syntezy tej klasy związków jest kondensacja trialkoksylanów w warunkach zasadowych w odpowiednich stężeniach i dobrze dobranych rozpuszczalnikach, która również prowadzi do otrzymania pożądanych związków. W tym wypadku zamiast pochodnych silanolowych otrzymuje się jednak silanolany, które zazwyczaj są jeszcze bardziej podatne na kondensację z chlorosilanami [51-58].



Rys.19. Schemat reakcji otrzymywania tetrasilanolanu sodu.

1.1.2.4. Metody syntezy silseskwioxanów o nieuporządkowanej strukturze sieci

Metody syntetyczne służące syntezie tej grupy silseskwioxanów nie wymagają stosowania tak restrykcyjnych warunków prowadzenia reakcji. Często powstają w trakcie syntezy wcześniej omawianych typów silseskwioxanów jako produkt uboczny. Są dość łatwe do wyizolowania z uwagi na niższą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych wynikającą z mocno usieciowanej struktury. Często są to układy mezo- i makroporowate, których wielkość porów można kontrolować za pomocą stężeń substratów i czasu prowadzenia syntezy [59-60].

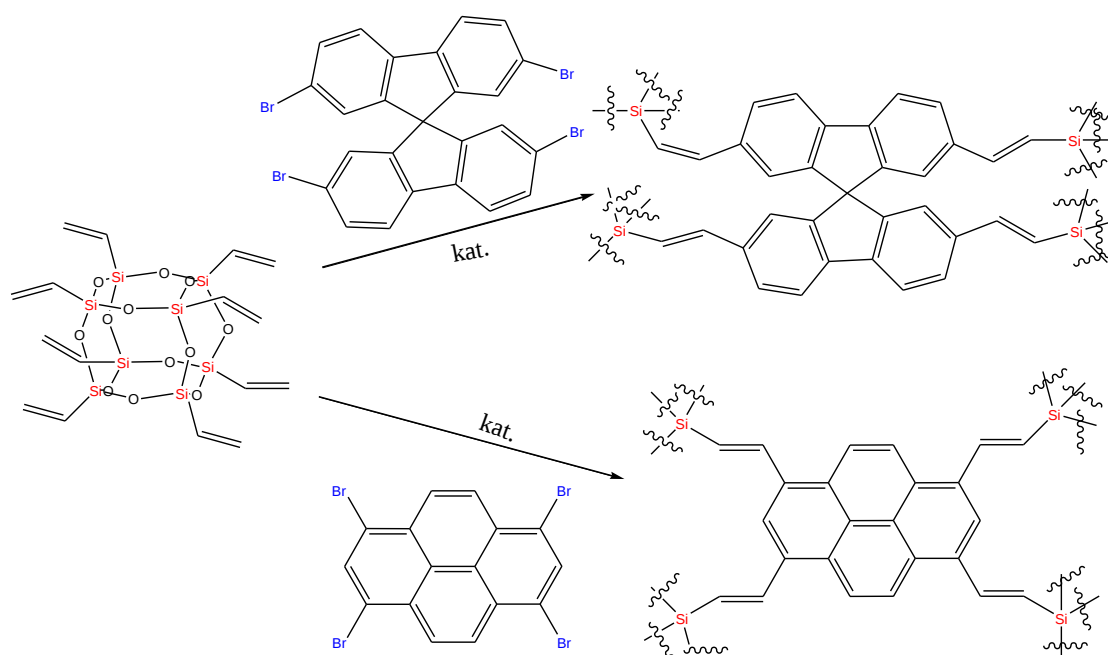


Rys.20. Schemat syntezy silseskwioxanu o nieuporządkowanej strukturze.

1.2. Rodzaje żywic na bazie silseskwioxanów

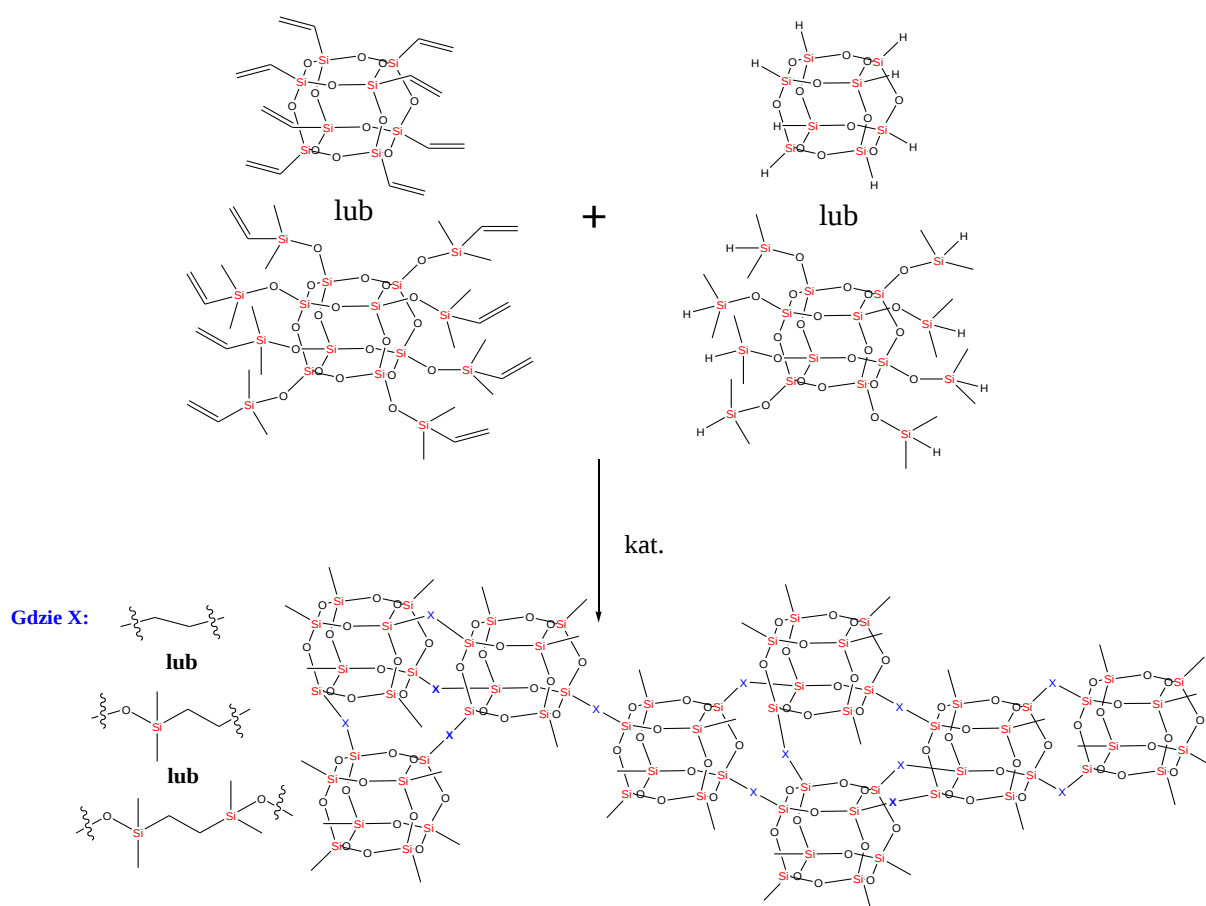
W stosunku do ogólnej liczby publikacji dotyczącej szeroko pojętych zagadnień związanych z chemią silseskwioxanów liczba opracowań mówiących o wykorzystaniu żywic silseskwioxanowych jest relatywnie mała. Jednak w ostatnich kilku latach widać, że wzbudza coraz większe zainteresowanie. Ten specyficzny rodzaj materiałów można podzielić zasadniczo na dwie grupy. W jednej z nich czynnikiem sieciującym kolejne węzły sieci w postaci silseskwioxanów stanowią grupy organiczne, natomiast w drugiej łańcuchy siloksanowe oraz hybrydy siloksanowo-organiczne. Powstające w wyniku usieciowania materiały są zazwyczaj materiałami porowatymi, nierozpuszczalnymi (jedynie pęcznią w rozpuszczalnikach organicznych) lub bardzo słabo rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych – podobnie jak wyżej opisywane silseskwioxany o nieuporządkowanej strukturze.

Do pierwszej z grup, czyli do materiałów sieciowanych przy pomocy związków organicznych można zaliczyć zsyntezowany przez Wanga i współpracowników hybrydowy, fluorescencyjny materiał porowaty uzyskany w wyniku reakcji Hecka oktafinylosiloksanu z bromowanymi monomerami spirobifluorenu i pirenu. Powstałe w ten sposób materiały wykazują zdolność dostrajania porowatości, absorpcji i fluorescencji poprzez zmianę monomeru oraz warunków reakcji. Przede wszystkim fluorescencja silnie zależy od warunków prowadzenia reakcji, a jej intensywność może być znacząco zwiększona poprzez zmianę katalizatora oraz absorbenta bromowodoru powstającego w trakcie reakcji [61].



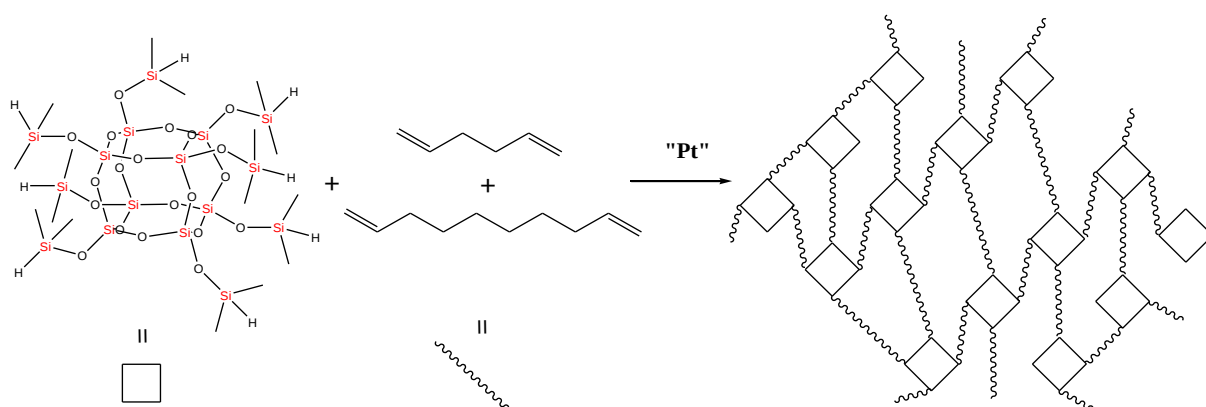
Rys.21. Schemat syntezy fluorescencyjnych żywic wg Wanga [61].

Silnie usieciowane układy z mostkami organicznymi można też uzyskać wykorzystując jedynie silseskwioxany posiadające odpowiednie reaktywne grupy funkcyjne. Ten pomysł wykorzystał w swojej pracy Zhang, stosując oktawodorosilseskwioxan oraz oktawinilosilseskwioxan oraz ich odpowiedniki w postaci sferokrzemianów z tymi samymi grupami funkcyjnymi. W procesie hydrosililowania dwie odpowiednio dobrane pochodne silseskwioxanowe tworzyły usieciowany układ przestrzenny - swoistą żywicę, której rdzenie krzemoorganiczne połączone są między sobą mostkami etylenowymi lub dla pochodnych sferokrzemianów dimetylosiloksyetylenowymi. Badania wykazały, że pochodne sferokrzemianów są bardziej reaktywne w procesie tworzenia żywicy. Najprawdopodobniej jest to spowodowane obecnością grup dimetylosiloksanowych, które zapewniają mobilność i elastyczność grup reaktywnych. Sferokrzemiany użyte do wytworzenia żywic krzemoorganicznych wykazywały większy stopień usieciowania, a co za tym idzie posiadały mniejszą ilość nieprzereagowanych grup funkcyjnych. Z kolei analiza termiczna wykazała, że wszystkie otrzymane materiały są termicznie stabilne do temperatury powyżej 300 °C. Natomiast wygrzewanie gotowych materiałów powyżej 100 °C może powodować dodatkowe przereagowanie pozostałych grup funkcyjnych, co może zmienić porowatość żywicy [62].



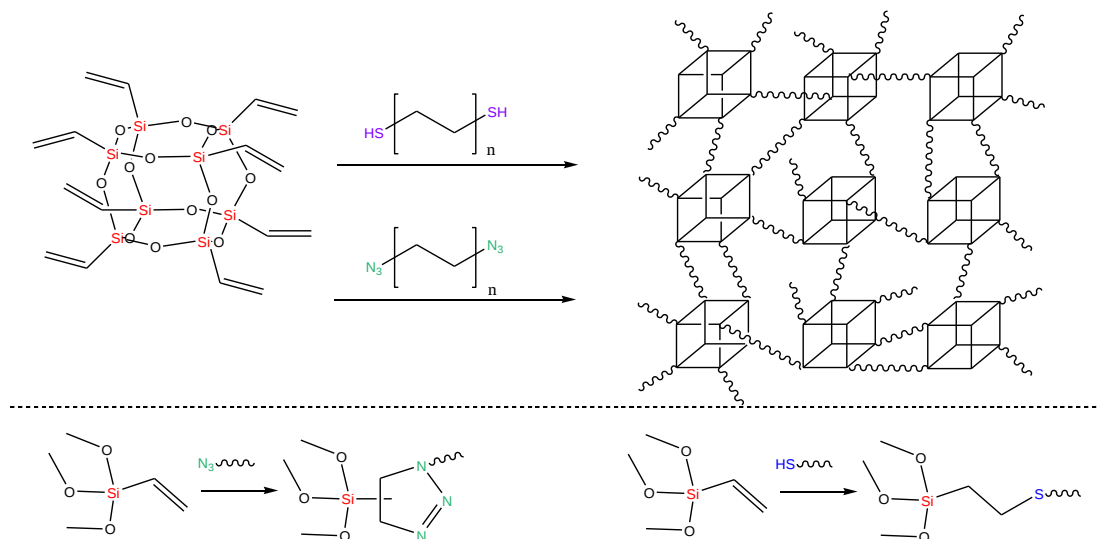
Rys.22. Schemat sieciowania silseskwioksanów w procesie hydrosililowania [62].

Proces hydrosililowania wykorzystał także Naga do syntezy usieciowanego układu w reakcji oktawodorosferokrzemianu z 1,5-heksadienem oraz 1,9-dekadienem, otrzymując w ten sposób silnie usieciowaną strukturę zawierającą jedynie mostki metylenowe jako łączniki pomiędzy węzłami sieci. Ciekawym wnioskiem płynącym z tej pracy jest możliwość precyzyjnego kontrolowania rozmiarów powstających cząstek w zależności od zastosowanej stechiometrii silseskwioksanu do dienów [63].



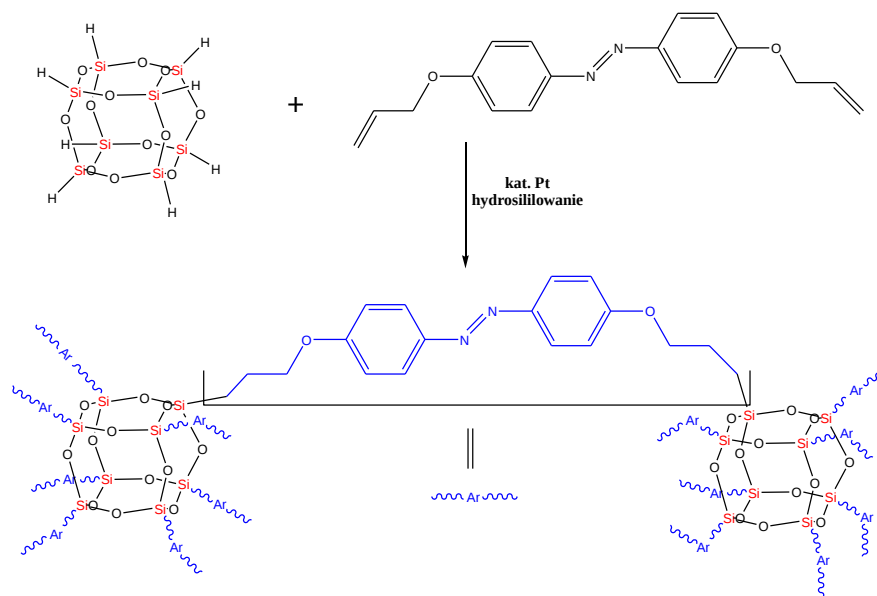
Rys.23. Tworzenie żywicy silseskwioksanowej z użyciem terminalnych dienów.[63]

Naga również kilka lat później opublikował pracę, w której wykorzystał α,ω -funkcjonalizowane alkan y z grupami tiolowymi lub azydkowymi. Obie z wymienionych grup funkcyjnych ulegają reakcji z wiązaniami wielokrotnymi, dlatego w tym przypadku jako drugiego substratu autorzy z powodzeniem użyli okta winylosilse skwioksanu. Dla obu przypadków utworzyła się jednorodna struktura usieciowana. Niestety autorom nie udało się określić właściwości mechanicznych otrzymanych żywic ponieważ były zbyt wrażliwe na testy wytrzymałościowe [64].



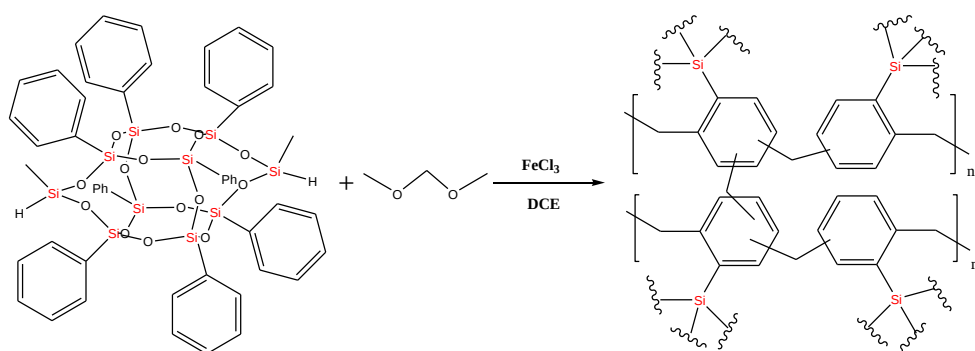
Rys.24. Schemat wytwarzania żywic z wykorzystaniem tioli i azydków [64].

Kolejnym przykładem wykorzystania reakcji hydrosililowania do syntezy żywicy z udziałem cząsteczek silseskwioksanu w roli węzłów sieci jest praca Guo. W wyniku reakcji okta wodorosilse skwioksanu z 4,4'-dialliloksyazobenzenem w obecności katalizatora Karstedta otrzymano fotoczułą żywicę o strukturze przedstawionej na poniższym rysunku [65]. W trakcie tworzenia struktury żywicznej nie wszystkie wiązania Si-H uległy reakcji hydrosililowania. Wolnych wiązań krzem-wodór pozostało około 30%. Zostały one wykorzystane do dalszej funkcjonalizacji w kolejnej pracy tych autorów. Otrzymana żywica wykazywała doskonałą stabilność termiczną w porównaniu z konwencjonalnymi hybrydami silseskwioksan/AZO związki.



Rys.25. Schemat syntezy fotoczułej sieci opartej na rdzeniach silseskwioxanowych [65].

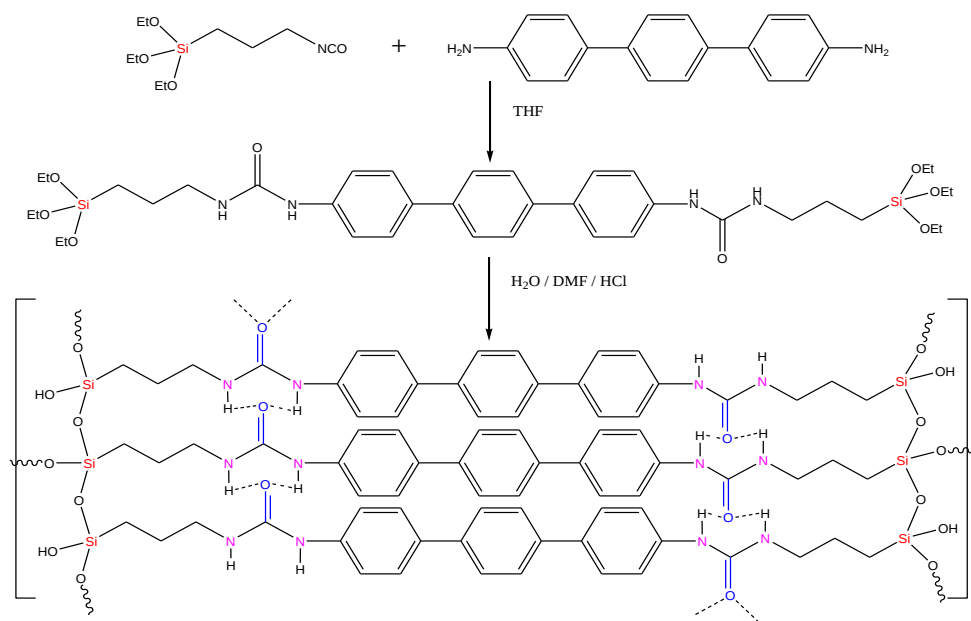
Kolejnym ciekawym sposobem syntezy żywic silseskwioxanowych jest wykorzystanie reakcji Friedela-Craftsa. Do jej przeprowadzenia Gao i współautorzy wykorzystali oktafenylo-double-deckersilseskwioxan (domknięty dwiema grupami metylowodorosiloksanowymi), dimetoksymetan oraz chlorek żelaza (III) jako katalizator reakcji. W konsekwencji otrzymali usieciowane grupy fenylowe, a co za tym idzie również i rdzenie silseskwioxanowe. Podobnie jak we wcześniejszych przykładach również i tym razem wytworzony materiał wykazywał bardzo wysoką stabilność termiczną. Otrzymany materiał zawiera obfite mikropory i mezopory oraz posiada ogromną powierzchnię właściwą wynoszącą 923 m²/g. Ponadto może adsorbować do 10,4 % wagowego CO₂, przez co może mieć potencjalne zastosowanie w wychwytywaniu lub magazynowaniu gazu [66].



Rys.26. Sieciowanie silseskwioxanów za pomocą reakcji Friedela-Craftsa [66].

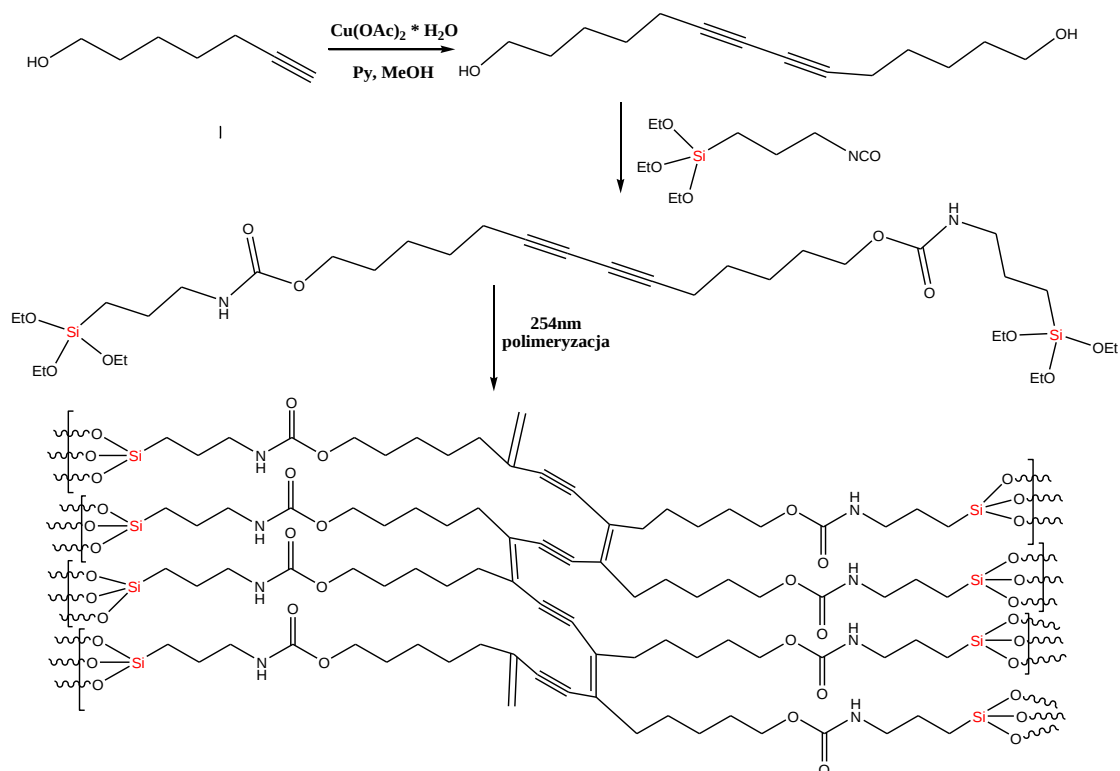
Synteza tego rodzaju struktur możliwa jest również w inny sposób. To znaczy, najpierw syntezowany jest spacer (łącznik) organiczny, na którego obu końcach znajdują się grupy trialkoksylilowe, a dopiero w kolejnym etapie doprowadza się do hydrolizy i kondensacji, co prowadzi do tworzenia materiałów hybrydowych o nieuporządkowanej strukturze. Ponadto w

przypadku wykorzystania pochodnych organicznych zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych możliwe jest otrzymywanie układów o wyższym stopniu organizacji [67]. Przykład tego typu podejścia zaprezentowano na poniższym schemacie. Szereg analiz wskazuje, że to właśnie oddziaływania międzycząsteczkowe tworzone przez wiązania wodorowe pomiędzy grupami mocznikowymi oraz oddziaływania π - π były głównymi siłami napędowymi do kontrolowania samoorganizacji prekursorów. Otrzymany materiał hybrydowy wykazuje specjalne właściwości optyczne z szerokim pasmem emisji. Ten system syntezy może stanowić oryginalny sposób na wytwarzanie nowych nanomateriałów.



Rys.27. Synteza żywicy silseskwioxanowej z wiązaniami wodorowymi [67].

Wang w kolejnej swojej publikacji zaproponował metodę syntezy samoorganizującej się żywicy, wykorzystując oprócz procesu kondensacji hydrolitycznej także polimeryzację wiązań potrójnych. Otrzymana w ten sposób żywica wykazuje wielopoziomowy proces przejścia kolorów w odpowiedzi na zmianę temperatury w przedziale 20-150 °C. Przejście kolorystyczne z niebieskiego przez purpurowy do czerwonego jest odwracalne natomiast przejście z czerwonego koloru do żółtego w podwyższonej temperaturze jest procesem nieodwracalnym dla tego materiału hybrydowego. Tak więc folie wykonane z tego typu tworzywa można stosować jako przenośne czujniki temperatury [68].



Rys.28. Synteza samoorganizującej się żywicy silseskwioxanowej [68].

Cheng wraz ze współpracownikami zastosował inny model tworzenia sieci przestrzennie usieciowanej. Do tego celu wykorzystał modele z chemii supramolekularnej, które zastosował z powodzeniem otrzymując samoorganizującą się sieć opartą na wiązańach wodorowych występujących pomiędzy odpowiednimi nukleinowymi parami zasad. Wykorzystano tu pochodne silseskwioxanów posiadające grupy funkcyjne w postaci zawieszonych na długich łańcuchach organicznych uracylu i adeniny, które wytwarzając pomiędzy sobą podwójną parę wiązań wodorowych tworzą sieć przestrzenną. Zademonstrował w ten sposób efektywną metodę otrzymywania supramolekularnych filmów o niezwykłych właściwościach fizycznych - przede wszystkim dynamicznej termoczułości [69].



Do otrzymywania żywic o mniejszym stopniu gęstości sieci Guo i współautorzy wykorzystali łańcuchy poliimidowe, które dodatkowo poddano sieciowaniu wykorzystując oktaaminofenylosilsekwioxsan. Korzystając z ekstrakcji w nadkrytycznym CO₂ uzyskano w tym przypadku aerożel o dużej porowatości, wysokiej powierzchni właściwej oraz niskiej przewodności cieplnej [70].



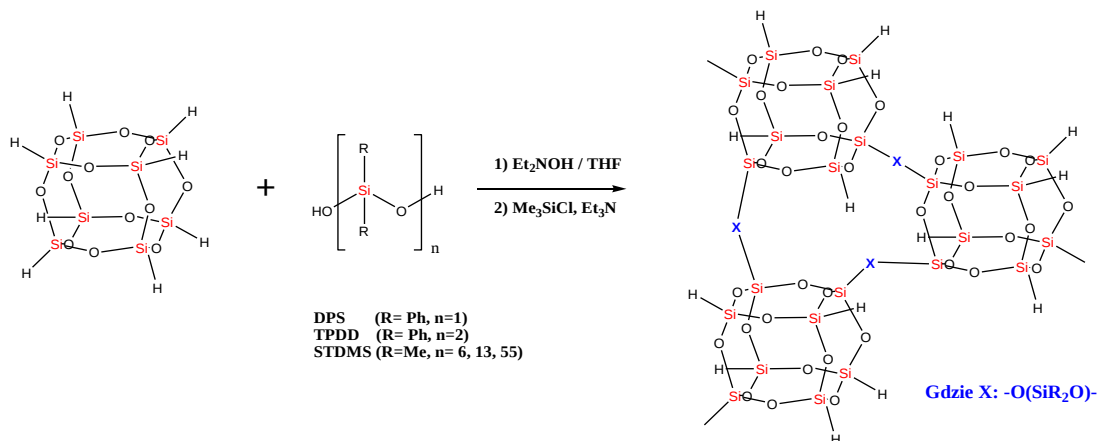
Chemical reaction scheme showing the synthesis of a siloxane copolymer. The reactants are a cyclic siloxane (D4) and a silsesquioxane cage (D8). The reaction is catalyzed by a basic catalyst (katalizator zasadowy). The product is a linear siloxane copolymer, represented as $[\text{Si-O}]_n\text{L}$ and $[\text{Si-O}]_m$.

Diagram illustrating the crosslinking reaction of a linear siloxane chain with a crosslinked siloxane network. The linear chain (left) contains a terminal hydroxyl group (HO-Si) and a metal ion (M*) coordinated to an oxygen atom. The crosslinked network (right) consists of a central core with multiple arms, each ending in a hydroxyl group. Blue arrows indicate the reaction between the metal ion and the hydroxyl groups, leading to the formation of a new crosslink.

Gdzie M to przeciwjon

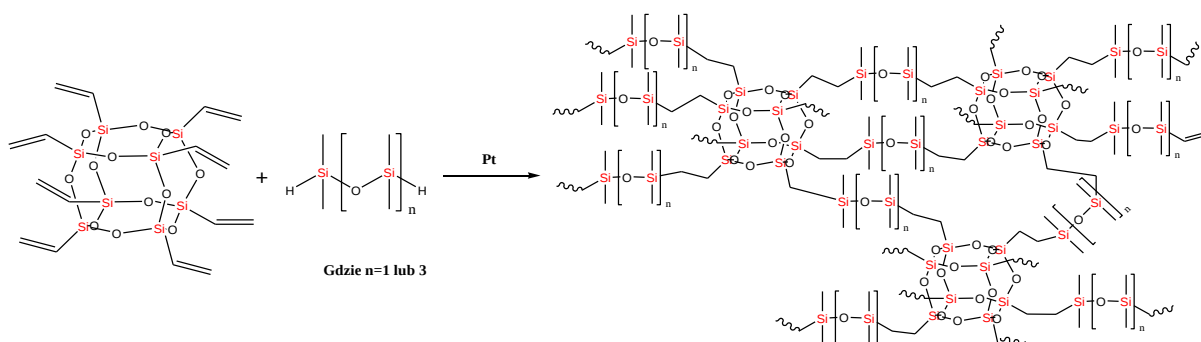
Podobne podejście do syntezy zastosował Gunji w swojej pracy, gdzie w pierwszym etapie użyto α,ω -hydroksypodstawione polisiloksany o różnej długości łańcucha w reakcji z oktaodorosilsekwioxanem w obecności hydroksydietyloaminy, a następnie do układu

wprowadzono chlorotrimetylosilan w celu terminacji pozostałych grup silanolowych. W efekcie otrzymano usieciowane materiały o różnej gęstości sieci. Jednak pomimo wprowadzenia chlorotrimetylosilanu w celu terminacji grup silanolowych część z nich była nadal widoczna na widmie FT-IR gotowej żywicy. Zanikały one dopiero po wygrzaniu materiału powyżej 300 °C [72].



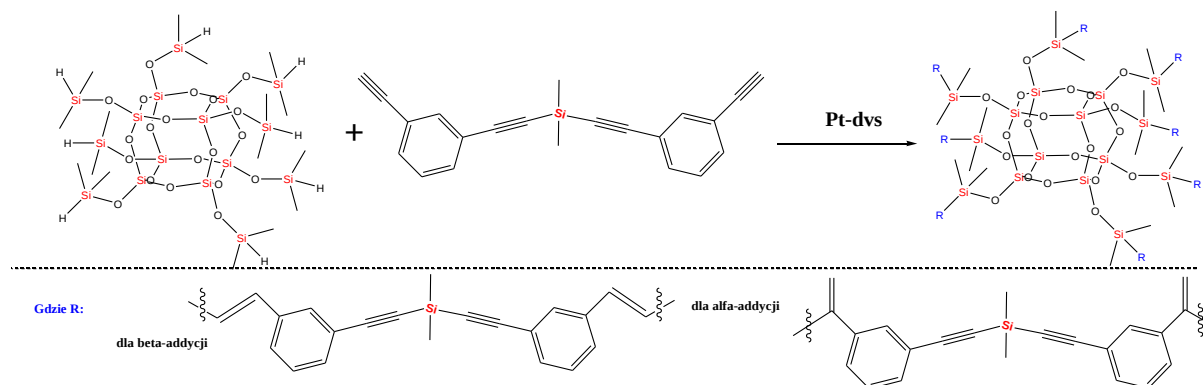
Rys.33. Schemat syntezy żywicy silseskwioxanowej z mostkami dialkylsiloksanowymi [72].

Podobnie do omawianych wcześniej przykładów także w przypadku syntezy żywic silseskwioxanowych sieciowanych pochodnymi polisiloksanowymi wykorzystywano proces hydrosililowania. Przykład stanowi tu praca zaprezentowana przez Pawlaka z ośrodka PAN w Łodzi. Substratami do syntezy żywic były w tym przypadku oktawinylsilseskwioxan oraz dwa różnej długości siloksany (tetrametylodisiloksan oraz oktametylotetrasiloksan), które poddano procesowi sieciowania w obecności katalizatora Karstedta. Co ciekawe zastosowanie krótszego siloksanu nie prowadzi bezpośrednio do otrzymania mniejszych porów w materiale. Użycie tetrametylodisiloksanu prowadzi do otrzymania nieregularnej struktury o szerokim rozkładzie porów. Natomiast wykorzystanie do syntezy oktametylotetrasiloksanu skutkuje wytworzeniem dobrze zorganizowanej i jednorodnej struktury. Oba materiały wykazują ponadto zależność wielkości porów od temperatury. Otrzymane materiały o nanoporowej strukturze mogą pełnić rolę molekularnych kontenerów dla małych związków organicznych [73].



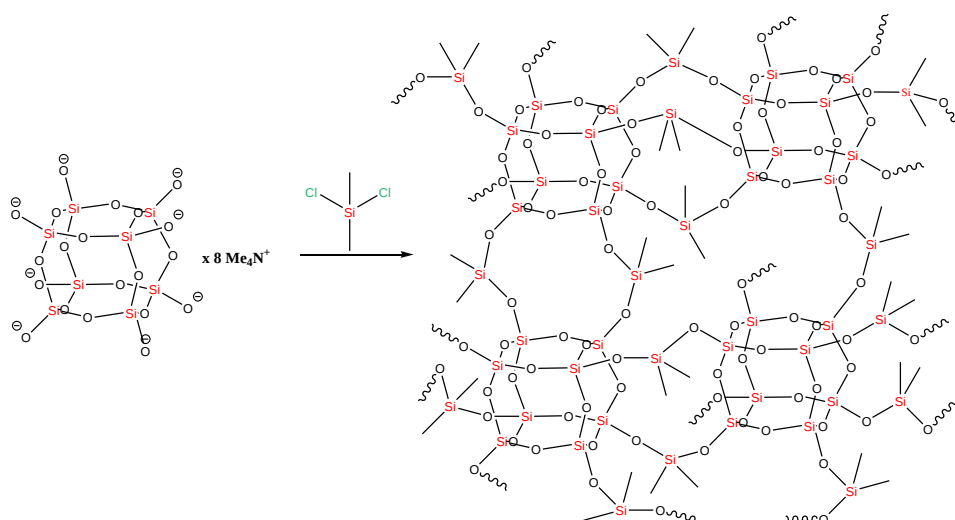
Rys.34. Schemat syntezy żywicy silseskwioxanowej z mostkami siloksanowymi [73].

Proces hydrosililowania wykorzystał także Zhou do otrzymania usieciowanych układów wykorzystując oktakis(dimetylowodorosiloksy)oktasilseskwioksan oraz bis((3-etynylofenylo)-etynylo)dimetylosilan. W wyniku sieciowania obu substratów w obecności katalizatora Karstedta otrzymano materiał o wysokiej odporności termicznej, którego temperatura 5 % ubytku masy wynosi aż 615 °C [74].



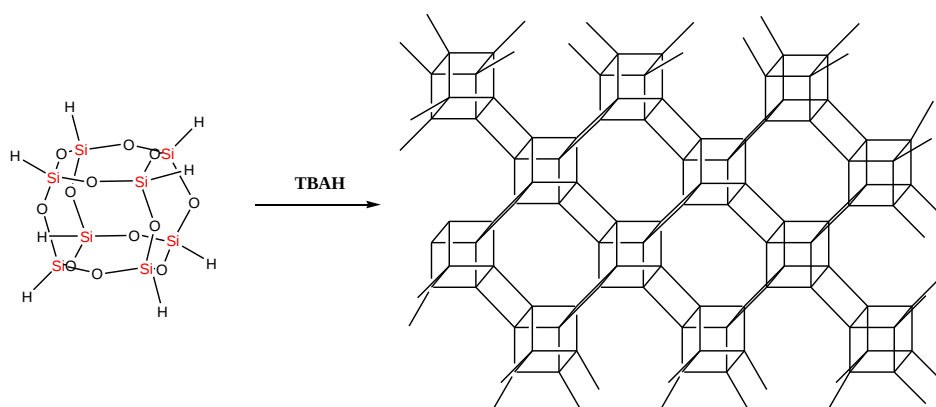
Rys.35. Schemat syntezy żywicy silseskwioksanowej sieciowanej w reakcji hydrosililowania [74].

Bardzo ciekawy, a zarazem prosty sposób syntezy zaproponował Hasegawa. Użył on relatywnie szybkiego do otrzymania i taniego substratu jakim jest oktaanion $[(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}]$, który w wyniku reakcji z dimetylodichlorosilanem pozwolił na otrzymanie przestrzennie usieciowanej struktury, której rdzenie zbudowane są z klatkowych silseskwioksanów połączonych ze sobą mostkami siloksanowymi. Prostota i unikanie drogich katalizatorów zdecydowanie promuje tę syntezę jako punkt wyjściowy do otrzymywania względnie tanich sieci przestrzennych opartych na pochodnych silseskwioksanów [75].



Rys.36. Schemat syntezy żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej [75].

Wspomnieć należy także o żywicy silseskwioksanowej pozbawionej mostków, utworzonej jedynie z cząsteczek silseskwioksanu połączonych bezpośrednio ze sobą. Tego typu syntezę zaproponowała grupa badawcza z AGH w Krakowie. Wykorzystano tu oktawodorosilseskwioksan, który w obecności wodorotlenku tetrabutylamonowego poddano sieciowaniu z wytworzeniem silnie usieciowanej struktury, pełniącej rolę prekursora materiałów krzemionkowych. Otrzymany materiał charakteryzuje się mezoporowatą strukturą, która została stworzona bez użycia templatów (szablonów) organicznych czy środków powierzchniowo czynnych – jak ma to zazwyczaj miejsce podczas syntezy materiałów mezoporowatych. Niestety charakter mezoporowaty tych związków zanika po procesie ceramizacji zachodzącej w atmosferze powietrza [76].



Rys.37. Schemat syntezy żywicy opartej wyłącznie na rdzeniach silseskwioksanów [76].

Powyższe zestawienie rodzajów żywic na bazie silseskwioksanów pokazuje, że jest to bardzo duża grupa związków wykazująca różne właściwości oraz jest otrzymywana z wykorzystaniem wielu rozmaitych typów reakcji. Główną cechą, która je charakteryzuje to wysoka stabilność termiczna oraz zazwyczaj mezoporowata struktura. W zależności od użytych łączników organicznych mogą wykazywać zdolność do adsorpcji gazów, fluorescencji, fotoczułości i termoczułości, posiadać wysoką powierzchnię właściwą oraz niską przewodność cieplną. Najczęściej stosowaną metodą do wytwarzania żywic silseskwioksanowych jest reakcja hydrosililowania. Jednak poza nią wykorzystywana jest także cała gama innych typów reakcji takich jak: reakcja Hecka, reakcja typu klik, reakcja Friedla-Craftsa, reakcje kondensacji grup organicznych, fotopolimeryzacja, tworzenie sieci wiązań wodorowych czy hydrolityczna kondensacja. Związki tego typu wykazują wiele pożądanых cech dlatego stanowią atrakcyjny kierunek badań i rozwoju nowych materiałów.

1.3. Metody funkcjonalizacji związków krzemoorganicznych

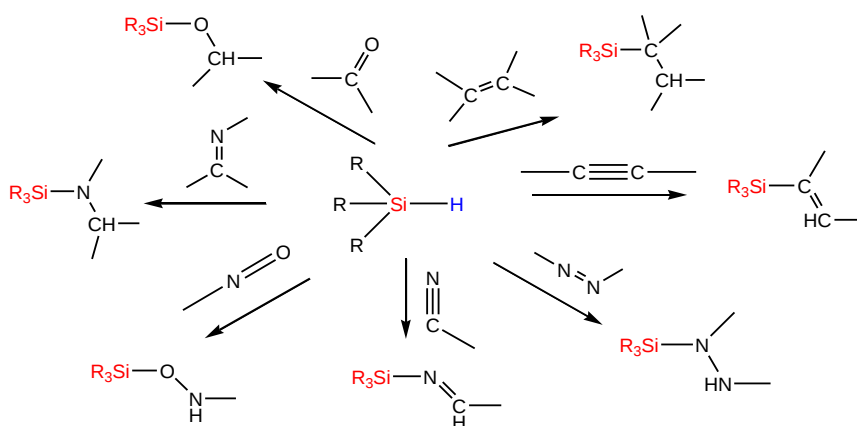
Zważywszy na fakt, że związki krzemoorganiczne tworzą szeroką gamę struktur, które zazwyczaj posiadają dużą reaktywność w wielu reakcjach chemicznych istnieje mnóstwo metod ich funkcjonalizacji. Wybór odpowiedniej procedury zależy często od natury substratu

oraz od oczekiwań względem końcowego produktu. Do najpowszechniej stosowanych zaliczyć należy hydrosililowanie, substytucję nukleofilową, metatezę krzyżową, sililujące sprzęganie oraz zdobywającą coraz szersze znaczenie reakcję Piersa-Rubinsztajna [77-97]. W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną najistotniejsze zagadnienia dotyczące wyżej wymienionych procesów.

1.3.1. Hydrosililowanie

Odkąd odkryto katalizowaną reakcję hydrosililowania olefin za pomocą kwasu chloroplatynowego w latach pięćdziesiątych dwudziestego wieku powstało wiele prac naukowych i patentów poświęconych temu procesowi. Pierwszy całościowego zebrania i opisanie tematu podjął się profesor Marciniak wraz z poznańską grupą badawczą w książce: *“Comprehensive Handbook on Hydrosilylation”* z 1992 roku. Jej ogromna sława przyniosła jej miano „Biblii hydrosililowania”, a ze względu na niemalejące zainteresowanie naukowców tą reakcją książka ta doczekała się wznowienia z uaktualnieniem tematyki w książce z 2009 *„Hydrosilylation - A Comprehensive Review on Recent Advances”*. Reakcja hydrosililowania jest zdecydowanie najczęściej stosowaną metodą modyfikacji związków krzemooorganicznych [98-99].

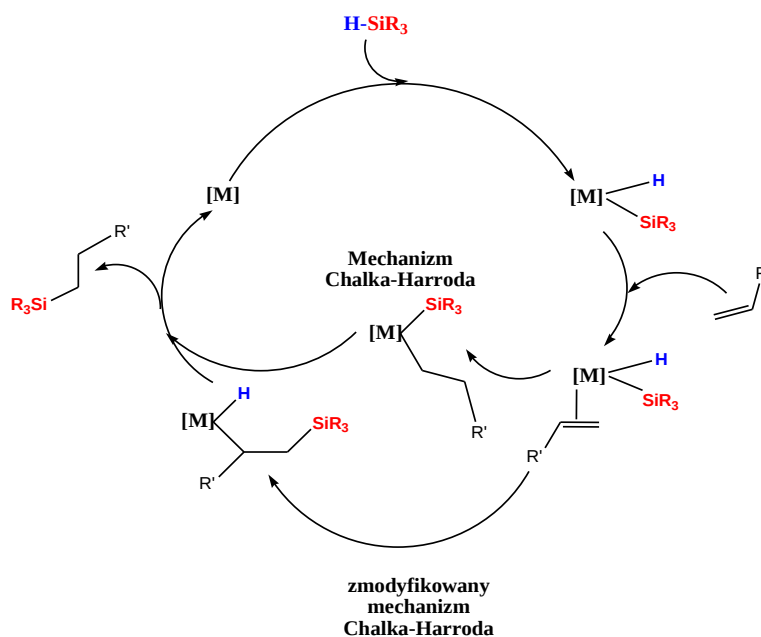
Nazwa hydrosililowanie odnosi się do reakcji addycji organicznych i nieorganicznych wodorków krzemu do wiązań wielokrotnych, w szczególności: węgiel-węgiel, węgiel-heteroatom (węgiel-tlen, węgiel-azot) oraz wiązań heteroatom-heteroatom (azot-azot, azot-tlen). Pierwsza reakcja hydrosililowania została opisana już w roku 1947. Była to reakcja pomiędzy trichlorosilanem i 1-oktenem katalizowana nadtlenkiem acetylu. Jednak dopiero odkrycie kwasu heksachloroplatynowego jako bardzo wydajnego katalizatora tej reakcji przez Speiera w roku 1957 rozpoczęło prawdziwą rewolucję w tej dziedzinie nauki. Setki prac naukowych dotyczących tego procesu szybko przeniosły się na tonażową produkcję związków szeroko znanych jako silikony, które od tej pory mogły być syntezowane właściwie do dowolnej pochodnej, którą łatwo było zaprojektować i otrzymać.



Rys.38. Ogólny schemat przekroju reakcji hydrosililowania z różnymi organicznymi grupami funkcyjnymi.

Reakcja ta może zachodzić w obecności wolnych rodników w mieszaninie reakcyjnej lecz tego typu reakcje są trudne do kontrolowania. Jako katalizatory reakcji hydrosililowania sprawdzają się również związki nukleofilowo-elektrofilowe, mimo to i tak najczęściej stosuje się kompleksy metali przejściowych jako katalizatory tej reakcji. W przemyśle stosuje się również katalizatory w postaci metali przejściowych osadzonych na nośnikach takich jak krzemionka, węgiel aktywny, czy różne polimery i kopolimery organiczne [98].

Chalk i Harrod jako pierwsi w 1965 roku zaproponowali mechanizm reakcji hydrosililowania. Był on oparty na badaniach reakcji z kwasem chloroplatynowym jako prekursorem, który miał opisywać generalne zachowanie się innych kompleksów metali przejściowych w tym procesie. Poniższy schemat reakcji prezentuje etapy mechanizmu hydrosililowania: utleniającą addycję oraz redukującą eliminację (rysunek 39). Na początku trójpodstawiony silan R_3Si-H ulega utleniającej addycji do metalu (zazwyczaj o konfiguracji d^8 lub d^{10}), w kolejnym kroku do metalicznego centrum kompleksu koordynuje alken. W tym momencie następuje insercja alkenu do wiązania metal-wodór ($[M-H]$) i tak powstały kompleks metal(silil)(alkil) ulega redukcyjnej eliminacji z utworzeniem wiązania krzem-węgiel i regeneracji katalizatora. Ten uproszczony mechanizm jednak nie do końca wyjaśnia tworzenia się nienasyconych krzemoorganicznych produktów (winylosilanów), które czasem towarzyszą tej reakcji. Jednak dla rozważań tej pracy doktorskiej nie będzie konieczne omawianie tak szczegółowo tego procesu.

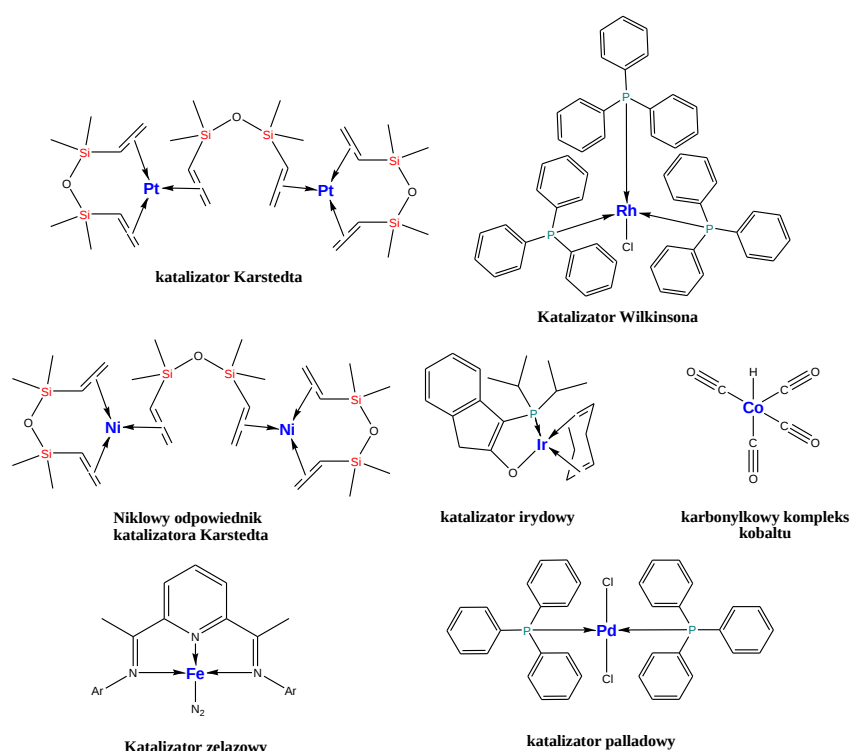


Rys.39. Mechanizm reakcji wg Chalka-Harroda.

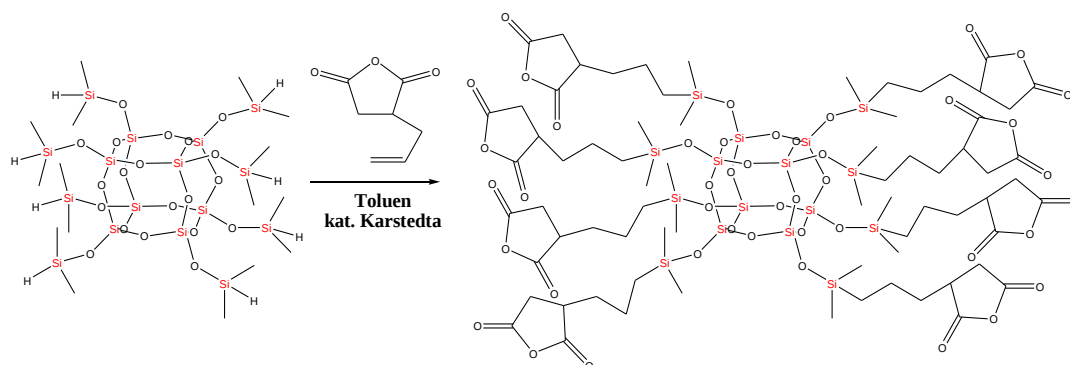
Do najczęściej stosowanych katalizatorów hydrosililowania opartych na metalach przejściowych są zaliczane kompleksy platyny, rodu, palladu, niklu, irydu kobaltu oraz żelaza (przykładowe struktury zostały przedstawione na rysunku 40). Reakcja hydrosililowania prowadzona na różnych centrach metalicznych może prowadzić do otrzymania różnych

produktów, w tym do powstania nieoczekiwanych produktów ubocznych, dlatego bardzo ważne jest dobranie odpowiedniego katalizatora do danego procesu chemicznego.

Pomimo tak szerokiej palety związków kompleksowych większości metali przejściowych, dla których udowodniono ich aktywność katalityczną w reakcji hydrosililowania, zdecydowanie najszerszej stosuje się (szczególnie w przemyśle) katalizatory platynowe. Sztandarowymi i najchętniej stosowanymi przez swoją wysoką wydajność katalityczną katalizatorami są: kwas heksachloroplatynowy (H_2PtCl_6) w izopropanolu zwany katalizatorem Speiera oraz katalizator Karstedta (jego wzór znajduje się na rysunku 40), czyli roztwór platyny skoordynowanej poprzez cząsteczki tetrametylodiwinylodisiloksanu, zazwyczaj w roztworze ksylenu [100-119].



Rys.40. Struktury katalizatorów reakcji hydrosililowania opartych na różnych metalach przejściowych.



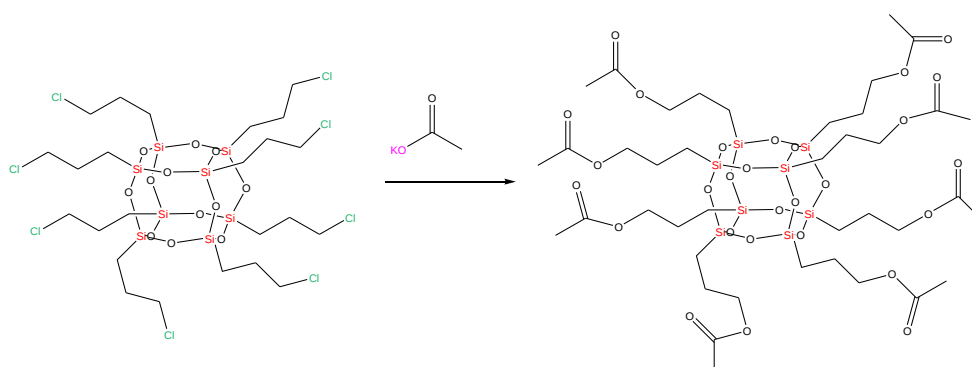
Rys.41. Przykład wykorzystania reakcji hydrosililowania do otrzymywania funkcjonalizowanych silseskwioksanów [199].

1.3.2. Substytucja nukleofilowa

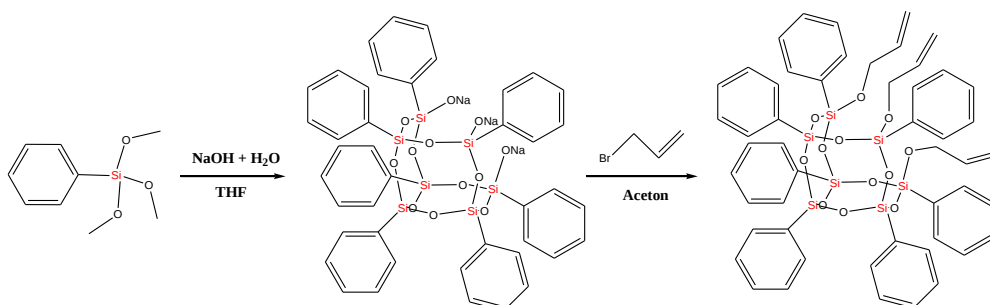
Bardzo popularną organiczną grupą funkcyjną występującą w związkach krzemoorganicznych jest grupa halogenoalkilowa. Jej atrakcyjność sprowadza się do tego, że wiązanie pomiędzy atomem węgla a atomem halogenowca jest częściowo spolaryzowane przez co staje się podatna na ataki nukleofilowe. Im cięższy atom fluorowca jest podstawiony do łańcucha alkilowego tym łatwiej reakcja substytucji zachodzi, im niższa rzędowość atomu węgla podstawionego przez atom fluorowca tym również łatwiej zachodzi reakcja substytucji [120]. Zazwyczaj nukleofilami w tych reakcjach są różnego rodzaju sole (organiczne i nieorganiczne) mocnych zasad – nawet silanole wykorzystywane są w tej roli [121]. Również związki aminowe mogą pełnić funkcję czynnika nukleofilowego [122-125].



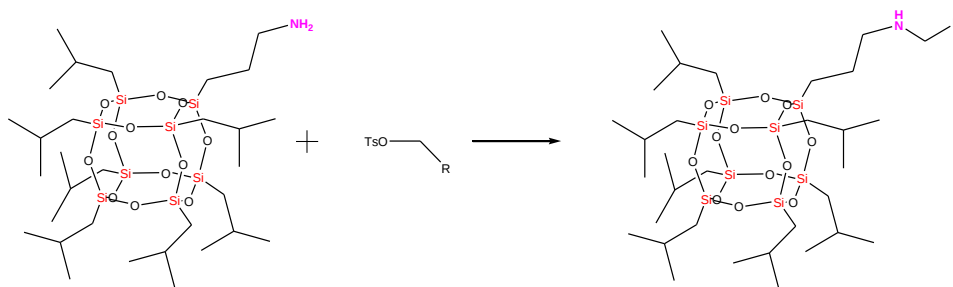
Rys.42. Schemat ogólny substytucji nukleofilowej.



Rys.43. Substytucja nukleofilowa z wykorzystaniem octanu potasu jako nukleofila.

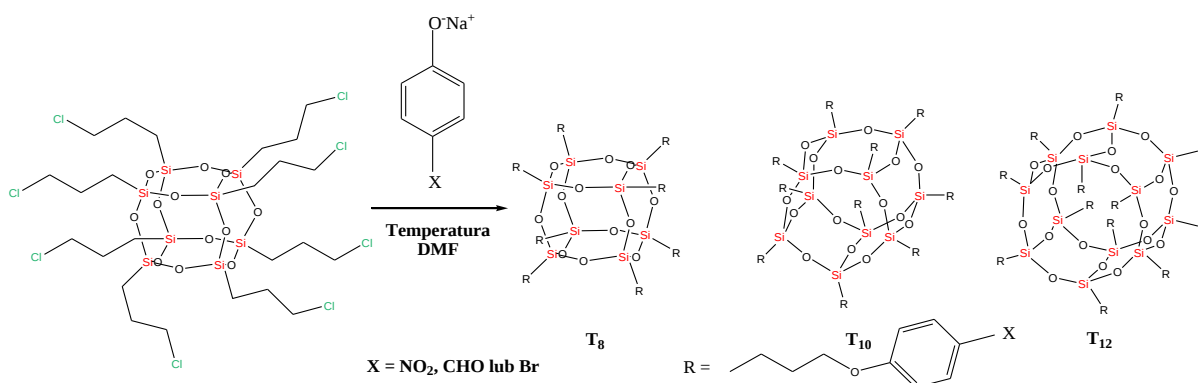


Rys.44. Wykorzystanie silanolanu silseskwioxanu w reakcji substytucji nukleofilowej.



Rys.45. Schemat wykorzystania pochodnej 3-aminopropylowej silseskwioksanu w reakcji substytucji nukleofilowej.

Zbyt silny nukleofilowy charakter stosowanych substratów może doprowadzić do przegrupowania rdzenia klatki silseskwioksanowej lub nawet do jej degradacji. Bardzo dobrze tego typu efekty opisane są w pracy Chimjarna z 2014 [126].



Rys.46. Schemat reakcji przegrupowania klatki silseskwioksanowej w trakcie reakcji substytucji nukleofilowej [126].

1.3.3. Metateza krzyżowa

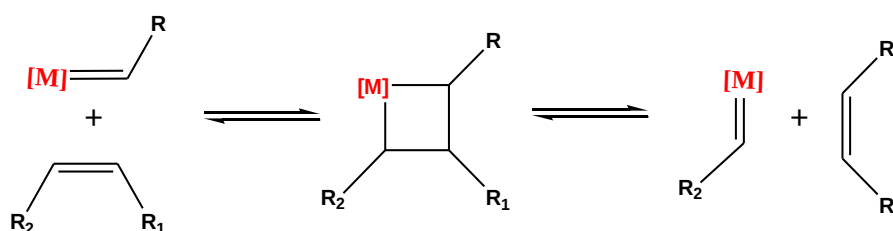
Metateza krzyżowa alkenów jest ważną metodą syntetyczną w chemii organicznej, tworzeniu oligo- i polimerów oraz funkcjonalizacji związków krzemoorganicznych [127-140]. Ogromny postęp w metatezie olefin był możliwy tylko dzięki rozwinięciu palety dobrze zdefiniowanych katalizatorów o dużej aktywności i stabilności. Prawie 20 lat po wyjaśnieniu przez Chauvina w 1971 roku katalitycznego mechanizmu reakcji metatezy opracowano dwie rodziny dobrze zdefiniowanych katalizatorów tego procesu. Wydajny katalizator typu Schrocka bazujący na alkilidynie molibdenu został pierwszy raz opisany w 1990 roku, a alkilidynowe katalizatory oparte na rutenie zostały w 1992 roku opisane przez Grubbsa. Ze względu na relatywnie wysoką stabilność kompleksów rutenu i ich tolerancję na większość grup funkcyjnych bardzo szybko rozwinęła się cała gama katalizatorów bazująca na tym metalu [141].

Słowo metateza pochodzi z greki i oznacza transpozycję. Metateza pomiędzy dwoma parami jonów jest długo znanym przykładem tego rodzaju reakcji i polega na wymianie jonów pomiędzy parami [200].



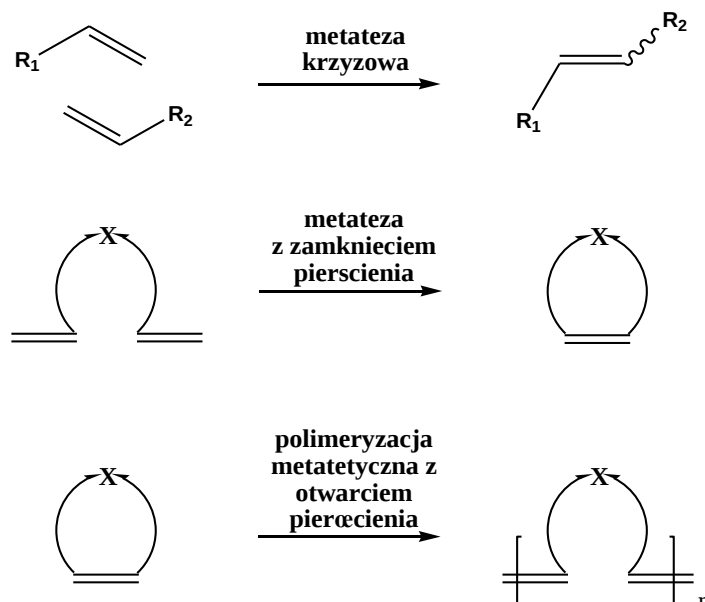
Rys.47. Ogólny schemat metatezy par jonów.

W przypadku metatezy olefin w reakcji biorą udział alkeny, alkiny lub ich pochodne. Reakcja przebiega na wiązaniach wielokrotnych węgiel-węgiel, w wyniku czego następuje skoordynowane pękanie dwóch wiązań wielokrotnych i powstanie na ich miejscu dwóch nowych wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel [200].



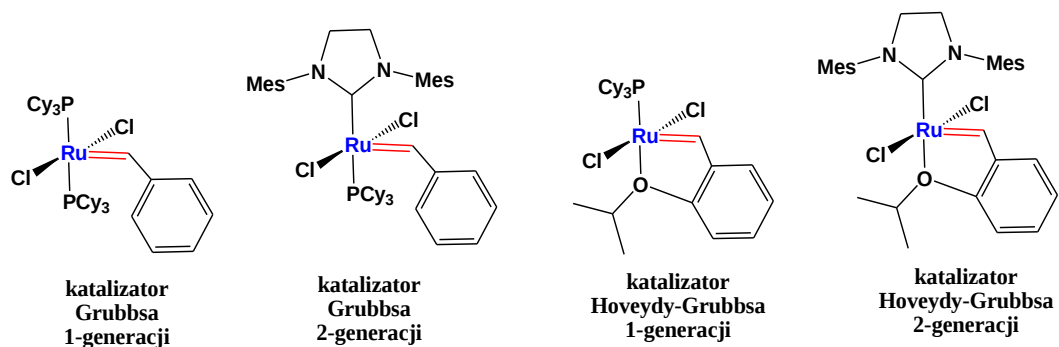
Rys.48. Mechanizm metatezy olefin.

Do najczęściej stosowanych typów reakcji metatetycznych olefin możemy zaliczyć: metatezę krzyżową, metatezę z zamknięciem pierścienia oraz metatetyczną polimeryzację z otwarciem pierścienia [142].

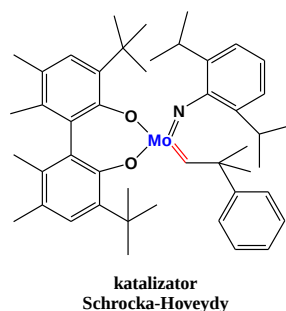


Rys.49. Najczęstsze typy reakcji metatetycznych.

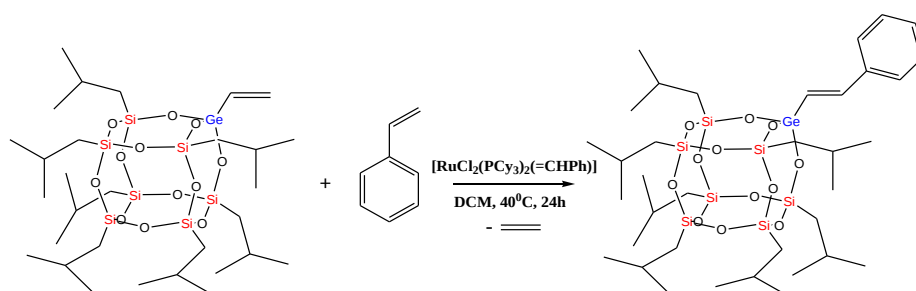
Z powodu ogromnego znaczenia jakiego nabrała metateza olefin w przemyśle i tworzeniu nowych związków panowie Yves Chauvin, Robert Grubbs i Richard Schrock otrzymali w 2005 roku wspólnie nagrodę Nobla za osiągnięcia w tej dziedzinie nauki.



Rys.50. Najpopularniejsze katalizatory rutenowe używane w reakcjach metatezy.



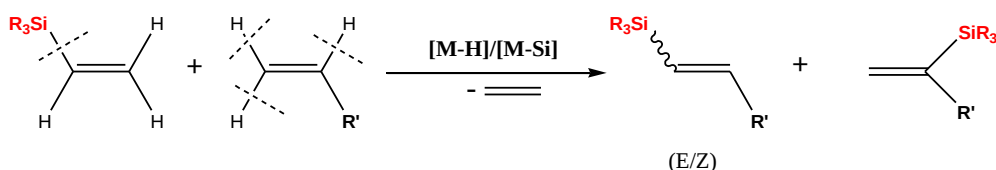
Rys.51. Wzór katalizatora Schrocka-Hoveydy.



Rys.52. Przykład reakcji metatezy olefin z udziałem monowinylogermasilseskwioksanu [44].

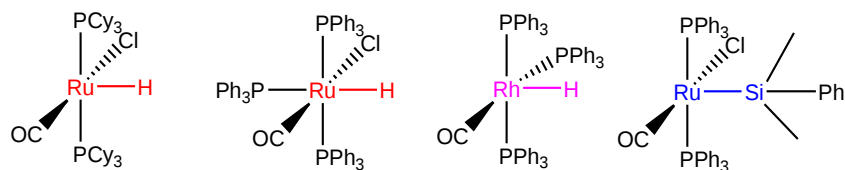
1.3.4. Sililujące sprzęganie

Reakcja sililującego sprzęgania jest reakcją podobną do reakcji metatezy olefin lecz przebiega według innego mechanizmu. W sililującym sprzęganiu zawsze jednym z substratów jest związek zawierający ugrupowanie winylosililowe. Poza odmiennością w mechanizmie reakcji pomiędzy metatezą olefin, a sililującym sprzęganiem jest również różnica w rodzaju katalizatorów stosowanych w procesie. Jak już wyżej wspomniano katalizatory metatezy oparte są na karbenowych (alkilidenowych) kompleksach, natomiast w procesie sililującego sprzęgania używa się wodorkowych lub sililowych katalizatorów opartych zazwyczaj na takich metalach jak: ruten, iryd, kobalt i rod [143-150].



Gdzie: M = Ru, Ir, Rh

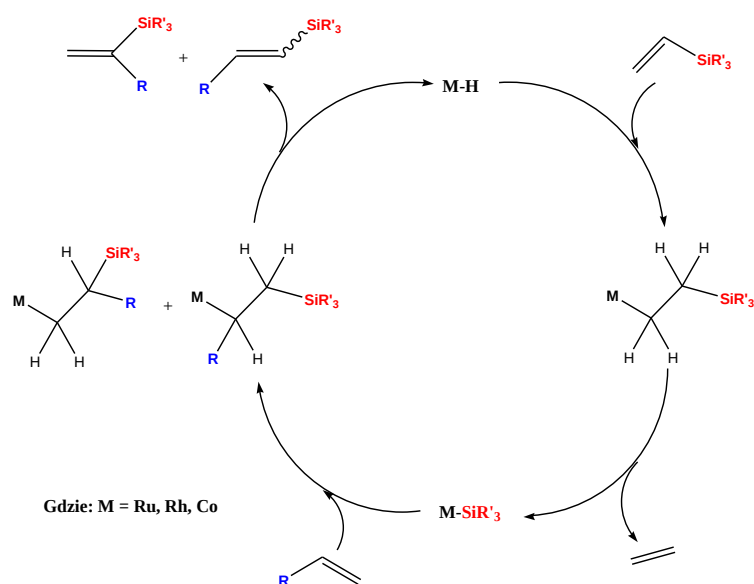
Rys.53. Ogólny schemat reakcji sililującego sprzęgania.



Rys.54. Przykłady wodorkowych i sililowych katalizatorów opartych na rutenie i rodzie.

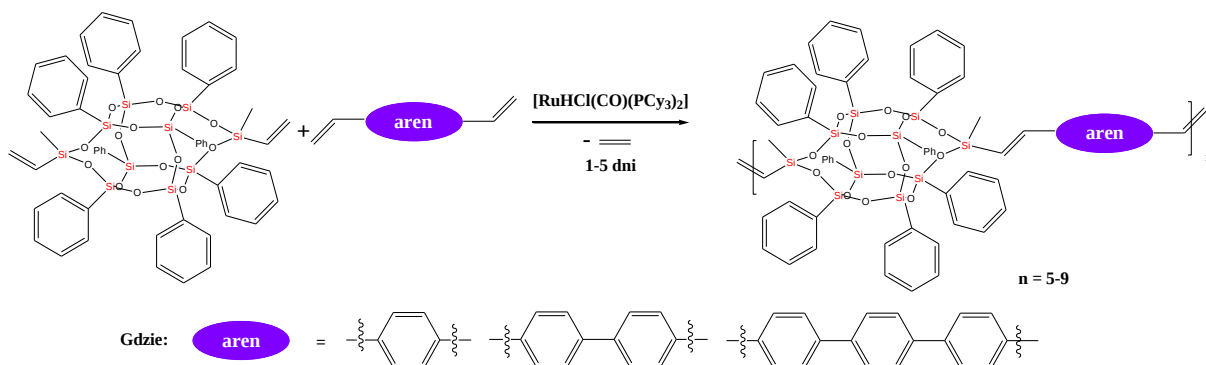
Sililujące sprzęganie zostało odkryte przez profesora Bogdana Marcińca w 1984 roku. Mechanizm tego procesu dla katalizatora rutenowego został zaproponowany przez Wakatsuki, a następnie został on poprawiony przez grupę naukową profesora Marcińca. W pierwszym etapie procesu następuje insercja winylosilanu do wiązania metal-wodór. W drugim kroku następuje β -transfer krzemu do metalu z wydzielaniem etylenu i powstaniem wiązania metal-krzem. W trzecim etapie następuje insercja alkenu do wiązania metal-krzem później zachodzi β -transfer wodoru do centrum metalicznego z eliminacją podstawionego winylosilanu (mechanizm przedstawiony jest na rysunku 55).

Intensywne prace naukowe prowadzone przez grupę profesora Marcińca od lat dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku zaowocowały rozwinięciem selektywnych metod syntezy β -funkcjonalizowanych winylopodstawionych związków krzemu za pomocą sililującego sprzęgania [151-153].



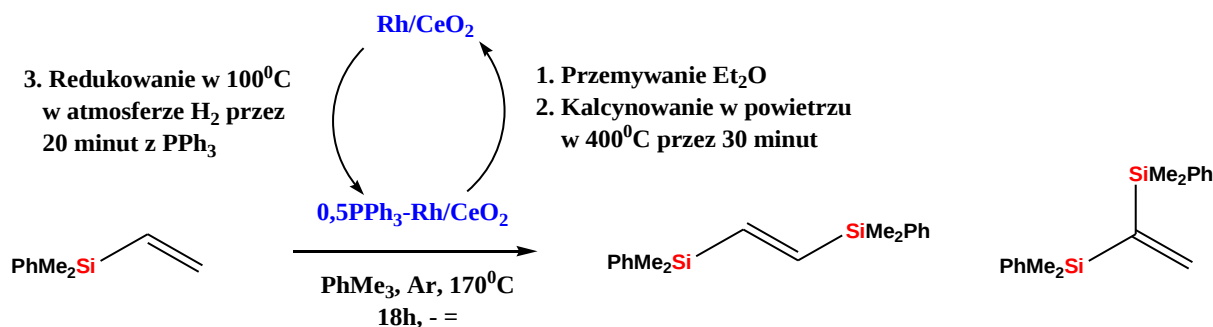
Rys.55. Mechanizm reakcji sililującego sprzęgania.

Jednym z wielu przykładów wykorzystania reakcji sililującego sprzęgania jest kopolimeryzacja diwinylosilsekwoksanu ze związkami diwinyloaryłowymi prowadząca do otrzymania oligomerycznych układów zawierających sprzężone układy wiązań wielokrotnych [26].



Rys.56. Kopolimeryzacja z wykorzystaniem reakcji sililującego sprzęgania.

W 2015 roku ukazała się pierwsza publikacja opisująca wykorzystanie heterogenicznego katalizatora reakcji sililującego sprzęgania. Katalizator ten oparty jest na stabilizowanym fosfinami rodzie osadzonym na tlenku ceru. Po każdym cyklu katalitycznym rod osadzony na nośniku jest redukowany w atmosferze wodoru i stabilizowany porcją fosfin. Jako reakcję testową zaprezentowano homosprzęganie fenylodimetylowinylosilanu otrzymując konwersję substratu na poziomie 94% i wydajność na poziomie 72% [154].

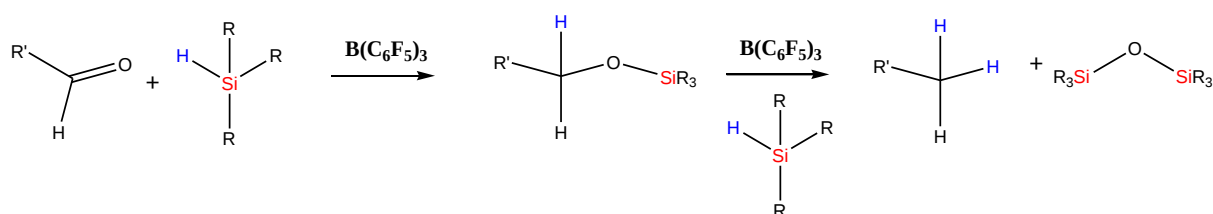


Rys.57. Schemat pierwszej reakcji sililującego sprzęgania przeprowadzonej na katalizatorze heterogenicznym.

1.3.5. Reakcja Piersa-Rubinsztajna

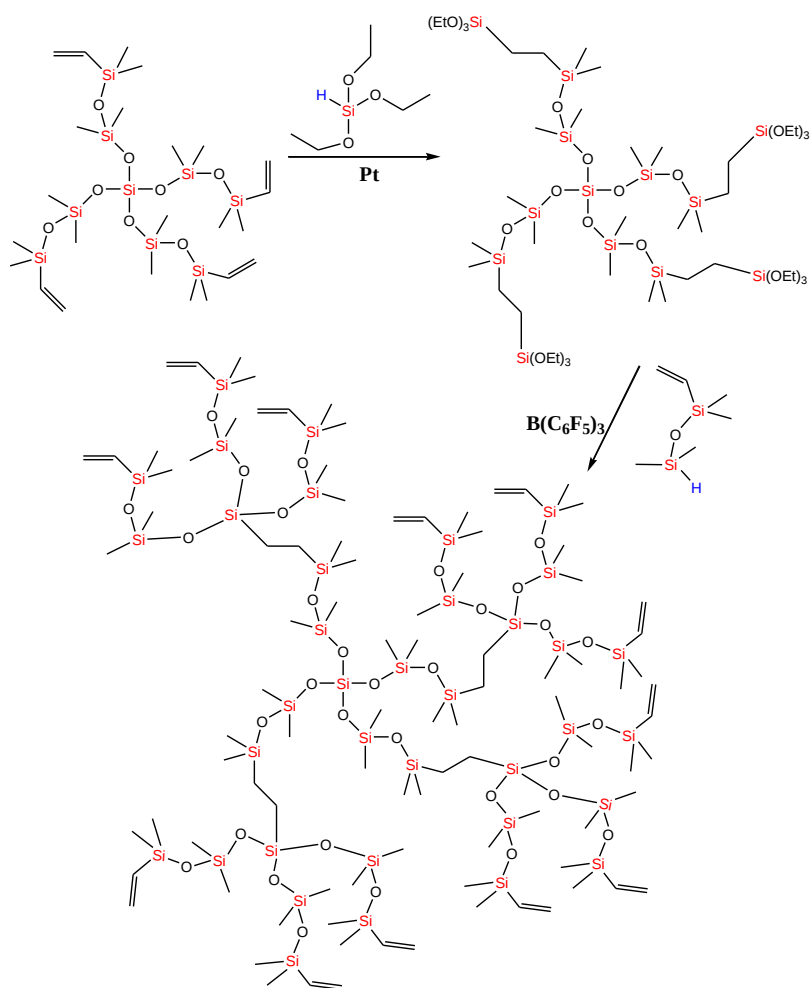
W serii artykułów wstępnych Piers udowydniał, że redukcja związków karbonylowych, tiokarbonylowych, iminowych i związków z innymi grupami funkcyjnymi z użyciem hydrosilanów może być katalizowana przy użyciu hydrofobicznego kwasu Lewisa pod postacią B(C₆F₅)₃. W swoich badaniach mechanistycznych odnotował również, że poza samą redukcją w trakcie reakcji i tworzeniu się przejściowego alkoksylsilanu może powstawać także siloksan jako produkt uboczny.

Z kolei Rubinsztajn i Cella spojrzeli na ten wynik z perspektywy chemii krzemu. Postanowili wykorzystać ten produkt uboczny w chemii organicznej do syntezy polimerów. Tak więc reakcja Piersa-Rubinsztajna odnosi się do reakcji pomiędzy wodorosilanem i alkoksylsilanem prowadzącej do powstania alkanu i siloksanu. Proces może być stosowany dla małych molekuł, ale także dla dużych cząsteczek i związków [155-158].



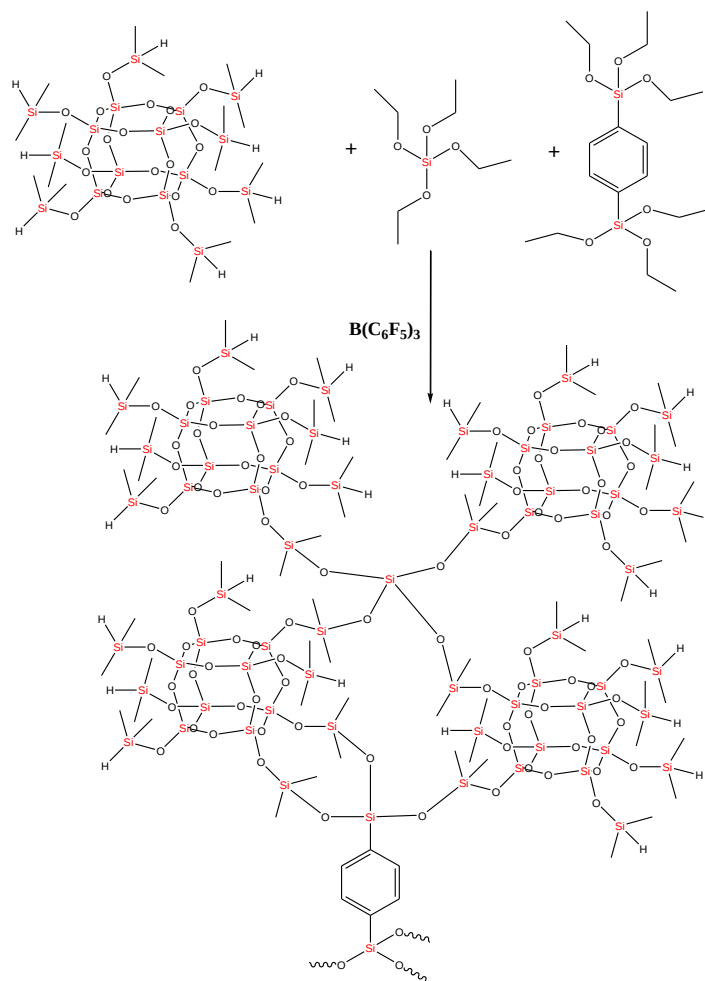
Rys.58. Schemat przedstawiający genezę reakcji Piersa-Rubinsztajna.

Reakcja Piersa-Rubinsztajna w połączeniu z reakcją hydrosililowania doskonale sprawdza się w budowie dendrymerów silikonowych, czego przykładem jest praca Johna Grande i współpracowników z 2014 roku. Schemat reakcji wykorzystanej do budowy tych dendrycznych układów przedstawiono poniżej [159].



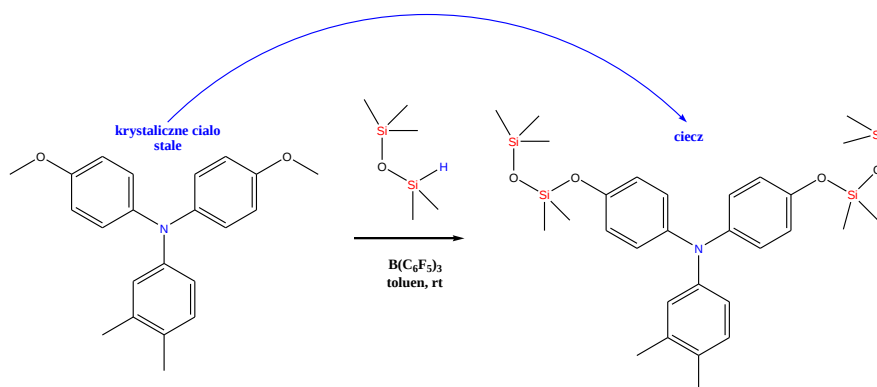
Rys.59. Otrzymywanie dendrymerów krzemoorganicznych z wykorzystaniem reakcji hydrosililowania i reakcji Piersa-Rubinsztajna.

Wykorzystując do tej reakcji oktawodorosilsekwoksany jako źródło wiązania Si-H oraz trialkoksy- i tetraalkoksy-silany można otrzymać przestrzennie usieciowaną strukturę. Jeżeli użyjemy niedomiaru grup alkoksyłowych w stosunku do ilości wiązań wodór-krzem otrzymujemy żywicę silsekwoksanową potencjalnie podatną na reakcję hydrosililowania [160].



Rys.60. Schemat otrzymywania żywicy silseskwioksanowej z wykorzystaniem reakcji Piersa-Rubinsztajna.

Pomimo, że boronowy katalizator reakcji Piersa-Rubinsztajna powinien koordynować do amin to autorzy publikacji o tytule: " *Siloxane-Triarylamine Hybrids: Discrete Room Temperature Liquid Triarylamine via the Piers-Rubinsztajn Reaction*" udowadniają, że wykorzystując triaryloaminy (które często są wykorzystywane jak półprzewodniki typu p) ulegają tej reakcji, a występujące oddziaływanie B-N jest na tyle słabe w tym wypadku, że nie przeszkadza w zajściu procesu. Dzięki podstawieniu grupy siloksanowej do aminy udało się ją przeprowadzić z ciała stałego w ciecz. Autorzy publikacji uważają, że ta strategia syntetyczna może stać się jedną z łatwiejszych dróg syntetycznych do otrzymywania ciekłych amin aromatycznych dla optoelektroniki [161].



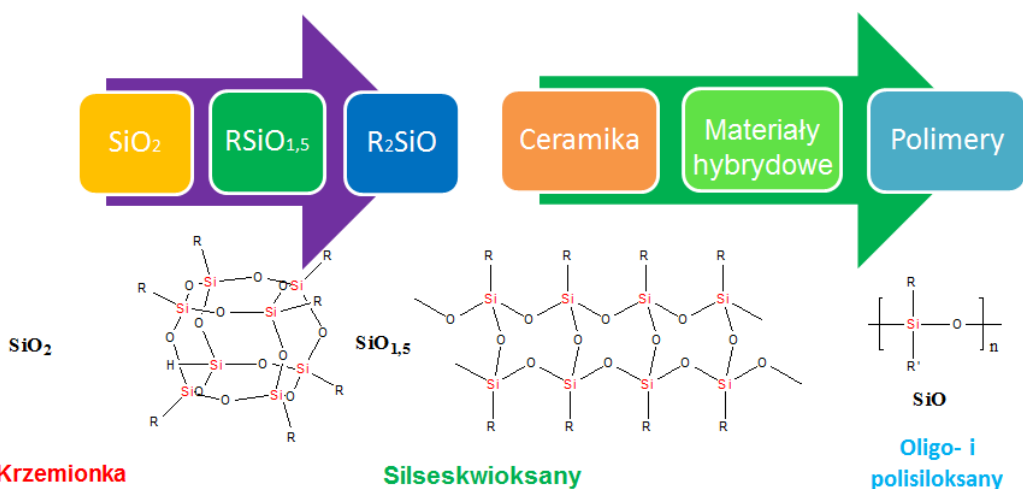
Rys.61. Schemat otrzymywania siliłowanej aminy aromatycznej.

1.4. Kierunki zastosowań silseskwioksanów

Podczas gdy polimery uznawano za materiały definiujące dwudziesty wiek naszej ery, obecnie uważa się, że materiałami definiującymi dwudziesty pierwszy wiek będą materiały hybrydowe, w których dwa lub więcej składników połączonych w jeden materiał – pozwoli na otrzymanie materiałów o nowych, nieosiągalnych wcześniej właściwościach.

Projektowanie i synteza materiałów hybrydowych o zadanych właściwościach wymaga jednak dostępu do odpowiednich elementów składowych. Na początku były to zwykle (zazwyczaj nieorganiczne) wypełniacze. Obecnie natomiast, w dobie nanotechnologii możemy otrzymać dużo lepsze i wykraczające poza znane granice właściwości materiały, dzięki nanonapełniaczom takim jak polimery dendrymeryczne, nanorurki węglowe, grafen, fulereny, czy oligomeryczne poliedryczne silseskwioksany [162-177]. Zwłaszcza te ostatnie z uwagi na swoje unikalne właściwości fizyko-chemiczne oraz łatwość modyfikacji i adaptacji do różnych układów wydają się być bardzo interesujące.

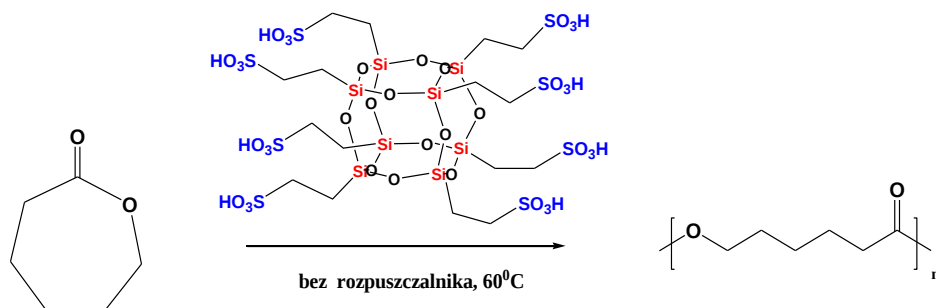
Ze względu na specyficzną budowę silseskwioksanów, zajmują one pośrednie miejsce pomiędzy krzemionką (SiO_2) a (poli)siloksanami (SiO) dzięki czemu wykazują po części właściwości materiałów ceramicznych (wysoką odporność termiczną, chemiczną i radiacyjną oraz transparentność optyczną) oraz polimerów - polisiloksanów (dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, łatwą funkcjonalizację przy pomocy konwencjonalnych technik chemicznych, łatwość obróbki oraz niską toksyczność). Dzięki licznym możliwościom ich funkcjonalizacji, możliwości aplikacyjne silseskwioksanów są niezwykle szerokie. Mogą one być związane chemicznie z matrycą polimerową lub fizycznie zmieszane z materiałem tworzącym osnowę dając materiały hybrydowe różnych klas o polepszonych właściwościach [178].



Rys.62. Miejsce silseskwioxanów na tle innych wielkocząsteczkowych związków krzemu.

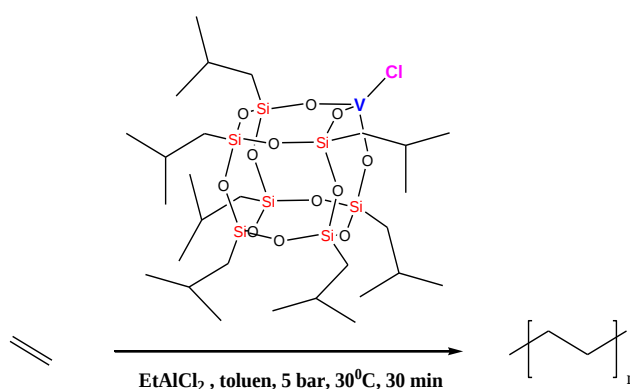
Do najważniejszych obszarów wykorzystania silseskwioxanów zaliczyć należy: chemię, inżynierię materiałową, fizykę polimerów, badania powierzchni, materiały kompozytowe, materiały lotnicze, materiały dentystyczne, inżynierię tkankową, farmację, produkcję litograficzną, ogniwa paliwowe, budowanie baterii oraz ciekłych kryształów, produkcję diod LED, tworzenie czujników, oraz zastosowania fotowoltaniczne i biomedyczne jak również syntezę katalizatorów homogenicznych [179-185].

Jednym z przykładów wykorzystania silseskwioxanów jako katalizatorów jest synteza funkcjonalizowanego grupami sulfonowymi oktasilseskwioxanu, a następnie wykorzystanie go do przeprowadzenia reakcji polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu i w konsekwencji otrzymanie biodegradowalnego poliestru, który posiada wiele cennych właściwości takich jak: wysoce kontrolowana zdolność do rozkładu, mieszalność z innymi polimerami, biokompatybilność i stabilność w inżynierii tkankowej. Ten bogaty w centra kwasowe Brønsteda silseskwioxan pozwala w kontrolowany sposób prowadzić proces wspomnianej polimeryzacji. Dodatkowo wykazuje wyższą aktywność katalityczną w porównaniu z innymi konwencjonalnymi katalizatorami kwasowymi (na przykład zeolitami) [186].



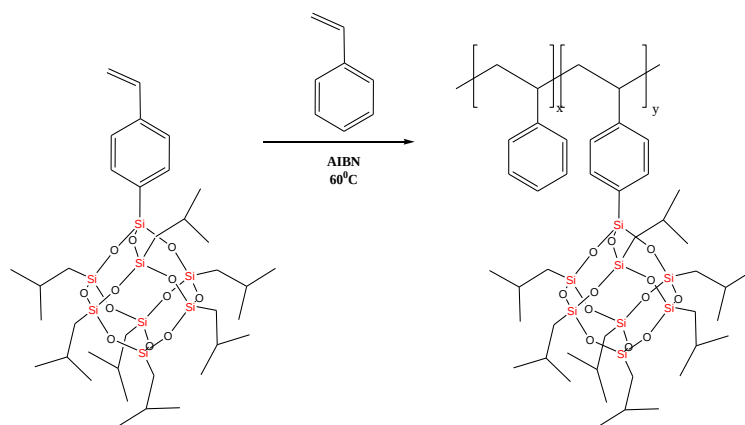
Rys.63. Wykorzystanie silseskwioxanu jako katalizatora reakcji polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu.

Innym przykładem użycia silseskwioksanów w katalizie jest wykorzystanie heptaizobutyloвого silseskwioksanu zawierającego w narożu atom wanadu, który wraz z chlorkiem etyloglinu tworzą bardzo wydajny układ katalityczny procesu polimeryzacji etylenu. Otrzymany katalizator, podobnie jak klasyczne oparte na wanadzie katalizatory Zieglera-Natty promuje powstawanie polietylenu o wysokiej lub bardzo wysokiej masie cząsteczkowej (nawet do kilku milionów gram na mol). Co ważne zapewniają również bardzo wąską polidispersję polimeru. Aktywność katalityczna dla tego związku była porównywana do innych katalizatorów niemetalocenowych wanadu. Wyniki badań sugerują, że ligand w postaci silseskwioksanu wpływa korzystnie na trwałość takiego katalizatora w procesie polimeryzacji etylenu. Ponadto tego typu katalizator jest zdolny do prowadzenia procesu polimeryzacji monomerów o większej zawadzie sterycznej (np. dla 1-oktenu) uzyskując polimer bogaty w formę izotaktyczną (nawet powyżej 75%) [187].



Rys.64. Polimeryzacja etylenu z wykorzystaniem wanadosilseskwioksanu jako katalizatora.

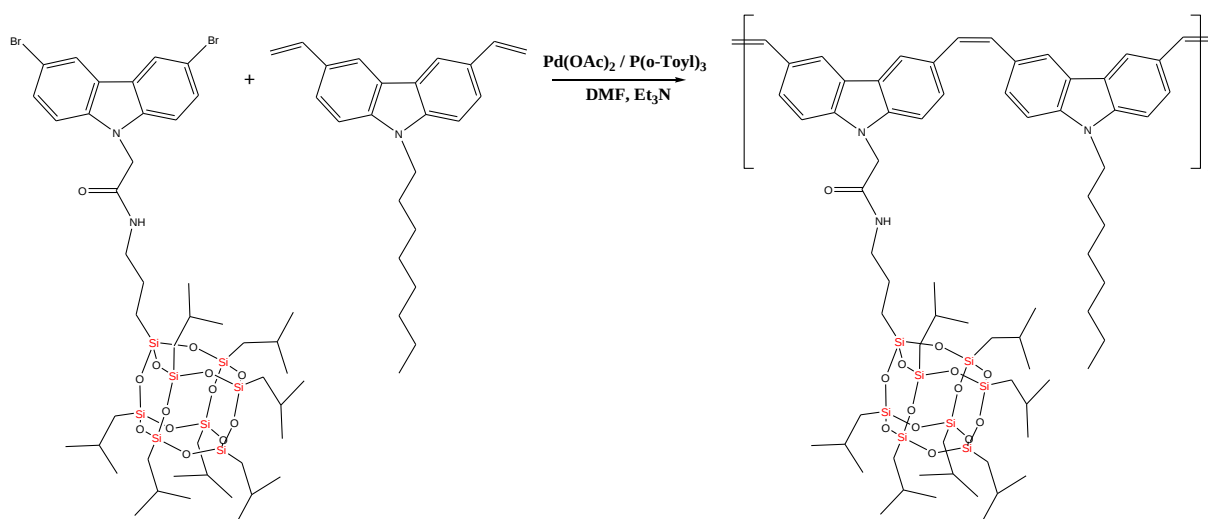
Powszechnym zastosowaniem silseskwioksanów jest wykorzystanie ich jako komonomerów w reakcji polimeryzacji, dzięki czemu od razu po reakcji polimeryzacji otrzymywany jest polimer hybrydowy. Doskonałym przykładem tego typu procesu jest synteza kopolimeru styrenowo-monostyryloheptaizobutylooktasilseskwioksanowego. Rezultaty badań otrzymanego termoplastycznego polimeru wykazały, że obecność silseskwioksanów w łańcuchach bocznych wpłynęła drastycznie na zwiększenie odporności termicznej oraz na zmianę rozpuszczalności polimeru. Ważną obserwacją jest też to, że ilość użytego monomeru silseskwioksanowego do ilości monomeru styrenowego jest zachowana po procesie polimeryzacji. Jest to ważna informacja ponieważ konwersja substratów w procesie wynosi około 50 %, a to oznacza, że oba monomery wykazują zbliżoną reaktywność [201].



Rys.65. Otrzymywanie kopolimeru z użyciem komonomera silseskwioxanowego [201].

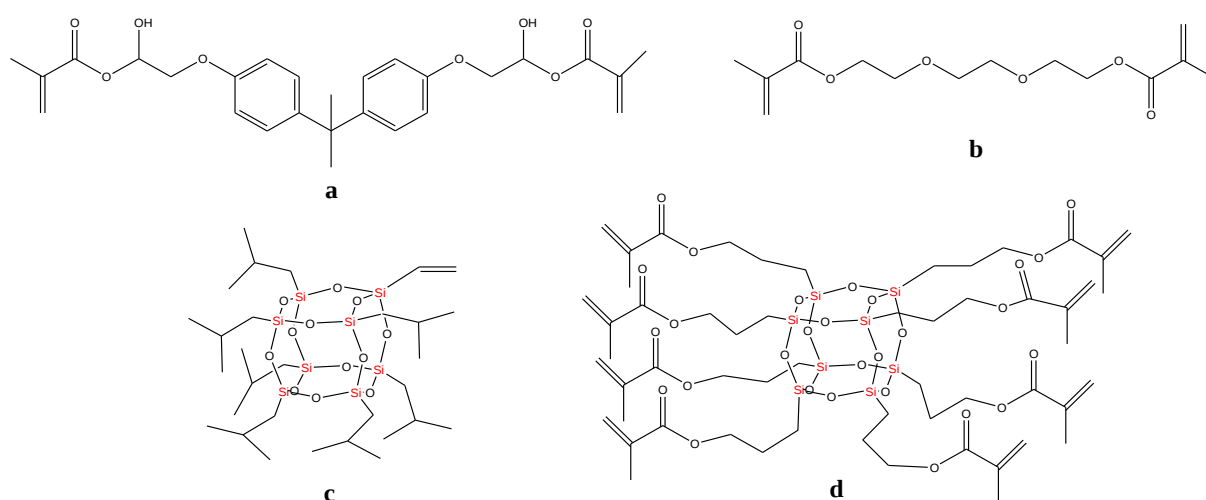
Huang i współautorzy w publikacji z 2016 roku opisują wykorzystanie silseskwioxanów jako roztworów dodatkowych lub powłok blokujących powstawanie dziur prowadzących do zwiększenia emisji elektroluminescencji zielonych urządzeń emitujących światło (LED) opartych o nanokryształy perowskitu. Obecność silseskwioxanów w tym układzie zapewnia zwiększenie pokrycia powierzchni i poprawia jego cechy morfologiczne. Ich użycie umożliwiło ponad 17-krotne zwiększenie jakości jasności barwy w porównaniu do urządzenia referencyjnego [188].

Również autorzy publikacji o tytule: „*Influence of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) on blue light-emitting materials for OLED*” udowadniają pozytywny wpływ wykorzystania silseskwioxanów w produkcji materiałów luminescencyjnych. Wprowadzenie silseskwioxanów spowodowało otrzymanie doskonałej dyspersji i skuteczne zahamowanie wzajemnych oddziaływań wewnątrz łańcucha polimeru organicznego co doprowadziło do zapewnienia emisji niebieskiego światła pochodzącego z polimeru opartego na karbazolu – zsyntezowanego w wyniku reakcji Hecka (rysunek 66) [189].



Rys.66. Schemat otrzymywania materiałów do wytworzenia OLEDów posiadających w swojej strukturze silseskwioxany.

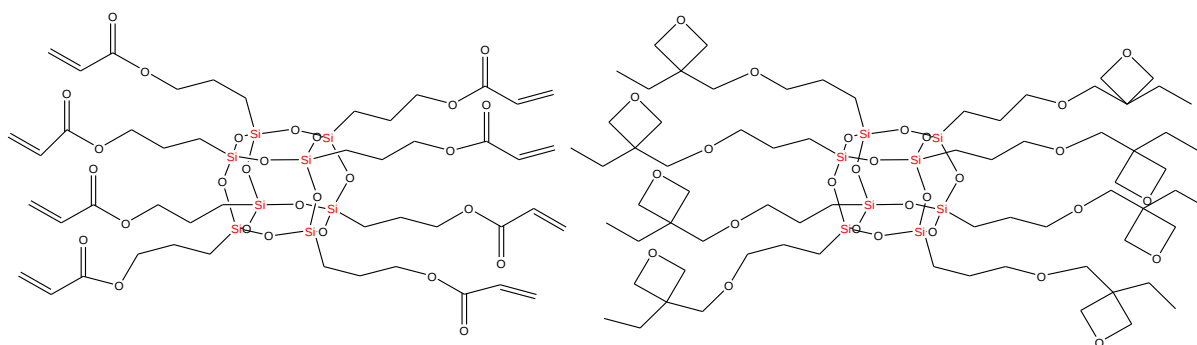
Jak już wspomniano wyżej, silseskwioxany wykorzystywane są również do wytwarzania materiałów dentystycznych. Wang i współautorzy udowadniają, że wprowadzenie do matrycy organicznej kompatybilnych z nią silseskwioxanów z grupami winylowymi i metakryloksypropyłowymi w niedużej ilości (do 3 % wagowych) powoduje zdecydowane poprawienie właściwości mechanicznych otrzymanej masy wypełniającej. Do sporządzenia tej masy używali mieszanki dimetakrylowych pochodnych bisfenolu A (wzór „a” na rysunku 67) oraz dimetakrylanu tri(glikolu etylenowego) (wzór „b”), do których przed utwardzeniem wprowadzali odpowiednie pochodne silseskwioxanów. Porównując jednak oba silseskwioxany ze sobą winylowa pochodna tworzy nierównomiernie rozłożone aglomeraty w matrycy polimetakrylowej natomiast metakrylowa pochodna silseskwioxanu jest jednorodnie rozproszona w matrycy. Skutkuje to różnicami we właściwościach mechanicznych wytworzonych materiałów. Materiały wykonane z użyciem metakrylowej pochodnej silseskwioxanu wykazują zdecydowanie lepsze właściwości [190].



Rys.67. Składniki masy dentystycznej z udziałem silseskwioxanów.

Satelity krążące na niskiej orbicie okołoziemskiej są często narażone na ekstremalne wahania temperatur i są bombardowane cząsteczkami o wysokiej energii, w tym cząsteczkami pochodzącymi ze Słońca oraz gazami takimi jak atomowy tlen. Szczególnie atomowy tlen koroduje niektóre materiały, osłabiając w ten sposób powierzchnię statków kosmicznych i obecne na nich przyrządy. Najczęściej utlenianymi materiałami są metale (szczególnie takie jak srebro). Z tego powodu odchodzi się od używania czystych metali w przemyśle kosmicznym i zastępuje się je kompozytami polimerowymi.

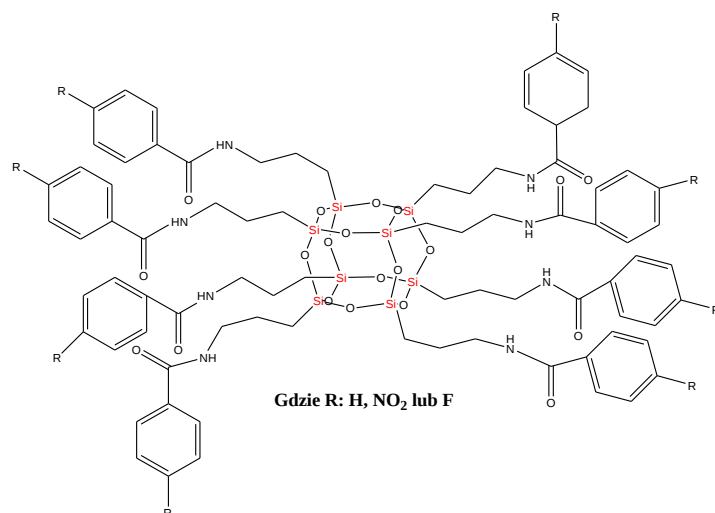
Jednym z przykładów takich materiałów jest kompozyt poliimidu z silseskwioxanami przedstawionymi w pracy Kimoto. Silseskwioxany posiadające fotoutwardzalne grupy funkcyjne zostały w tym przypadku wykorzystane jako potencjalna bariera ochronna poliimidu przeciwko atomowemu tlenowi. Fotoutwardzona powłoka wykazywała doskonałe właściwości ochronne w stosunku do atomowego tlenu, wysoką przejrzystość, idealną przyczepność do podłoża (poliimidu), niską przepuszczalność gazów oraz łatwość w jej tworzeniu. Silseskwioxany wykorzystane do stworzenia tej powłoki zostały przedstawione na rysunku 68 [191].



Rys.68. Silseskwioxany użyte do stworzenia powłoki odpornej na warunki panujące w przestrzeni kosmicznej.

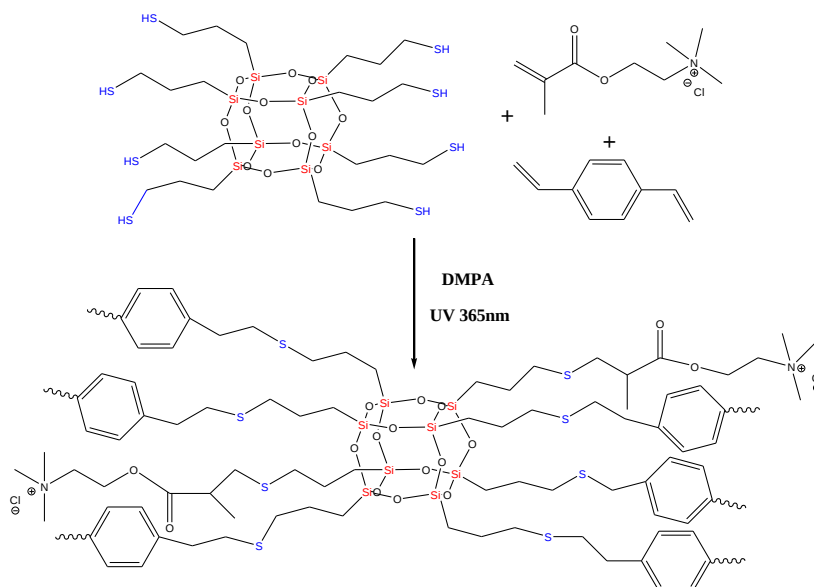
Od wielu lat rozwijane są systemy kontrolowanego dostarczania leków w celu optymalizacji ilości doręzonego farmaceutyku do danego punktu w organizmie co zwiększa efekt działania leku na organizm i zapobiega degradacji fizycznej ciała przez zbyt duże dawki. Wpływa to na poprawę skuteczności podjętej terapii i poprawę komfortu pacjenta podczas leczenia farmakologicznego. W tym celu buduje się układy oparte na nanometrycznych blokach budulcowych posiadających precyzyjne właściwości. Ta dziedzina wiedzy mocno rozrosła się w przeciągu ostatniej dekady tworząc cały szereg trójwymiarowych nanobloków tworzonych przez różne nanocząsteczki molekularne (MNPs). Wśród nich można wymienić: polioxometallany, pochodne fulerenów, złożone białka oraz poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany. Odpowiednio funkcjonalizowane nanocząsteczki molekularne, posiadające reaktywne grupy zlokalizowane w przemysłanych miejscach umożliwiają ich samoorganizację, która z kolei prowadzi do wytworzenia wyrafinowanych właściwości takiego materiału.

Zjawisko takie zostało wykazane podczas tworzenia tak zwanej fazy Franka-Kaspera z nanomolekuły o asymetrycznych kształtach, której podstawę tworzył rdzeń silseskwioxanowy. John i współautorzy wykazali ponad wszelką wątpliwość działanie tego układu zgodnie z początkowymi założeniami. Użyli trzech różnych oktapodstawionych silseskwioxanów o bardzo zbliżonej budowie. Obecne w ich strukturze wiązania amidowe wytwarzają szereg wiązań wodorowych pomiędzy kolejnymi cząsteczkami tworząc przestrzenną sieć, w której uwięzione zostają leki (takie jak na przykład ibuprofen). W tak stworzonym układzie adsorbowane molekuly leków mogą być uwalniane w warunkach fizjologicznych, a nośnik silseskwioxanowy przy pH równym 7,4 ulega hydrolizie do nietoksycznych soli kwasów karboksylowych oraz do rozpuszczalnych w wodzie silseskwioxanów zawierających grupy aminopropylowe, które mogą być bezpiecznie usuwane z organizmu wraz z moczem [192].



Rys.69. Wzór silseskwioxanów użytych do stworzenia systemu kontrolowanego uwalniania leków.

W ostatnim czasie również czujniki wilgotności przyciągają coraz większą uwagę ze względu na ich szerokie perspektywy zastosowań. Takie czujniki są oparte głównie na ceramice, nanomateriałach, polimerach organicznych oraz kompozytach organiczno-nieorganicznych. Kompozyty takie zwykle składają się z polimerów hydrofobowych (jako materiał wyjściowy) oraz z elementów wrażliwych na wilgoć, które mogą zwiększyć przewodność elektryczną podczas adsorbowania cząsteczek wody. Bardzo dobrze sprawdzają się w tej dziedzinie polimery organiczne ze względu na ich niski koszt wytwarzania, łatwą obróbkę i łatwość modyfikacji struktury. Jednak dość istotną wadą takich polimerowych czujników jest ich niezadowalająca stabilność w atmosferze o wysokiej wilgotności. Często stosowaną metodą tworzenia takich urządzeń jest sieciowanie „in-situ” (czyli już po wprowadzeniu polimeru lub monomerów w odpowiednie miejsce), co zwiększa stabilność takiego polimeru, lecz prowadzi to jednak w wielu przypadkach również do powstawania niekontrolowanych struktur i niezadowalającej powtarzalności otrzymanych matryc. Z tego powodu, autorzy publikacji *„Preparation of organic-inorganic hybrid polymers and their humidity sensing properties”* postanowili wykorzystać reakcję typu „klik”, która dzięki dużej szybkości procesu, łatwości wykonania oraz wysokiej selektywności, czyni ją idealnym narzędziem do syntezy polimerów. Autorzy wspomnianej publikacji wykorzystali okta(merkaptopropylo)silseskwioxan, w połączeniu z diwinylobenzenem oraz chlorkiem trimetylo(metakrylanoetylo) amoniowym. Rdzenie silseskwioxanowe pozwoliły na uzyskanie wyższej stabilności materiału, a obecne grupy tiolowe wykorzystano w roli centrów reakcji (funkcjonalizacji i sieciowania). Tak otrzymany hybrydowy czujnik charakteryzował się doskonałymi właściwościami sensorycznymi, wysoką czułością w całej skali wilgotności i posiadał małą histerezę oraz szybką odpowiedź na zmienne warunki wilgotności [193].



Rys.70. Schemat syntezy polimeru sensorycznego reagującego na wilgoć.

Przedstawione przykłady możliwych zastosowań silseskwioksanów ukazują jak bardzo jest to perspektywiczna grupa związków posiadająca nieograniczone możliwości aplikacyjne i komercjalizacyjne. Jedynie tych kilka konkretnych przykładów pokazuje, że z powodzeniem można stosować je jako katalizatory kontrolowanych polimeryzacji olefin, jako komonomery w polimeryzacji, jako związki poprawiające właściwości optyczne w diodach LED, jako dodatki do wypełniających mas dentystycznych, jako bariery ochronne w przemyśle kosmicznym, jako systemy dostarczania leków, które są nietoksyczne i łatwo usuwalne z organizmu czy też jako czujniki wilgoci o wysokiej czułości w całej skali wilgotności. Właściwie w każdym wymienionym przypadku spełniały swoją rolę i podnosiły wartości pożądanych parametrów czyniąc wytworzone z ich udziałem kompozyty doskonalszymi i bardziej użytecznymi niż wyjściowe materiały bez ich zawartości.

2. Cel pracy

W związku z ciągle zwiększającym się zapotrzebowaniem przemysłu na nowe materiały o bardzo wyspecjalizowanych właściwościach użytkowych, spełniające coraz wyższe standardy i zdolne do pracy w coraz bardziej ekstremalnych warunkach konieczne jest dostarczenie nowych związków mogących samodzielnie spełnić te wymagania lub jako napelniacze, poprawić właściwości użytkowe znanych już materiałów. Przegląd literaturowy zawarty w niniejszej rozprawie doktorskiej skłania do konkluzji, że silseskwioxany jak i silnie usieciowane struktury zawierające w węzłach sieci rdzenie silseskwioxanowe doskonale nadają się by pełnić funkcję modyfikatorów znanych polimerów.

W świetle tych faktów praca ta skupia się na opracowaniu metod syntezy nowych materiałów mogących pełnić funkcję napelniaczy stosowanych w konwencjonalnych polimerach konstrukcyjnych. Istotnym celem było znalezienie tańszej i możliwej do otrzymania w krótkim czasie alternatywy dla klasycznych, klatkowych pochodnych silseskwioxanów z zachowaniem korzyści płynących z ich właściwości. Biorąc pod uwagę szybkość i wydajność procesu jako punkt odniesienia przyjęto opisaną wcześniej syntezę oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioxanu, polegającą w pierwszym etapie na hydrolitycznej kondensacji tetraetoksylanu z wytworzeniem oktaanionu $[(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}]$, a następnie jego dalszej kondensacji z chlorodimetylosilanem. Atrakcyjność sferokrzemianu wynika także z obecności wiązań Si-H w jego strukturze, dzięki którym w wyniku reakcji hydrosililowania możliwa jest jego łatwa funkcjonalizacja. Czynnikiem limitującym rozszerzenie możliwości aplikacyjnych tego związku i jego pochodnych jest jego dość wysoka cena będąca wypadkową ceny wspomnianego chlorodimetylosilanu.

Alternatywą dla tych molekularnych związków mogą być żywiczne struktury z węzłami sieci w postaci cząsteczek silseskwioxanu połączonych łańcuchami polisiloksanowymi zbudowanymi z merów dimetylosiloksanowych, otrzymanych w wyniku kondensacji hydrolitycznej dichlorodimetylosilanu. Zastąpienie drogiego chlorodimetylosilanu (5355 zł/kg¹) dichlorodimetylosilanem (341,91 zł/kg) powoduje znaczne potanień produktu (około 15-krotnie). Jednak wadą tak otrzymanej struktury jest brak możliwości jej dalszej funkcjonalizacji i tworzenia trwałych wiązań z osnową polimerową, co dyskwalifikuje ją z wielu potencjalnych zastosowań.

Z tych powodów pierwszym z celów niniejszej pracy było opracowanie metod syntezy serii nowych żywic posiadających węzły Q⁸ nadających wysoką stabilność termiczną i jednocześnie posiadających potencjalnie reaktywne wiązania Si-H. Do tego celu postanowiono wykorzystać dichlorodimetylosilan (538,78 zł/kg), który jest około 10-krotnie tańszy od chlorodimetylosilanu używanego do otrzymania sferokrzemianu. Dzięki czemu w założeniu otrzymany produkt powinien charakteryzować się znacznie bardziej konkurencyjną ceną z jednoczesnym zachowaniem zalet silseskwioxanów o dobrze zdefiniowanej strukturze klatkowej.

¹ Ceny za <http://www.sigmaaldrich.com>, wejście: 29.08.2017

Podobnie istotne było wprowadzenie do struktury żywicy silseskwioksanowej, już na etapie syntezy, atrakcyjnej z przemysłowego punktu widzenia grupy funkcyjnej. Wybór padł na wykorzystanie komercyjnie dostępnego dichlorometylowinylosilanu (991,80 zł/kg), aby wprowadzić do struktury reaktywną grupę winylową (do otrzymania oktauwinylosferokrzemianu trzeba wykorzystać chloro(dimetylo)winylosilan, którego koszt zakupu to 5921 zł/kg).

Drugim z celów pracy doktorskiej jest wykazanie możliwości funkcjonalizacji otrzymanych żywic w oparciu o reakcję hydrosililowania, a co za tym idzie otrzymanie materiałów zdolnych do wytworzenia trwałych wiązań kowalencyjnych pomiędzy żywicami a osnową polimerową.

Ostatnim z celów pracy doktorskiej jest porównanie wpływu struktury syntezowanych żywic oraz odpowiednich silseskwioksanów na wybrane właściwości materiałów hybrydowych wytworzonych z ich udziałem. Przegląd literaturowy zaprezentowany w tej pracy wskazuje, że zastosowane żywice siloksanowo-silseskwioksanowe jako modyfikatory powinny zwiększyć przede wszystkim odporność termiczną otrzymanych kompozytów w porównaniu z wyjściową osnową polimerową.

3. Część doświadczalna

3.1. Stosowane odczynniki chemiczne

Specyfika syntezowanych związków i ich różnorodność wymusiły użycie wielu odczynników chemicznych należących do różnych grup, zarówno dostępnych komercyjnie jak i syntezowanych w trakcie badań.

3.1.1. Związki krzemoorganiczne

chlorodimetylosilan [ClMe_2SiH] (98 %)	Sigma Aldrich
chloro(dimetylo)winylosilan [ClMe_2SiVi] (97 %)	Sigma Aldrich
dichlorodimetylosilan [Cl_2SiMe_2] ($\geq 99,5$ %)	Sigma Aldrich
dichlorometylosilan [Cl_2MeSiH] (≥ 97 %)	Sigma Aldrich
dichlorometylowinylosilan [Cl_2MeSiVi] (97 %)	Sigma Aldrich
tetraetoksylan [$(\text{EtO})_4\text{Si}$] (98 %)	Sigma Aldrich
1,3-diwinylotetrametylodisiloksan [$\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi}$] (97 %)	Sigma Aldrich
trietoksylan [$(\text{EtO})_3\text{SiH}$] (≥ 97 %)	Abcr GmbH

3.1.2. Związki organiczne

metanol ($\geq 99,7$ %)	POCH
aceton (99,5 %)	Chempur
heksan (99,5 %)	POCH
toluen (99,5 %)	POCH
chlorek metylenu (99 %)	POCH
acetonitryl (99,8 %)	Sigma Aldrich
1-okten (98 %)	Sigma Aldrich
1-oktadecen (90 %)	Sigma Aldrich
eter allilowo-glicydylowy (≥ 99 %)	Sigma Aldrich
metakrylan allilu (98 %)	Sigma Aldrich
3-alliloksy-1,2-propanodiol (≥ 99 %)	Sigma Aldrich
alkohol allilowy (≥ 99 %)	Sigma Aldrich

polieter allilowy "PEG" (95 %)	HTC
4-allilo-2-metoksyfenol (99 %)	Sigma Aldrich
1,2-epoksy-4-winylocykloheksan (98 %)	Sigma Aldrich
żywica epoksydowa EPIDIAN 6	Ciech
utwardzacz Z-1 (trietylenotetraamina)	Ciech
bezwodnik maleinowy (≥ 99 %)	Fluka
4,4'-metylenodianilina (97 %)	Sigma Aldrich
metakrylan metylu (99 %)	Sigma Aldrich
nadtlenek benzoilu (75 %)	Sigma Aldrich
1,6-heksanodiol (99 %)	Sigma Aldrich
1,6-heksametylenodiizocyjanian (≥ 98 %)	Sigma Aldrich
polietylen HDPE (HDPE GC 7260)	Basell Orlen Polyolefins
polipropylen PP (PP Moplen HP 400R)	Basell Orlen Polyolefins
wodorotlenek tetrametyloamoniowy (25 % w MeOH)	Sigma Aldrich

3.1.3. Inne związki

stężony kwas solny (HCl) (35-38 %)	Chempur
katalizator Karstedta (2,11 % Pt w ksylenie)	Sigma Aldrich
CDCl ₃ chloroform-d (99,96 % D)	Sigma Aldrich

3.2. Techniki analityczne stosowane podczas badań

W poniższym rozdziale przedstawiono techniki analityczne oraz podstawowe warunki pomiarów wykorzystane w trakcie prowadzenia prac badawczych w celu weryfikacji struktury i charakterystyki otrzymywanych związków, a także określenia wybranych właściwości otrzymanych materiałów hybrydowych.

3.2.1. Spektroskopia FT-IR

Spektroskopia FT-IR wykorzystana została w trakcie prowadzenia prac zarówno do analizy struktury badanego związku na podstawie położenia pasm obecnych na widmie pochodzących od charakterystycznych grup funkcyjnych jak i do badania postępu reakcji w oparciu o integrację i pomiar pola powierzchni wybranych pasm. Widma FT-IR wykonywano na aparacie firmy Brucker model Tensor 27 z diamentową, jednoodbiciową przystawką ATR Golden Gate firmy SPECAC. Dla wszystkich widm rejestrowano po 16 skanów z rozdzielczością 2 cm^{-1} .

3.2.2. Spektroskopia NMR

Krzemowe widma magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego (SP/MAS NMR) zostały wykonane w spektrometrze BRUKER ASCEND™ 600 MHz z tetrakis(trimetylosililo)silanem jako wzorcem. Natomiast widma ^1H NMR (300 MHz), ^{13}C NMR (75 MHz) i ^{29}Si NMR (59 MHz) zostały wykonane na spektrometrze Varian XL 300 w temperaturze pokojowej z użyciem CDCl_3 jako rozpuszczalnika.

3.2.3. Spektroskopia XRD

Dyfrakcję promieni X na próbkach mierzono na aparacie XCALIBUR S2, AGILENT wyposażonym w lampę molibdenową. Próbkę umieszczono w szklanej kapilarze ze szkła sodowo-wapniowego (średnica wewnętrzna 0,7 mm). Zakres kątowy pomiaru 2θ wynosił $13\text{--}100^\circ$.

3.2.4. Analiza termograwimetryczna TGA

Stabilność termiczną otrzymanych materiałów oceniano z wykorzystaniem analizatora termograwimetrycznego Q50-TGA (TA Instruments, Inc.) w przepływie powietrza lub azocie wynoszącym 60 mL/min . Pomiary próbek (10-15 mg) wykonywano w zakresie temperatur od 25 do 500 , 650 lub $800\text{ }^\circ\text{C}$ (w zależności od badanych materiałów) z szybkością przyrostu temperatury $20\text{ }^\circ\text{C/min}$.

3.2.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC

Pomiary DSC prowadzono w celu określenia profili sieciowania, oraz wpływu stosowanych dodatków na temperaturę topnienia i krystalizacji otrzymanych materiałów hybrydowych. Analizy prowadzono z wykorzystaniem różnicowego kalorymetru skaningowego DSC-1 (Mettler-Toledo) w atmosferze azotu w zakresie temperatur od 25 do 160 lub 225 °C z szybkością ogrzewania 10 °C/min. Próbkę do eksperymentu DSC o masie około 20 mg umieszczano w 40µL aluminiowych naczyniach z przebitym wieczkiem i następnie poddano analizie.

3.2.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM oraz mikroanaliza pierwiastkowa

Morfologię materiałów hybrydowych oraz żywic określano na podstawie obrazów skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) zarejestrowanych za pomocą aparatu QUANTA 250 FEG. Skład pierwiastkowy powierzchni badanych materiałów analizowano również za pomocą spektroskopii rozproszenia elektronów (EDS) w celu określenia stopnia dyspersji stosowanych napełniaczy w syntezowanych próbkach materiałów hybrydowych.

3.2.7. Charakterystyka teksturalna

Powierzchnię właściwą syntezowanych żywic siloksanowo-silseskwioxanowych i żywicy silseskwioxanowej o nieuporządkowanej strukturze, a także wielkość i rozrzut wielkości porów oraz ich objętość wyznaczono metodami BET i BJH w oparciu o pomiary niskotemperaturowej sorpcji azotu, przy użyciu aparatu ASAP 2010 (Micromeritics) w temperaturze ciekłego azotu (-195,6 °C) w warunkach względnej próżni w zakresie 0,01-1. Próbkę o masie od 0,2 do 0,3 g odgazowano przed pomiarem w temperaturze 200 °C przez 3 godziny.

3.3. Metodyka prowadzenia prac badawczych

W poniższym rozdziale przedstawiono podstawowe techniki laboratoryjne wykorzystane w trakcie prac badawczych. Specyfika prowadzonych badań wymagała użycia wielu technik laboratoryjnych oraz wykorzystania kilku procesów chemicznych różniących się sposobem ich prowadzenia. W wielu przypadkach metodyka prowadzonych badań i stosowane procedury były wynikiem zdobytego doświadczenia w trakcie realizacji niniejszej pracy.

3.3.1. Polikondensacja hydrolityczna

Proces polikondensacji hydrolitycznej wykorzystano na etapie syntezy silseskwioksanów oraz żywic siloksanowo-silseskwioksanowych. Reakcje prowadzono w reaktorach szklanych o pojemności od 100 mL do 2 L w zależności od rodzaju eksperymentu. Reaktor wyposażony był każdorazowo we wkraplacz, chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne, a w celu utrzymania temperatury bliskiej 0 °C stosowano łaźnię lodową. W reaktorze umieszczano odpowiednią ilość heksanu oraz wybrany chlorosilan. Następnie układ schładzano do pożądanej temperatury, a następnie za pomocą wkraplacza dozowano oktaanion. Po około 2 godzinach wyłączano mieszanie. Gdy warstwy roztworu się rozdzieliły zbierano warstwę heksanową i pod zmniejszonym ciśnieniem usunięto wszystkie lotne składniki. Następnie pozostałość przemywano 3-4 porcjami metanolu aż do uzyskania sykiego produktu. W kolejnym kroku produkt suszono najpierw pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie przez 12 godzin w temperaturze 60 °C.

3.3.2. Hydrosililowanie

Procesy hydrosililowania silseskwioksanów prowadzono w układzie otwartym w reaktorach szklanych o pojemności od 100 do 500 mL wyposażonych w termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejną. W reaktorze umieszczano rozpuszczalnik oraz substraty, a następnie dozowano katalizator. Stosowano stechiometryczne ilości olefiny lub 5 do 20 % nadmiar olefiny w zależności od jej typu. Proces prowadzono w przedziale temperatur od 90 do 100 °C. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie analizy zmiany intensywności wybranych sygnałów, obecnych na widmach FT-IR próbek pobieranych w trakcie trwania procesu. Jako katalizator stosowano kompleks Karstedta, w ilości od 10^{-5} do $2,5 \times 10^{-5}$ mola Pt na mol wiązań Si-H.

Procesy hydrosililowania żywic siloksanowo-silseskwioksanowych oraz żywicy silseskwioksanowej o nieuporządkowanej strukturze prowadzono w układzie zamkniętym w reaktorach szklanych o pojemności od 10 do 100 mL. Reakcje prowadzono z kilkukrotnym nadmiarem olefiny w stosunku do ilości wiązań Si-H obecnych w żywicach. Następnie dodawano toluen w takiej ilości by zapewnić swobodne mieszanie zawiesiny substratów. Zamknięty reaktor umieszczano w aparacie EasyMax 102 firmy Mettler-Toledo. Temperatura prowadzenia procesu utrzymywana była w zakresie od 60 do 90 °C w zależności od

stosowanych reagentów. Po osiągnięciu przez układ żądanej temperatury do roztworu wprowadzany był katalizator Karstedta w ilości 5×10^{-5} mola platyny na mol wiązań Si-H występujących w wybranym substracie. Następnie proces hydrosililowania prowadzono przez 20 godzin. Po upływie tego czasu układ chłodzono i odparowywano rozpuszczalnik oraz nadmiar olefiny. Pozostałość przemywano kilkoma porcjami acetonu, a produkt suszono w temperaturze 60 °C.

3.3.3. Otrzymywanie kompozytów poliuretanowych

Do kolby trójzszyjnej o pojemności 50 mL wyposażonej w mieszadło magnetyczne i wlot gazu osłonowego wprowadzono 4,0 g 1,6-heksametylenodiiizocyjanianu (HDI). HDI ogrzewano w temperaturze 70 °C i dodawano w odpowiedniej ilości oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan lub żywice siloksanowo-silseskwioksanowe lub żywicę o nieuporządkowanej strukturze funkcjonalizowane grupami hydroksypropylowymi pozwalające na konwersję odpowiednio 1, 3 lub 5 % grup izocyjanianowych obecnych w HDI. Reakcję prowadzono w atmosferze azotu w 80 °C przez 2 godziny w celu wytworzenia prepolimeru poliuretanowego. Zawartość grupy NCO określono na drodze miareczkowania, a następnie prepolimer zmieszano z odpowiednią ilością 1,4-heksanodiolu. Otrzymaną mieszaninę wraz z mieszadełkiem magnetycznym wylewano na szalki Petriego, kontynuując mieszanie utwardzano powstający polimer w temperaturze 110 °C przez kolejne 2 godziny, a następnie dosieciowywano w temperaturze 80 °C przez 16 godzin.

3.3.4. Otrzymywanie kompozytów na bazie żywicy epoksydowej EPIDIAN 6

W pierwszym kroku 4,4'-diaminodifenylometan (DA) i bezwodnik maleinowy (MA) ucierano w moździerzu porcelanowym do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie odważano 2 g żywicy epoksydowej EPIDIAN 6 o liczbie epoksydowej od 0,51 do 0,54 i umieszczano w szklanej fiolce wraz z odpowiednią naważką napełniacza krzemoorganicznego (niefunkcjonalizowanego lub funkcjonalizowanego grupami propyloksyglicydylowymi) w ilości 1 lub 5 % masowych w stosunku do żywicy. W kolejnym kroku dodawano dokładnie odważony utwardzacz (DA, MA lub komercyjny Z-1) i dokładnie mieszano cały układ. Próbkę utwardzaną za pomocą utwardzacza Z-1 pozostawiono w temperaturze pokojowej na 24 godziny, natomiast próbki utwardzane z użyciem DA oraz MA ogrzewano w temperaturze 100 °C przez 2 godziny, a następnie pozostawiono w temperaturze pokojowej na kolejne 24 godziny.

3.3.5. Otrzymywanie kompozytów na bazie metakrylanów

W fiolce o pojemności 10 mL umieszczano 2 g metakrylanu metylu oraz odpowiednią naważkę związku krzemoorganicznego zawierającego grupy winylowe (1, 3 lub 5 % wagowych w stosunku do metakrylanu metylu). Całość dokładnie mieszano przy pomocy mieszadełka magnetycznego i doprowadzano do temperatury 90 °C. Następnie dodawano 0,5 % molowego

nadtlenku benzoilu (w stosunku do ilości wiązań podwójnych C=C). Proces polimeryzacji prowadzono przez 2 godziny. Po ochłodzeniu próbki poddawano analizom.

3.3.6. Procedura otrzymywania kompozytów na bazie poliolefin

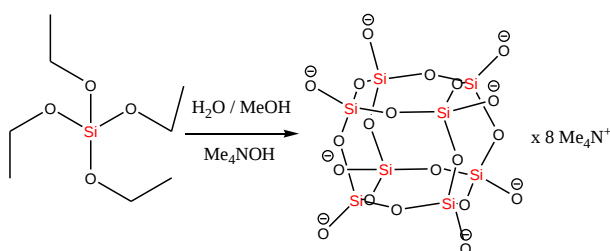
Próbki kompozytów na osnowie HDPE GC 7260 lub PP Moplen HP 400R z użyciem żywic siloksanowo-silseskwioxanowych przygotowano na drodze mieszania w stanie stopionym. Na wytłaczarce jednoślismakowej W25-30D przygotowano granulaty odpowiednich żywic z polietylenem dużej gęstości lub polipropylenem o stopniu napełnienia wynoszącym 20 % wagowych. Koncentraty wykorzystano następnie do przygotowania nanokompozytów o zawartości 1, 5 i 10 % wagowych napełniacza poprzez ich zmieszanie w odpowiednim stosunku wagowym z czystym granulem HDPE GC 7260 lub PP Moplen HP 400R. Próbki kompozytów o pożądanej zawartości napełniacza otrzymano metodą wytłaczania i wtrysku, z wykorzystaniem mikrowytłaczarki laboratoryjnej firmy Zamak, typ IM-15 oraz mikrowtryskarki laboratoryjnej firmy Zamak, typ IMM-5. Badania wykonano we współpracy z Panią dr Katarzyną Dziubek z grupy badawczej Pani prof. dr hab. inż. Krystyny Czaji z Katedry Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego.

3.4. Synteza silseskwioxanów

W poniższym rozdziale opisano metodykę syntezy szeregu związków niezbędnych do prowadzenia prac badawczych, których ograniczona dostępność handlowa lub jej brak wpłynęły na konieczność ich syntezy we własnym zakresie.

Synteza oktakis(tetrametyloamonio)oktasilseskwioxanu – tzw. oktaanionu

Reakcję syntezy oktakis(tetrametyloamonio)oktasilseskwioxanu prowadzono w oparciu o proces kondensacji hydrolitycznej tetraetoksylanu w obecności wodorotlenku tetrametyloamoniowego, zgodnie z poniższym schematem reakcji.



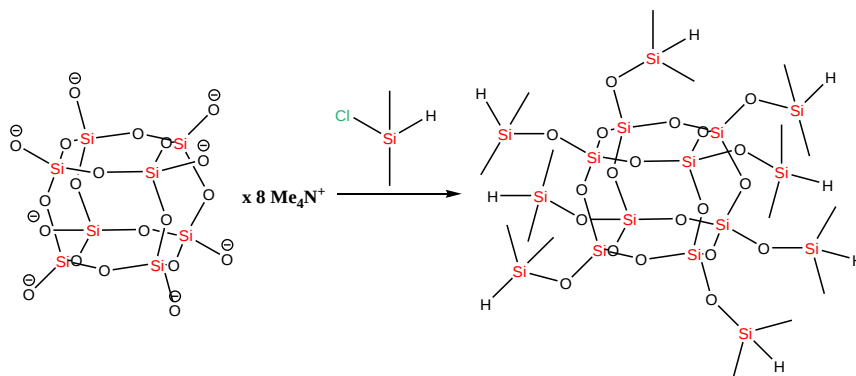
Rys.71. Schemat otrzymywania oktaanionu.

W reaktorze szklanym o pojemności 1 L zapatrzonym w chłodnicę zwrotną, wkraplacz, mieszadło mechaniczne oraz płaszcz termostatuujący umieszczono 164,8 mL (1,56 mola) 25 % roztworu wodorotlenku tetrametyloamoniowego w metanolu, 80 mL (2 mole) metanolu oraz 60,3 mL (3,35 mola) wody. Mieszaninę schłodzono do temperatury 0 °C, a następnie roztwór silnie

mieszano i wkraplano do niego 88,1 mL (0,39 mola) tetraetoksylanu. Otrzymany roztwór mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji otrzymano roztwór oktaanionu.

Synteza oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasileskwioksanu (SF)

Reakcję syntezy oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasileskwioksanu (oktawodorosferokrzemianu) prowadzono w oparciu o proces kondensacji otrzymanego wcześniej oktaanionu z chlorodimetylosilanem. Reakcję prowadzono według poniższego schematu.



Rys.72. Schemat syntezy oktawodorosferokrzemianu (SF).

Cały otrzymany wcześniej roztwór oktaanionu wkroplono powoli do intensywnie mieszanego i schłodzonego do temperatury 0 °C roztworu 171,7 mL (1,6 mola) dimetylochlorosilanu w 1000 mL heksanu umieszczonego w reaktorze o pojemności 2 L. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze pokojowej na 3 godziny cały czas silnie mieszając. Następnie zebrano warstwę organiczną i odparowano wszystkie lotne substancje pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt w postaci białego, krystalicznego ciała stałego przemyto kilkukrotnie alkoholem metylowym i suszono pod próżnią. Masa otrzymanego produktu wyniosła: 34,11 g, co stanowi 72,3 % wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt poddano analizie spektroskopowej NMR oraz FT-IR, które potwierdziły otrzymanie pożądanego produktu.

FT-IR [cm⁻¹]: ν 2967 (C-H); ν 2142 (Si-H); ν 1256 (Si-C); ν 1071 (Si-O-Si).

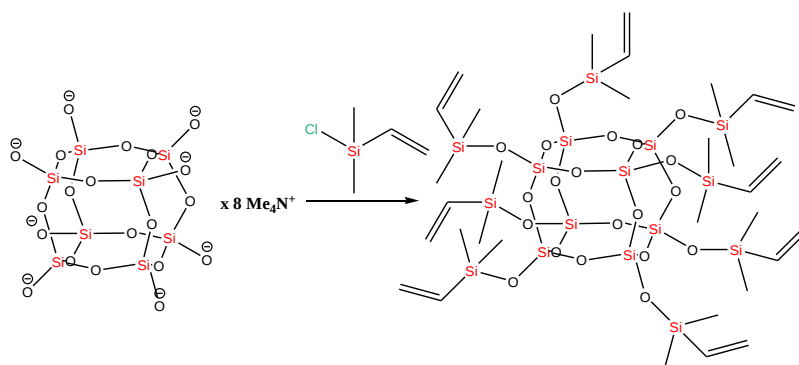
¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 300 MHz) δ [ppm] = 0,25 (d, 48H, SiCH₃); 4,73 (m, 8H, SiH).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 75,5 MHz) δ [ppm] = 0,04 (SiCH₃).

²⁹Si NMR (CDCl₃, 298 K, 59,6 MHz) δ [ppm] = -1,01 (HSiCH₃); -108,28 (SiOSi).

Synteza oktakis(dimetylowinylosiloksy)oktasileskwioksanu (ViSF)

Reakcję syntezy oktakis(dimetylowinylosiloksy)oktasileskwioksanu (oktawinylosferokrzemianu) prowadzono w oparciu o proces kondensacji otrzymanego wcześniej oktaanionu z chlorodimetylowinylosilanem. Reakcję prowadzono według poniższego schematu.



Rys.73. Schemat syntezy oktawinylosferokrzemianu (ViSF).

Otrzymany wcześniej roztwór oktaanionu (punkt 3.4.1.) wkroplono powoli do intensywnie mieszanego i schłodzonego do temperatury 0 °C roztworu 218 mL (1,6 mola) dimetylowinylochlorosilanu w 1000 mL heksanu umieszczonego w reaktorze o pojemności 2 L. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze pokojowej na 3 godziny cały czas silnie mieszając. Następnie zebrano warstwę organiczną i odparowano wszystkie lotne substancje pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt w postaci białego, krystalicznego ciała stałego przemyto kilkukrotnie alkoholem metylowym i suszono pod próżnią. Masa otrzymanego produktu wyniosła: 45,5 g, co stanowi 75 % wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt poddano analizie spektroskopowej NMR oraz FT-IR, które potwierdziły strukturę produktu.

FT-IR [cm⁻¹]: ν 3032 (=C-H); ν 2967 (C-H); ν 1256 (Si-C); ν 1071 (Si-O-Si).

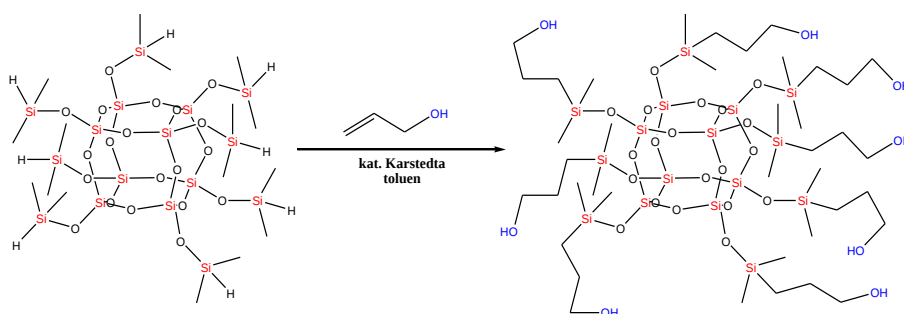
¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 300 MHz) δ [ppm] = 0,24 (d, 48H, SiCH₃); 5,78-6,22 (m, 24H, SiCHCH₂).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 75,5 MHz) δ [ppm] = -0,23 (SiCH₃); 132,46 (SiCH); 137,93 (CH₂).

²⁹Si NMR (CDCl₃, 298 K, 59,6 MHz) δ [ppm] = 0,54 (SiCH₃); -109,15 (SiOSi).

Synteza oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasileskwioksanu (SF-OH)

Reakcję syntezy oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasileskwioksanu prowadzono w oparciu o proces hydrosililowania alkoholu allilowego oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasileskwioksanem. Reakcję prowadzono według poniższego schematu.



Rys.74. Schemat syntezy SF-OH.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne oraz czaszę grzejącą umieszczono 50 mL toluenu jako rozpuszczalnika, 5 g (4,9 mmola) oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu, oraz 3,5 mL (51,5 mmola) alkoholu allilowego (z ponad 20 % nadmiarem stechiometrycznym). Następnie całość powoli ogrzano do temperatury 90 °C i gdy układ osiągnął zadaną temperaturę dodano katalizator Karstedta w ilości $2,5 \times 10^{-5}$ mola Pt na mol Si-H. Reakcję prowadzono przez 8 godzin. Przebieg procesu kontrolowano za pomocą FT-IR obserwując zanik pasma pochodzącego od wiązania Si-H przy około 2150 cm^{-1} . Po schłodzeniu zaobserwowano utworzenie się dwóch warstw. Mieszaninę poreakcyjną przesączono w celu usunięcia katalizatora a z przesączu próżniowo odparowano toluen oraz nadmiar alkoholu allilowego. Otrzymano 7,0 g produktu (96 % wydajności teoretycznej) w postaci białego, woskowatego ciała stałego. Analiza spektroskopowa potwierdza strukturę otrzymanego produktu.

FT-IR [cm^{-1}]: ν 3334 (OH); ν 2956-2875 (CH); ν 1256 (Si-C); ν 1071 (Si-O-Si).

^1H NMR (CDCl_3 , 298K, 300 MHz) δ [ppm] = 0,10 (OSiCH_3); 0,58 (SiCH_2); 1,60 (CH_2);

3,55 (CH_2OH); 3,64 (OH).

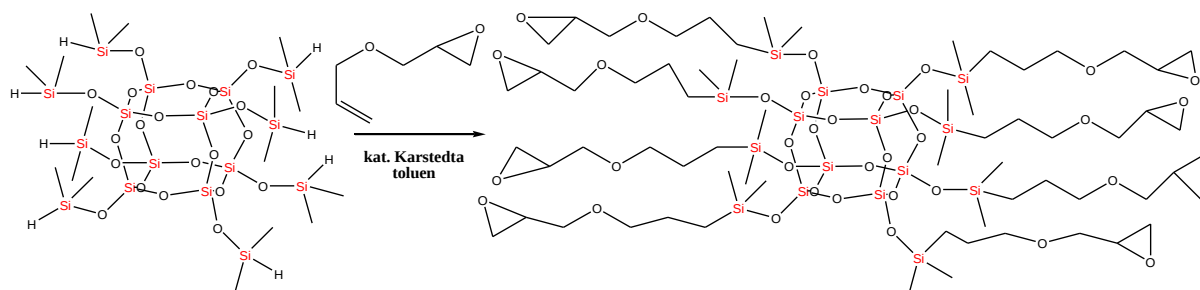
^{13}C NMR (CDCl_3 , 298K, 75,5 MHz) δ [ppm] = -0,54 (SiCH_3); 10,76 (SiCH_2); 24,45 (CH_2);

51,1 (CH_2OH).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , 298K, 59,6 MHz) δ [ppm] = 13,27 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$); -108,85 (SiOSi).

Synteza oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu (SF-E)

Reakcję syntezy oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksanu prowadzono w oparciu o proces hydrosililowania eteru allilowo-glicydylowego oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanem. Reakcję prowadzono według poniższego schematu.



Rys.75. Schemat syntezy SF-E.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i termometr oraz czaszę grzejącą, umieszczono 300 mL (2,85 mola) toluenu, 33,94 g (33,3 mmola) oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu, 37,3 mL (266,5

mmola) eteru allilowo-glicydylowego. Całość ogrzewano do temperatury około 90°C. Po osiągnięciu pożądanej temperatury dodano 100 µL katalizatora Karstedta, co odpowiada ilości $2,5 \times 10^{-5}$ mola Pt na mol Si-H. Zaobserwowano gwałtowny wzrost temperatury do 110 °C, tj. do temperatury wrzenia toluenu. Grzanie zostało odłączone do momentu spadku temperatury do 90 °C i ponownie włączone by utrzymywać tę temperaturę. Roztwór był mieszany i ogrzewany, kontrola przebiegu reakcji była przeprowadzana za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), przez kolejne 2 godziny. Następnie roztwór został przeniesiony do kolby jednoszyjnej o pojemności 500 mL. Rozpuszczalnik oraz nadmiar olefiny odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując produkt w postaci bezbarwnej, lepkiej cieczy. Masa otrzymanego produktu wyniosła 57,24 g, co stanowi 89,1 % wydajności teoretycznej. Analiza spektroskopowa NMR oraz FT-IR potwierdza założoną strukturę produktu.

FT-IR [cm^{-1}]: ν 2932-2869 (C-H); ν 1253 (Si-C); ν 1170(C-O); ν 1070 (Si-O-Si)

^1H NMR (CDCl_3 , 298K, 300 MHz) ppm: 0,047 (OSiCH_3); 0,51 (SiCH_2); 1,51(CH_2); 2,47, 2,65 (CH_2O); 3,00 (CHO); 3,25 (CH_2O); 3,33, 3,56(OCH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298K, 75,5 MHz) ppm: -0,66 (SiCH_3); 13,39 (SiCH_2); 22,89 (CH_2); 43,98 (CH_2O); 50,29 (CHO); 71,75 (OCH_2); 73,61 (CH_2O).

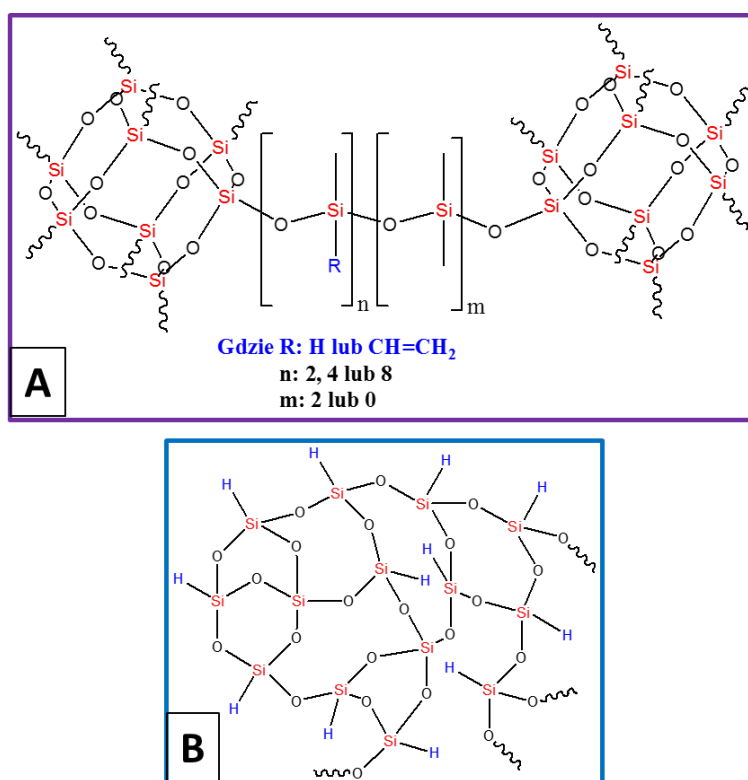
^{29}Si NMR (CDCl_3 , 298K, 59,6 MHz) ppm: 12,87 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$); -109,13 (SiOSi).

4. Wyniki badań i ich omówienie

W rozdziale tym zostaną opisane i omówione wyniki badań dotyczące syntezy serii żywic siloksanowo-silsekwioxsanowych z wiązaniami Si-H oraz Si-CH=CH₂ i żywicy silsekwioxsanowej o nieuporządkowanej strukturze. Przedstawione zostaną także wyniki funkcjonalizacji substratów krzemioorganicznych z wiązaniami Si-H na drodze procesu hydrosililowania. Omówione zostanie następnie wykorzystanie syntezowanych związków jako komponentów materiałów hybrydowych lub kompozytów w wybranych osnowach polimerowych oraz ich wpływ na wybrane właściwości badanych materiałów.

4.1. Synteza żywic silsekwioxsanowych

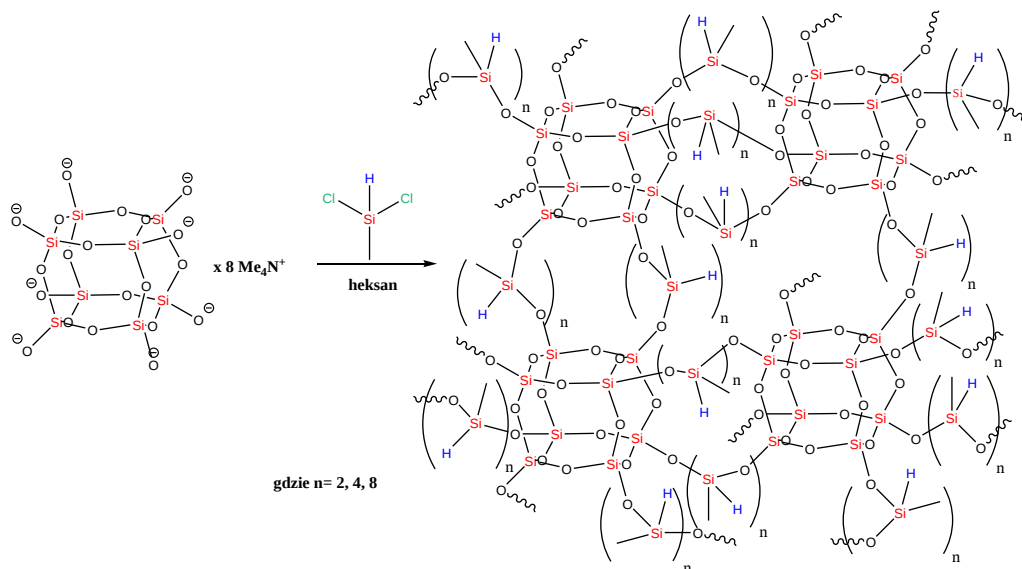
Na początku pracy doświadczalnej skupiono się na syntezie serii żywic z różną zawartością merów metylowodorosiloksanowych w stosunku do ilości rdzeni silsekwioxsanowych w strukturze materiału, żywicy zawierających mieszane mery metylowodorosiloksanowe oraz dimetylosiloksanowe, a także żywicy zawierających grupy winylowe. Ponadto zsyntezowano żywicę silsekwioxsanową o nieuporządkowanej sieci przestrzennej. Szczegółowo opis przeprowadzonych syntez przedstawiono w dalszej części pracy.



Rys.76. Ogólny schemat budowy żywic siloksanowo-silsekwioxsanowych (A) oraz żywicy silsekwioxsanowej o nieuporządkowanej strukturze (B).

4.1.1. Synteza żywic siloksanowo-silsekwioksanowych z wiązaniami Si-H (SiHQ-2, SiHQ-4, SiHQ-8)

Reakcję syntezy żywic siloksanowo-silsekwioksanowych SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8 prowadzono w oparciu o proces kondensacji oktaanionu (otrzymanego zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.4.) z dichlorometylosilanem. Reakcję prowadzono według poniższego schematu:



Rys.77. Schemat syntezy żywic (SiHQ) z mostkami metylowodorosiloksanowymi.

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz, umieszczonej w łaźni lodowej dozowano odpowiednie ilości heksanu (jako rozpuszczalnika) oraz dichlorometylosilanu. Po schłodzeniu, do roztworu dichlorometylosilanu w heksanie, powoli dodawano wodno-metanolowy roztwór oktaanionu, otrzymany zgodnie z wcześniej opisaną procedurą (ilości substratów oraz wydajności podane są w tabeli 1). Mieszanie kontynuowano przez kolejne 2 godziny od zakończenia wkraplania. Po rozdzieleniu się warstw zbierano górną warstwę heksanową zawierającą żywicę siloksanowo-silsekwioksanową w postaci zawiesiny, a następnie odparowywano z niej rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując surowy produkt, który przemywano kilkakrotnie mieszaniną metanolu i chlorku metylenu w celu odmycia ewentualnych produktów ubocznych. Produkt w postaci białego proszku suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Wyizolowane żywice były nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, jedynie w nich pęczniejąc.

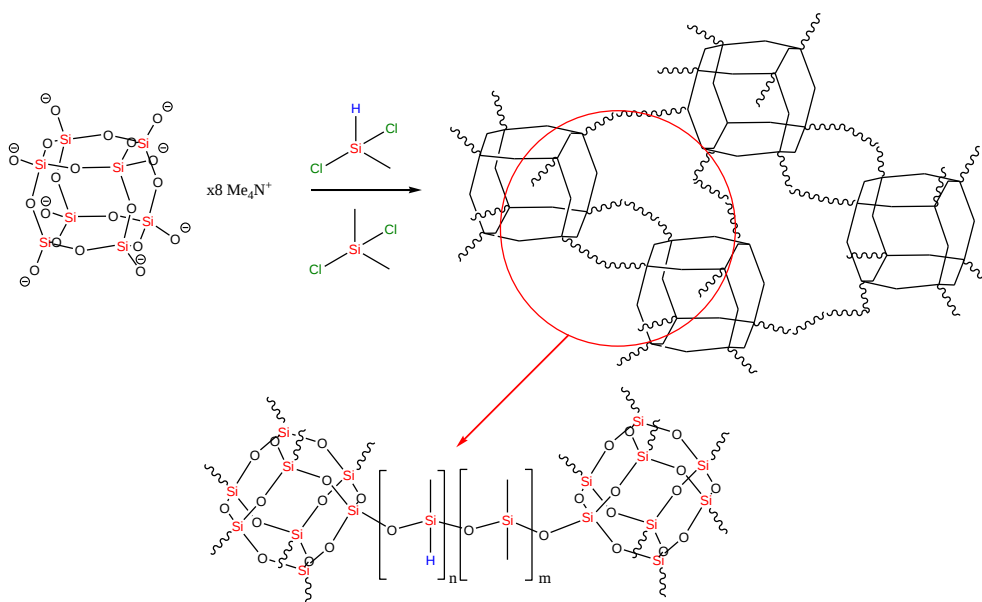
Tab.1. Ilości reagentów użyte w kolejnych wariantach syntezy żywic oraz wydajności reakcji.

Symbol żywicy	Oktaanion		Dichlorometylosilan		Heksan [cm ³]	Wydajność	
	[cm ³]	[mmol]	[cm ³]	[mmol]		[g]	[%]
SiHQ-2	22	2,75	4,6	44	50	2,42	64
SiHQ-4			9,2	88	100	6,06	94
SiHQ-8			18,4	176	200	5,78	49

Zaobserwowano istotne różnice w wydajności reakcji prowadzonych z różnym udziałem dichlorometylosilanu. Z najwyższą, 94 % wydajnością otrzymano żywicę SiHQ-4. Podobnie, jak w przypadku syntezy oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu, także i tu użycie 4-krotnego nadmiaru molowego silanu okazało się najkorzystniejsze pod względem uzyskanej wydajności procesu (w przeliczeniu na ilość moli wkroplonego oktaanionu). Mniejszy, 2-krotny nadmiar molowy silanu jest najprawdopodobniej niewystarczający do całkowitego przereagowania dostępnego w układzie oktaanionu, usuwanego następnie z układu wraz z fazą wodną, co wpływa na pogorszenie wydajności. Konieczność zastosowania odpowiednio dużego nadmiaru molowego dichlorometylosilanu wynika z dużego prawdopodobieństwa powstawania w toku procesu, niepożądanych w tym przypadku, wolnych polisiloksanów lub cyklosiloksanów, które także są usuwane z układu w wyniku przemywania właściwego produktu mieszaniną metanolu i chlorku metylenu. Stwierdzono też, że użycie zbyt dużej ilości silanu (w tym przypadku 8-krotny nadmiar molowy) również wpływa na pogorszenie wydajności syntezy.

4.1.2. Synteza żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej z mostkami kopolisiloksanowymi ($\frac{1}{2}$ -SiHQ)

Reakcję syntezy żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej $\frac{1}{2}$ -SiHQ z mostkami kopolisiloksanowymi prowadzono w oparciu o proces kondensacji oktaanionu (otrzymanego zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.4.) z równomolową mieszaniną dichlorometylosilanu i dichlorodimetylosilanu. Reakcję prowadzono według poniższego schematu:



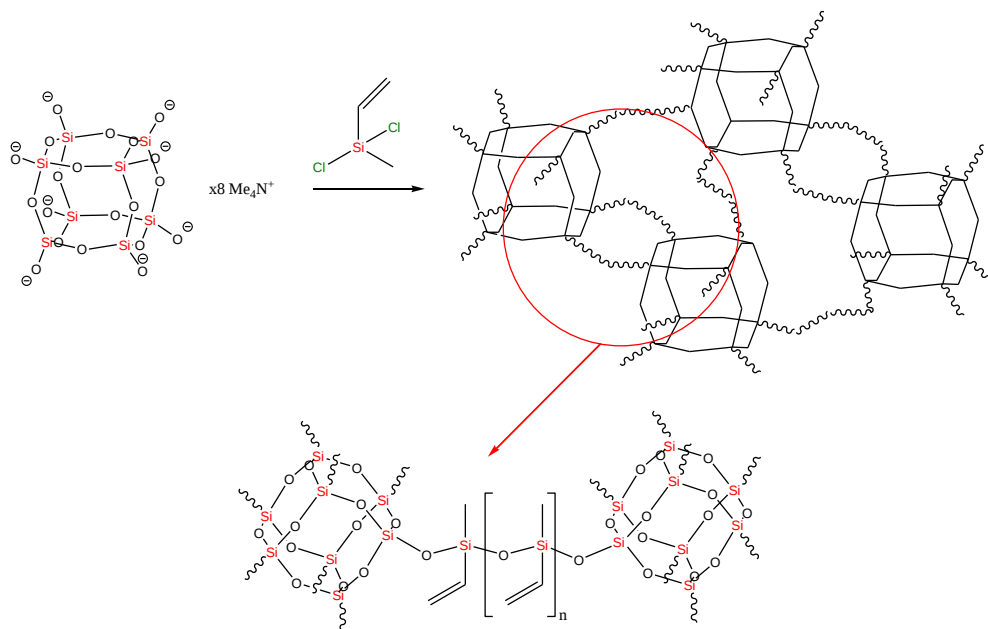
Rys.78. Schemat syntezy żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej z mostkami kopolisiloksanowymi ($\frac{1}{2}$ -SiHQ).

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz, umieszczonej w łaźni lodowej dozowano 100 mL heksanu (jako

rozpuszczalnika) oraz równomolowej mieszaniny dichlorometylosilanu (4,6 mL) i dichlorodimetylosilanu (5,3 mL). Po schłodzeniu roztworu chlorosilanów w heksanie powoli dodawano wodno-metanolowy roztwór oktaanionu (22 mL), otrzymany zgodnie z wcześniej opisaną procedurą. Roztór mieszano przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Po rozdzieleniu się warstw zbierano górną warstwę heksanową zawierającą żywicę siloksanowo-silsekwioxsanową w postaci zawiesiny, a następnie odparowywano z niej pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, otrzymując surowy produkt, który przemywano kilkakrotnie mieszaniną metanolu i chlorku metylenu w celu odmycia ewentualnych produktów ubocznych. Produkt w postaci białego proszku suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Wyizolowana żywica była nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, jedynie w nich pęczniejąc. Masa uzyskanego produktu wyniosła 6,12 g co stanowi 92 % wydajności teoretycznej reakcji.

4.1.3. Synteza żywicy siloksanowo-silsekwioxsanowej z grupami winylowymi (SiViQ)

Reakcję syntezy żywicy siloksanowo-silsekwioxsanowej SiViQ z grupami winylowymi prowadzono w oparciu o proces kondensacji oktaanionu (otrzymanego zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.4.) z dichlorometylowinylosilanem. Reakcję prowadzono według poniższego schematu:



Rys.79. Schemat syntezy żywicy siloksanowo-silsekwioxsanowej z grupami winylowymi.

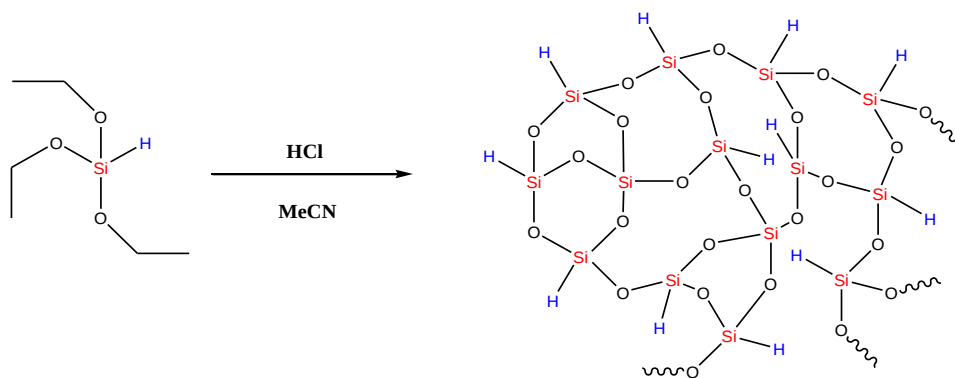
Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz, umieszczonej w łaźni lodowej dozowano 100 mL heksanu (jako

rozpuszczalnika) oraz 11,5 mL dichlorometylowinylosilanu. Po schłodzeniu, do roztworu chlorosilanu w heksanie dodawano wodno-metanolowy roztwór oktaanionu (22 mL). Mieszanie kontynuowano przez kolejne 2 godziny od zakończenia wkraplania. Po rozdzieleniu się warstw zbierano górną warstwę heksanową i następnie odparowywano z niej pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, otrzymując surowy produkt, który przemywano kilkakrotnie mieszaniną metanolu i chlorku metylenu w celu odmycia ewentualnych produktów ubocznych. Produkt w postaci białego proszku suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Wyizolowana żywica była nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. Masa uzyskanego produktu wyniosła 8,19 g co stanowi 95 % wydajności teoretycznej reakcji.

Zaobserwowano, że użycie 4-krotnego nadmiaru molowego silanów w trakcie syntez żywic $\frac{1}{2}$ -SiHQ oraz SiViQ powodowało uzyskanie bardzo wysokiej wydajności procesu kondensacji (w przeliczeniu na ilość moli wkroplonego oktaanionu). Dla obu żywic uzyskane wydajności przekraczały 90 %. Wynik ten jest spójny z rezultatem uzyskanym dla żywicy SiHQ-4, w przypadku której zastosowano taki sam nadmiar silanu i również otrzymano bardzo wysoką wydajność rzędu 94 %.

4.1.4. Synteza żywicy silseskwioxsanowej o nieuporządkowanej strukturze (SiHT)

Jako alternatywę dla wcześniej opisywanych żywic siloksanowo-silseskwioxsanowych, zawierających dobrze zdefiniowane jednostki silseskwioxsanowe w roli węzłów sieci opracowano metodę syntezy żywic o mniej zdefiniowanej strukturze sieci przestrzennej, nadal jednak zawierających reaktywne wiązania Si-H. Syntezę tych materiałów prowadzono w oparciu o reakcję kondensacji hydrolytycznej trietoksysilanu w acetonitrylu katalizowanej kwasem solnym. Reakcję prowadzono według schematu przedstawionego poniżej.



Rys.80. Schemat otrzymywania żywicy typu SiHT.

Zaproponowane materiały (żywice) charakteryzują się znacznie uproszczoną, jednoetapową metodą syntezy, nie wymagającą stosowania tak wielu jednostkowych operacji laboratoryjnych. Poniżej przedstawiono ogólną procedurę otrzymywania żywicy z trietoksysilanu:

W zlewce o pojemności 250 ml umieszczano odpowiednią ilość acetonitrylu oraz 5g trietoksylanu. Zlewkę umieszczano w łaźni lodowej i po ochłodzeniu roztworu silnie mieszano za pomocą mieszadełka magnetycznego. Następnie do roztworu dozowano odpowiednią ilość stężonego kwasu solnego (ilości substratów i wydajności podane są w tabeli 2). W zależności od próbki po około 2 do 15 minutach obserwowano tworzenie się białego osadu. Roztwór mieszano przez kolejną godzinę, a następnie filtrowano na lejku porowatym. Osad przemywano dwoma porcjami acetonitrylu i dwoma porcjami metanolu. Produkt w postaci białego proszku suszono pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tab.2. Ilości reagentów w kolejnych wariantach syntezy żywicy oraz wydajności reakcji.

Nazwa próbki	HCl [g]	MeCN [g]	Wydajność [%]
SiHT-1	3	10	100
SiHT-2	3	25	100
SiHT-3	3	50	95
SiHT-4	3	100	88
SiHT-5	3	150	76
SiHT-6	0,5	50	-
SiHT-7	1,5	50	88
SiHT-8	6	50	95
SiHT-9	9	50	92

Uzyskane w trakcie badań wyniki analizy wagowej dotyczące wydajności reakcji otrzymywania żywic silseskwioxanowych o nieuporządkowanej strukturze sieci pozwalają stwierdzić, że najkorzystkiej na proces kondensacji trietoksylanu w acetonitrylu wpływa wysokie stężenie reagentów. Zwiększanie rozcieńczenia układu powoduje obniżenie wydajności. Tak samo wpływa na ten parametr zmniejszenie ilości dozowanego kwasu solnego. Najdosadniej efekt ten obrazuje porównanie wyników syntezy żywicy SiHT-3 oraz SiHT-6. Dla pierwszej z nich uzyskano 95 % wydajności przy zastosowaniu 3 mL kwasu solnego (co odpowiada równomolowej ilości kwasu i silanu) natomiast obniżenie objętości dozowanego kwasu do 0,5 mL (dla SiHT-6) powoduje, że w trakcie reakcji nie obserwuje się powstawania osadu. Dwukrotne zwiększenie stężenia kwasu solnego względem równomolowej ilości trietoksylanu nie wpływa na zwiększenie wydajności, a trzykrotne zwiększenie dozowanej objętości kwasu powoduje nieznaczny spadek wydajności reakcji.

4.2. Charakterystyka żywic silseskwioxanowych

W niniejszym rozdziale pracy zostały opisane i omówione analizy i wnioski z nich płynące dotyczące wyżej opisanych żywic mające na celu określenie ich budowy strukturalnej, relacji pomiędzy stosowaną stechiometrią reakcji, rodzajem stosowanych silanów a ich strukturą i morfologią, a także oznaczenie podstawowych właściwości. Do badań wykorzystano takie techniki pomiarowe jak: spektroskopia krzemowego magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego, spektroskopia w podczerwieni, skaningowa mikroskopia elektronowa, badania teksturalne, termogravimetria oraz spektroskopia dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

4.2.1. Analiza NMR

W celu określenia rodzaju krzemowych jednostek występujących w strukturach żywic siloksanowo-silseskwioxanowych oraz wpływu stosowanej stechiometrii substratów na zmiany proporcji pomiędzy poszczególnymi jednostkami budulcowymi poddano omawiane żywice analizie krzemowego magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego. Wykonanie analiz w fazie stałej było konieczne ponieważ wszystkie otrzymane materiały nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, a jedynie w nich pęcznią – co uniemożliwia wykonanie analiz NMR w deuterowanych rozpuszczalnikach.

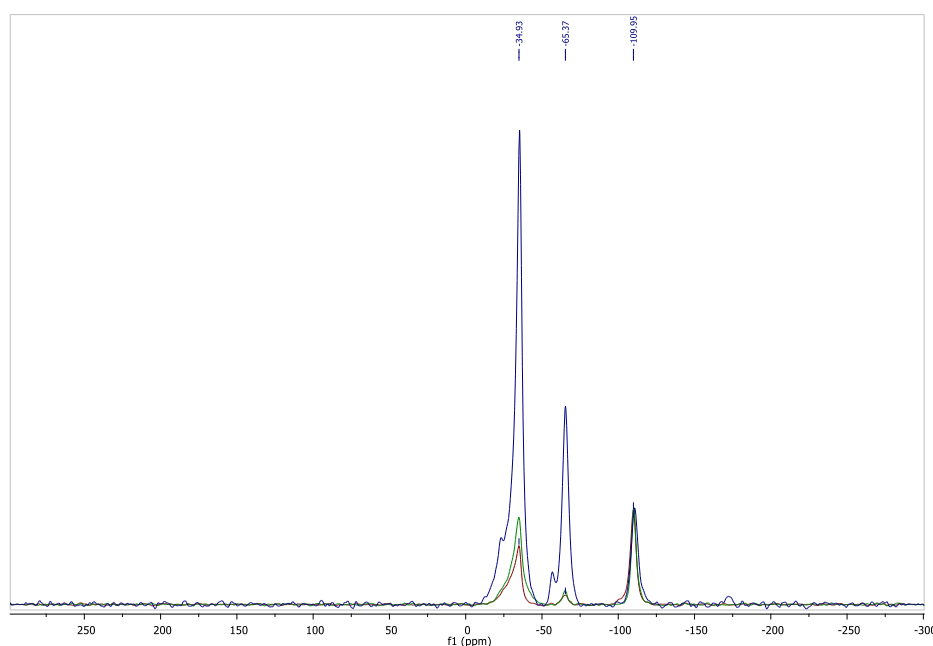
Otrzymane wyniki analiz w postaci przesunięć chemicznych opisujących strukturę syntezowanych żywic z mostkami metylo-wodorosiloksanowymi SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8 zostały zebrane w tabeli 3, a widma przedstawiono zbiorczo na rysunku 81.

Tab.3. Przesunięcia chemiczne sygnałów występujących na widmach ^{29}Si SP/MAS NMR żywic.

Żywica	Przesunięcia chemiczne sygnałów [ppm]		
	Jednostki D	Jednostki T	Jednostki Q
SiHQ-2	-34,9	-65,4	-110,0
SiHQ-4	-34,9	-65,2	-110,2
SiHQ-8	-35,3	-56,8; -65,4	-110,8

Na rysunku 81 zestawiono ze sobą widma ^{29}Si SP/MAS NMR żywic siloksanowo-silseskwioxanowych SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8. Widma zostały znormalizowane do wysokości sygnału przy przesunięciu chemicznym około -110 ppm pochodzącego od rdzeni silseskwioxanowych. Zgodnie z założeniami eksperymentu analiza NMR jednoznacznie wskazuje, że ze wzrostem ilości użytego dichlorometylosilanu w stosunku do oktaanionu rośnie intensywność sygnałów pochodzących od obecnych w strukturze żywic mostków siloksanowych. Efekt ten jest widoczny zarówno dla sygnałów występujących przy około -35 ppm jak i przy -65 ppm. O ile ogromnych różnic w stosunkach intensywności sygnałów nie obserwuje się porównując próbki SiHQ-2 i SiHQ-4 to w przypadku próbki SiHQ-8 widać zdecydowaną przewagę w intensywności sygnałów świadczących o obecności merów metylosiloksanowych w stosunku do intensywności sygnałów pochodzących od atomów krzemu zlokalizowanych w silseskwioxanowych węzłach sieci. W przypadku żywicy SiHQ-8

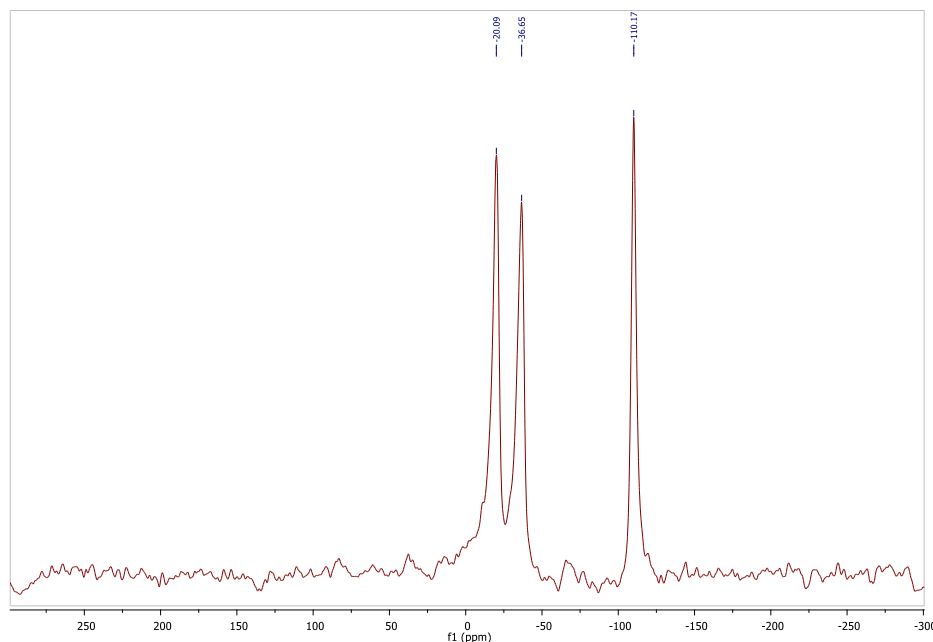
obserwowany jest również dodatkowy pik o niewielkiej intensywności o przesunięciu chemicznym -56,8 ppm, które pochodzi od jednostek T. Obserwowane różnice w intensywności omawianych sygnałów pozostają w dobrej korelacji z zastosowaną w trakcie syntezy stechiometrią substratów i potwierdzają jej wpływ na strukturę produktów. Zgodnie z założeniami udało się otrzymać materiały o różnej zawartości wiązań Si-H. Sygnały przy przesunięciach chemicznych przy około -35, -65 oraz -110 ppm można przypisać do odpowiednich struktur D (SiO_2), T (SiO_3) i Q (SiO_4). Jednostki D oraz Q były spodziewane w strukturze natomiast obecność jednostek T tłumaczyć należy możliwym występowaniem reakcji jednego z atomów chloru z dichlorometylosilanu z metanolem, a następnie kondensacji utworzonej grupy metoksyłowej z wiązaniem Si-H prowadzącym do utworzenia jednostek T. Powstające w trakcie reakcji silnie kwaśne środowisko sprzyjać może takim procesom.



Rys.81. Widma ^{29}Si SP/MAS NMR żywicy siloksanowo-silseskwioxanowych SiHQ-2 (czerwony kolor), SiHQ-4 (kolor zielony) oraz SiHQ-8 (kolor niebieski).

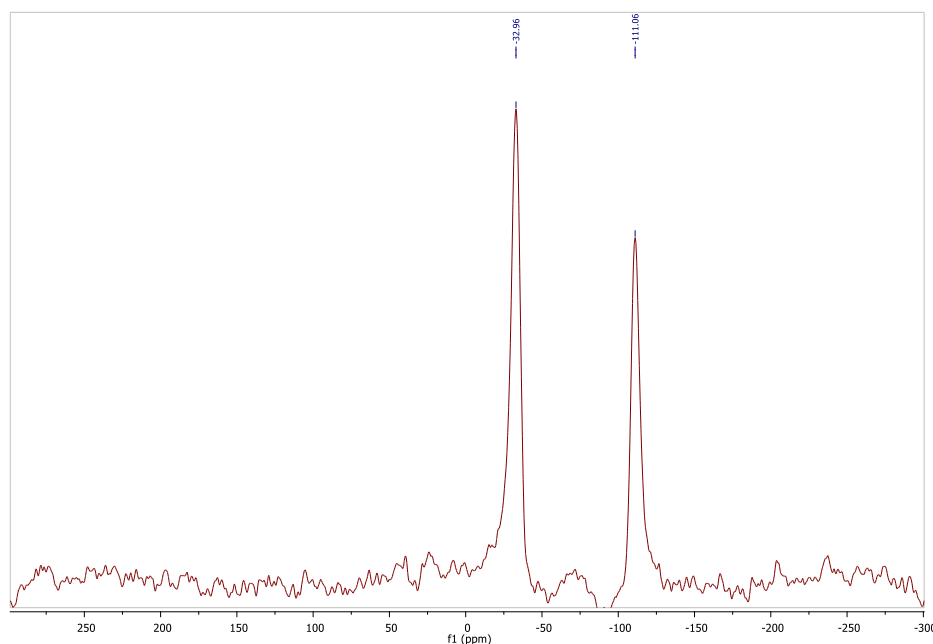
Widmo ^{29}Si SP/MAS NMR dla żywicy siloksanowo-silseskwioxanowej $\frac{1}{2}$ -SiHQ (rysunek 82) przedstawia trzy sygnały o różnej intensywności, które występują przy przesunięciach chemicznych -20,1, -36,6, i -110,2 ppm. Sygnał przy przesunięciu chemicznym -110,2 ppm jest najintensywniejszy i świadczy o obecności czwartorzędowych jednostek Q będących węzłami sieci w postaci silseskwioxanów. Natomiast sygnały przy -20,1 i -36,6 ppm świadczą o obecności drugorzędowych jednostek D będących mostkami siloksanowymi. Sygnał przy -20,1 ppm pochodzi od mostków dimetylosiloksanowych, natomiast sygnał przy -36,6 ppm pochodzi od mostków metylowodorosiloksanowych. Podobna intensywność tych pików świadczy o tym, że ich stosunek w strukturze jest bliski 1:1. Wyniki te potwierdzają zakładaną strukturę związku. Nieznaczne przesunięcie sygnałów pochodzących o jednostek metylosiloksanowych spowodowane jest oddziaływaniem obecnych w strukturze jednostek dimetylosiloksanowych. Charakterystyczny jest również brak sygnałów pochodzących od jednostek T, obserwowanych

na widmach żywic SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8 przy przesunięciu chemicznym około -65 ppm, spowodowany prawdopodobnie zmniejszeniem udziału wiązań Si-H w strukturze tych żywic i mniejszym prawdopodobieństwem występowania, wcześniej omówionych, procesów ubocznych.



Rys.82. Widmo ^{29}Si SP/MAS NMR żywicy siloksanowo-silseskwioxanowej $\frac{1}{2}$ -SiHQ.

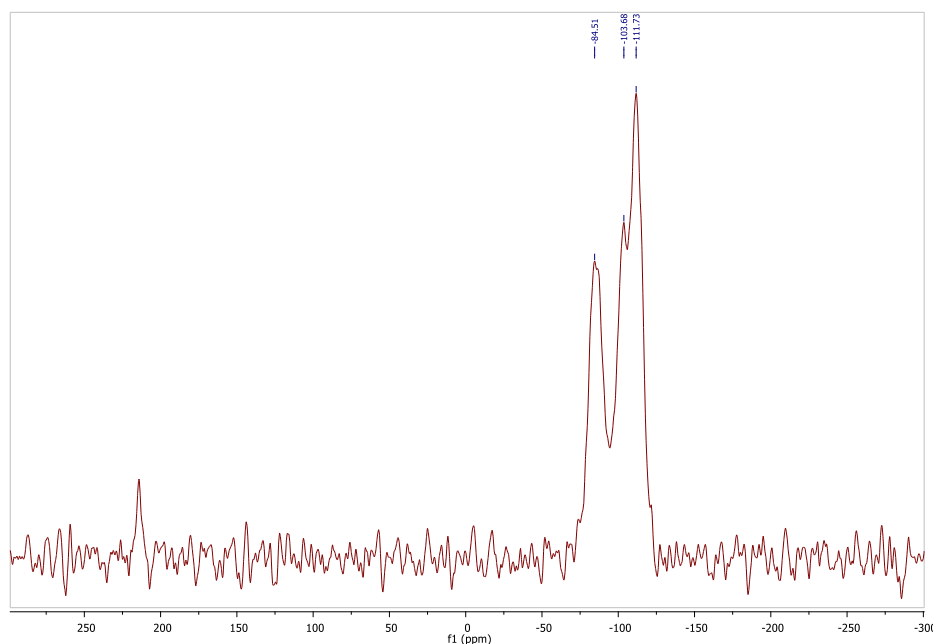
Z kolei widmo ^{29}Si SP/MAS NMR dla żywicy siloksanowo-silseskwioxanowej SiViQ z grupami winylowymi (rysunek 83) przedstawia dwa sygnały o podobnej intensywności, które występują przy przesunięciach chemicznych -33,0 i -111,1 ppm. Sygnał przy przesunięciu chemicznym -111,1 ppm świadczy o obecności czwartorzędowych jednostek Q będących rdzeniami silseskwioxanowymi. Natomiast sygnał przy -33,0 ppm świadczy o obecności drugorzędowych jednostek D będących mostkami metylowinylosiloksanowymi. Wyniki te potwierdzają zakładaną strukturę związku. Charakterystyczny jest również brak sygnałów pochodzących od jednostek T, obserwowanych na widmach żywic SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8 przy przesunięciu chemicznym około -65 ppm, spowodowany brakiem obecności wiązań Si-H, a co za tym idzie brakiem możliwości występowania, wcześniej omówionych, procesów ubocznych. Uwiarygodnia to postawioną wcześniej hipotezę tłumaczącą obecność omawianych sygnałów pochodzących od jednostek T na widmach żywic SiHQ-2, 4 i 8.



Rys.83. Widmo ^{29}Si SP/MAS NMR żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej SiViQ.

Widmo ^{29}Si SP/MAS NMR wykonano tylko dla żywicy silsekwioksanowej SiHT-3. Powodem wybrania tej próbki do analizy był najwyższy stopień funkcjonalizacji wiązania Si-H spośród wszystkich zsyntezowanych żywic tego typu w reakcji hydrosililowania 1-oktenu w obecności katalizatora Karstedta, co zostanie omówione w kolejnych rozdziałach tej pracy doktorskiej (rozdział 4.3.3.1.). Z tego powodu też pozostałe analizy będą odnosić się właśnie do tej żywicy, a dla uproszczenia będzie ona oznaczana symbolem SiHT.

Widmo próbki żywicy SiHT (Rysunek 84) przedstawia trzy sygnały o różnej intensywności, które występują przy przesunięciach chemicznych -84,5, -103,7, -111,7 ppm. Sygnał przy przesunięciu chemicznym -111,7 ppm jest najintensywniejszy i świadczy o obecności czwartorzędowych jednostek Q, natomiast sygnały przy przesunięciach chemicznych -84,5 i -103,7 świadczą o obecności trzeciorzędowych jednostek T. Sygnał o przesunięciu chemicznym -84,5 ppm przypisać należy do obecności w strukturze materiału segmentów posiadających wiązania Si-H, natomiast sygnał o przesunięciu chemicznym -103,7 ppm jest wynikiem obecności w strukturze żywicy resztkowych grup etoksyłowych połączonych z jednostkami T. Obecność sygnałów o przesunięciu chemicznym -111,7 ppm świadczy o tym, że reakcji hydrolizy i kondensacji towarzyszy także reakcja uboczna dysproporcjonowania trietoksylsilanu, co powoduje powstanie w konsekwencji jednostek krzemowych Q, obok oczekiwanych jednostek T.



Rys.84. Widmo ^{29}Si SP/MAS NMR żywicy SiHT.

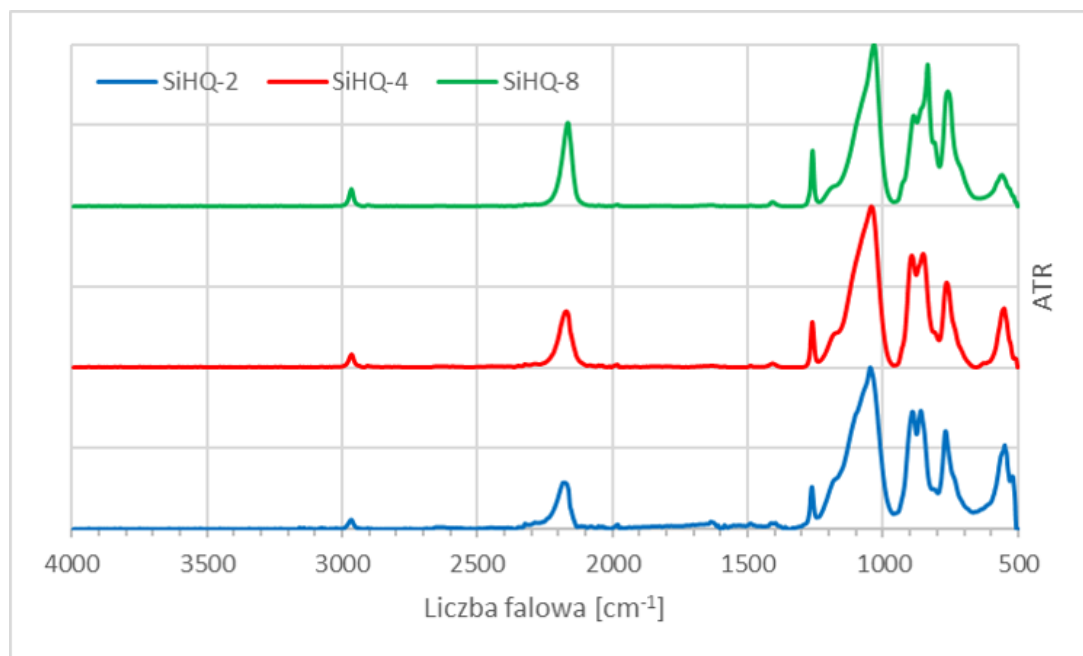
4.2.2. Analiza FT-IR

W niniejszym rozdziale przedstawiono i omówiono wyniki analiz spektroskopii w podczerwieni syntezowanych żywic. Wykonano je w celu identyfikacji charakterystycznych pasm absorpcji odpowiadających określonym wiązaniom chemicznym i grupom funkcyjnym oraz wpływu stosowanej stechiometrii substratów na zmianę intensywności wybranych pasm i określenie różnic w długościach łańcuchów siloksanowych łączących rdzenie silseskwioxanowe. Ponadto także w celu określenia stopnia hydrolizy i kondensacji grup etoksyliowych w trakcie syntezy żywic o nieuporządkowanej strukturze sieci przestrzennej.

Widma FT-IR żywic SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8 zostały przedstawione na rysunku 85. Na widmach wszystkich żywic obserwowane są pasma występujące przy tych samych długościach fali, różniące się jedynie intensywnością. Przy liczbie falowej około 2950 cm^{-1} widoczne są pasma pochodzące od wiązań C-H występujących w grupach metylowych obecnych w mostkach siloksanowych. Przy długości fali około 2170 cm^{-1} oraz przy $950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ występują intensywne pasma pochodzące od wiązań Si-H. Przy około 1260 cm^{-1} występuje pasmo pochodzące od wiązań Si-C, potwierdzające obecność grup metylowych. Natomiast przy około 1050 cm^{-1} występują intensywne pasma pochodzące od wiązań Si-O-Si. Porównanie otrzymanych widm FT-IR pozwala (podobnie jak w przypadku analizy NMR) zaobserwować wyraźny wpływ zastosowanej stechiometrii układu reakcyjnego na strukturę otrzymywanych produktów.

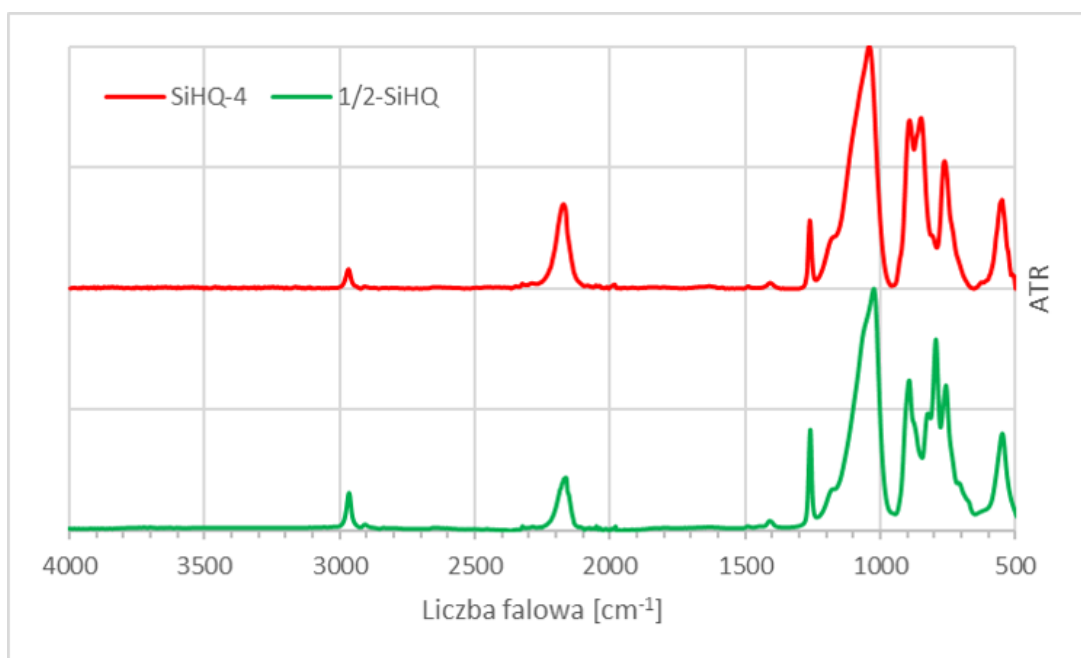
Różnice wynikające z odmiennej zawartości grup funkcyjnych można łatwo zaobserwować na podstawie różnic intensywności pasm w zakresie liczb falowych 2170 i $950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla wiązań Si-H. Zmiany intensywności tych pasm pozostają w dobrej korelacji z zastosowaną w trakcie syntezy stechiometrią substratów.

Zgodnie z założeniami udało się otrzymać materiały o różnej długości mostków siloksanowych łączących węzły sieci (jednostki silseskwioksanowe) i tym samym różnej zawartości wiązań Si-H.



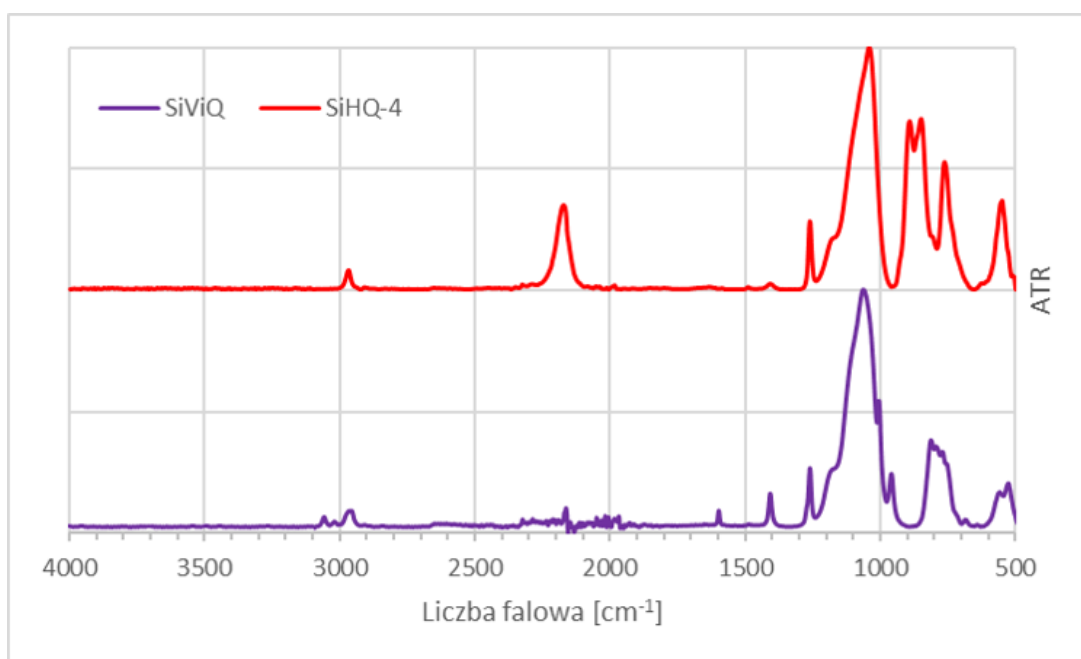
Rys.85. Widma FT-IR żywic siloksanowo-silseskwioksanowych SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8.

Analizie FT-IR poddano także żywicę siloksanowo-silseskwioksanową ½-SiHQ z mostkami kopolisiloksanowymi (rysunek 86). Uzyskane widmo jest bardzo podobne do widm żywic SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8. Przy liczbie falowej około 2950 cm⁻¹ można zaobserwować pasma od wiązań C-H występujących w grupach metylowych obecnych w mostkach siloksanowych. W porównaniu do widma żywicy SiHQ-4 pasmo to charakteryzuje się wyższą intensywnością, co świadczy o większej zawartości grup metylosililowych związanej z obecnością merów dimetylosiloksanowych łączących jednostki silseskwioksanowe. Charakterystyczne jest także zmniejszenie intensywności pasma przy liczbie falowej 2170 oraz 890 cm⁻¹ pochodzących od wiązań Si-H wynikające ze zmniejszenia udziału merów metylowodorosiloksanowych w strukturze otrzymanego materiału. Pasma przy 2170 cm⁻¹ posiada w przybliżeniu dwukrotnie mniejsze pole powierzchni niż odpowiadający mu sygnał na widmie żywicy SiHQ-4. Ponadto na widmie widoczne są też pasma 1260 cm⁻¹ oraz 1050 cm⁻¹ pochodzące odpowiednio od wiązań Si-C oraz od wiązań Si-O-Si.



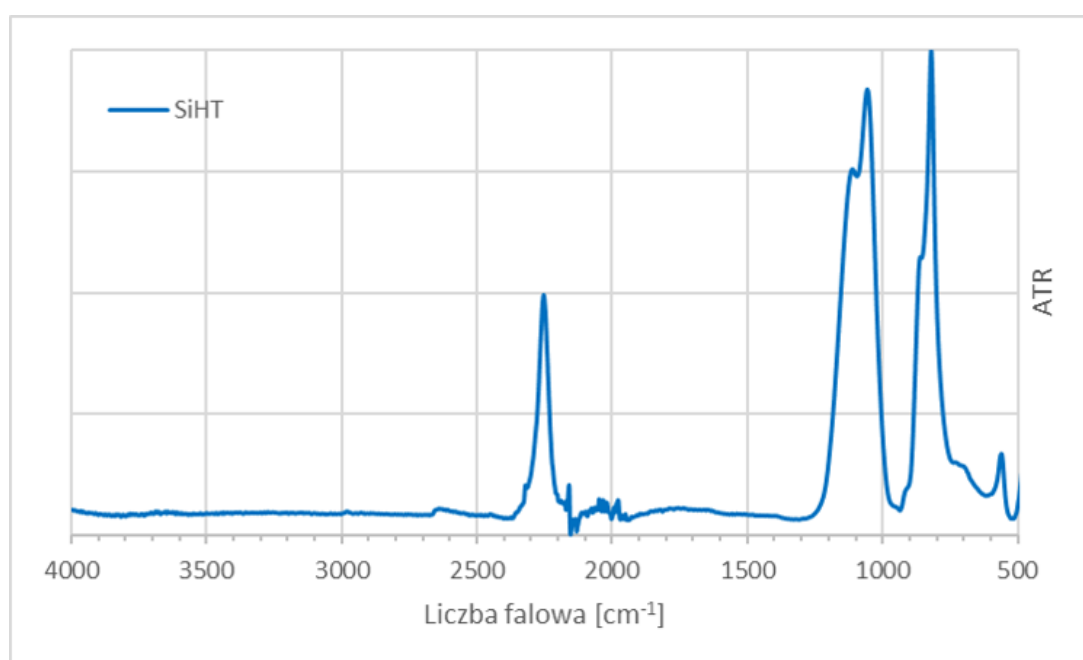
Rys.86. Widma FT-IR żywic siloksanowo-silsekwioxsanowych 1/2-SiHQ oraz SiHQ-4.

Widmo FT-IR wykonano również dla żywicy siloksanowo-silsekwioxsanowej SiViQ z grupami winylowymi (rysunek 87). Jest ono podobne do widm żywic SiHQ-2, SiHQ-4, SiHQ-8 oraz 1/2-SiHQ. Posiada jednak dodatkowe charakterystyczne pasma przy liczbie falowej około 3050 cm^{-1} oraz przy 1600 cm^{-1} pochodzące od wiązań C-H oraz C=C występujących w grupach winylowych obecnych w mostkach siloksanowych. Przy około 2950 cm^{-1} występuje pasmo charakterystyczne dla wiązań C-H pochodzących od grup metylowych. Charakterystyczny jest również brak pasma od wiązań Si-H. Warty odnotowania są też charakterystyczne pasma przy 1260 cm^{-1} oraz przy 1050 cm^{-1} pochodzącymi odpowiednio od wiązań Si-C i Si-O-Si.



Rys.87. Widma FT-IR żywic SiViQ oraz SiHQ-4.

Analizie FT-IR poddano także próbkę żywicy SiHT (rysunek 88). Na widmie widoczne są trzy główne pasma przy liczbach falowych około 2250, 1080 i 850 cm^{-1} charakterystyczne odpowiednio dla wiązań Si-H, Si-O-Si oraz ponownie Si-H. Wnikliwa analiza przebiegu linii widma pozwala również zaobserwować pasmo o niewielkiej intensywności występujące przy około 2950 cm^{-1} , charakterystyczne dla wiązań C-H. Obecność tego pasma świadczy o obecności śladowych ilości niezhydrolizowanych grup etoksytowych. Potwierdza to wyniki analizy NMR dla tej samej próbki i jest zgodne z występowaniem pasma o przesunięciu chemicznym około -103 ppm obecnych na widmie ^{29}Si SP/MAS NMR omawianej żywicy (rysunek 84). Ponadto na widmie nie obserwuje się pasm powyżej 3000 cm^{-1} , co świadczy o tym, że wszystkie grupy silanolowe (Si-OH) powstałe w trakcie hydrolizy uległy kondensacji z wytworzeniem wiązań Si-O-Si.



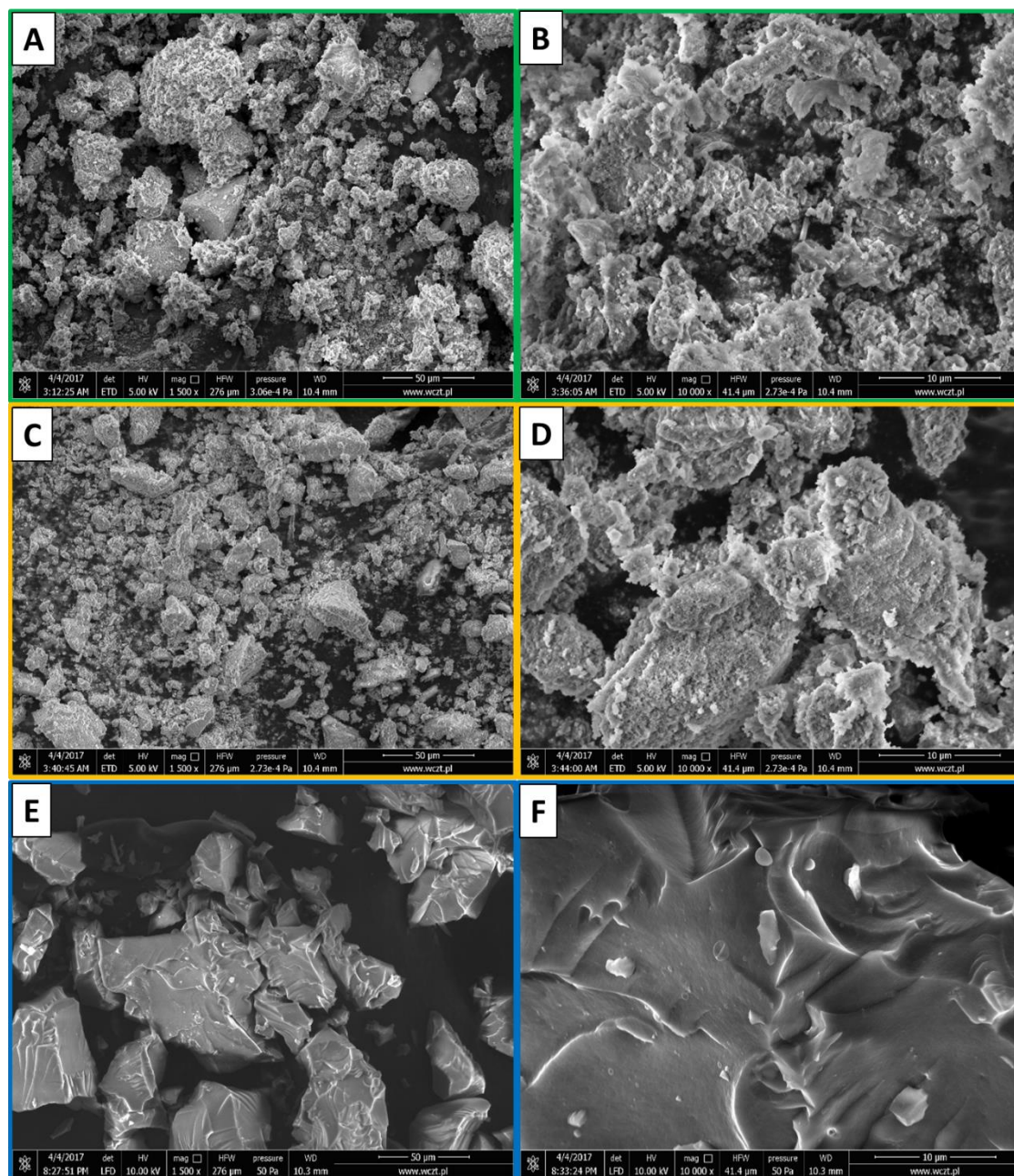
Rys.88. Widmo FT-IR żywicy SiHT.

4.2.3. Analiza SEM

W celu określenia wpływu długości łańcucha siloksanowego łączącego rdzenie silseskwioxanowe oraz obecnych w jego strukturze grup funkcyjnych, a także sposobu syntezy omawianych materiałów na ich właściwości morfologiczne poddano je analizie mikroskopowej z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. W rozdziale tym przedstawiono i omówiono morfologię żywic siloksanowo-silseskwioxanowych z wiązaniami Si-H oraz Si-CH=CH₂, których opis syntezy znajduje się w rozdziale 4.1.

Obrazy mikroskopowe żywic siloksanowo-silseskwioxanowych SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8 o powiększeniu 1500 i 10000 razy przedstawiono na rysunku 89. W przypadku żywic SiHQ-2 i SiHQ-4 zaobserwowano jedynie subtelne różnice morfologiczne wynikające z różnej struktury chemicznej próbek. Natomiast żywica SiHQ-8 różni się znacząco morfologią od żywic

SiHQ-2 i SiHQ-4. Żywice SiHQ-2 i SiHQ-4 charakteryzują się dwupoziomową strukturą ziarnistą. Ziarna narastają na siebie tworząc większe struktury o budowie tarasowej. Subiektywna ocena uzyskanych obrazów żywic SiHQ-2 i SiHQ-4 pozwala stwierdzić, że w przypadku żywicy SiHQ-4 charakterystyczne struktury tarasowe posiadają większe rozmiary i są lepiej wyodrębnione. Obrazy SEM wykonane dla żywicy SiHQ-8 charakteryzują się brakiem dwupoziomowej budowy. Występujące ziarna nie tworzą bardziej złożonych struktur. Posiadają litą budowę o mniej zróżnicowanej powierzchni, co zdecydowanie odróżnia ją od pozostałych żywic, i wiąże się z występowaniem w strukturze chemicznej badanej próbki łańcuchów siloksanowych o największej długości.

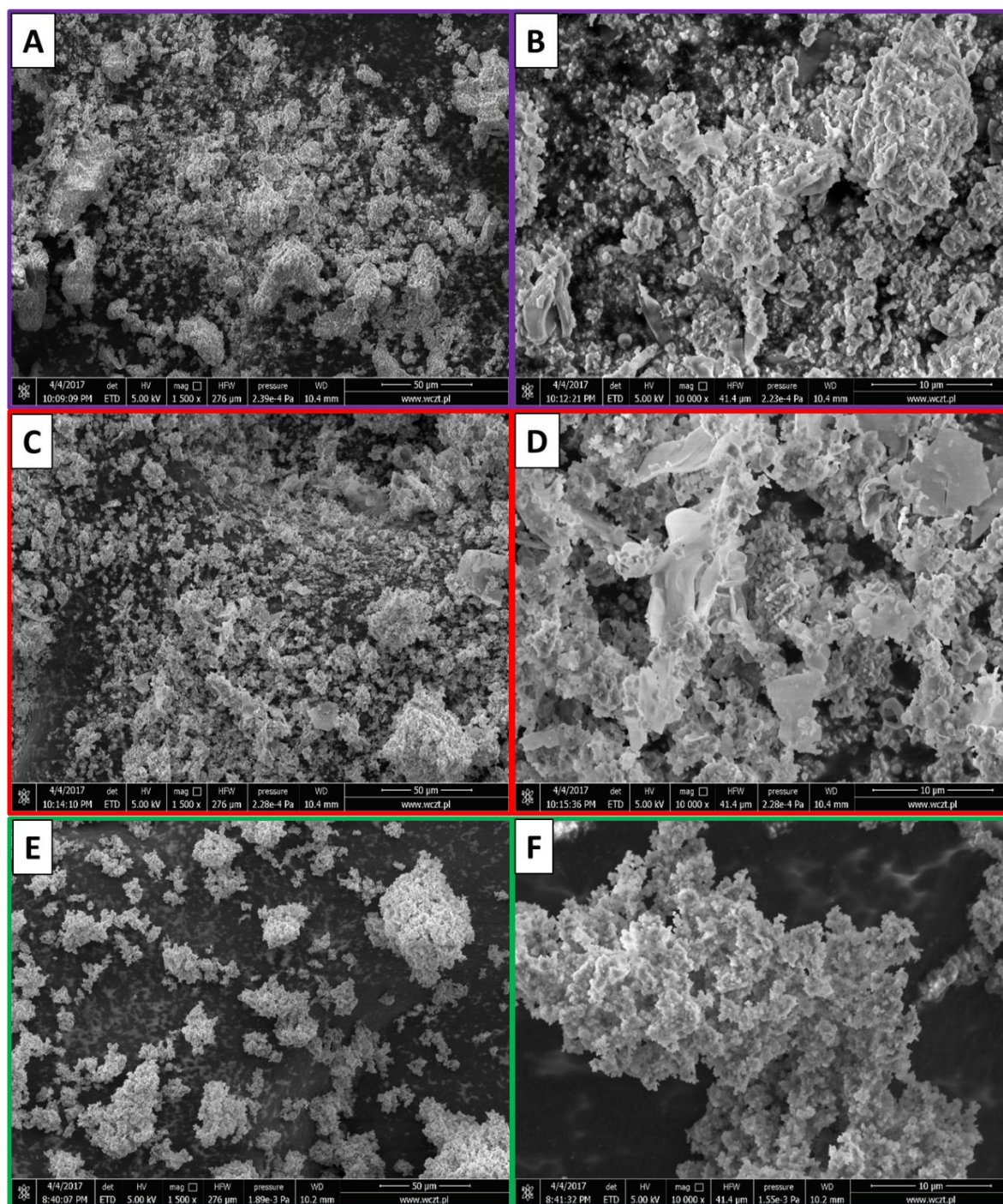


Rys.89. Obrazy mikroskopowe SEM przedstawiające strukturę żywic SiHQ-2 (A – przybliżenie 1500x, B- 10000x), SiHQ-4 (C– przybliżenie 1500x, D- 10000x) oraz SiHQ-8 (E– przybliżenie 1500x, F- 10000x).

Analiza mikroskopowa żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej $\frac{1}{2}$ -SiHQ z mostkami kopolisiloksanowymi (rysunek 90: A i B) wskazuje jej podobieństwo w budowie do żywicy SiHQ-4. Podobnie jak w przypadku żywicy SiHQ-4 na obrazach mikroskopowych wyraźnie widoczna jest dwupoziomowa struktura ziarnista. Występujące ziarna narastają na siebie tworząc charakterystyczne tarasy. Na podstawie analizy można stwierdzić, że wprowadzenie do struktury żywicy $\frac{1}{2}$ -SiHQ merów dimetylosiloksanowych nie wpłynęło znacząco na zmianę budowy morfologicznej materiału co potwierdza, że to długość łańcucha siloksanowego ma decydujący wpływ na morfologię otrzymywanych żywic.

Analizie SEM poddano także żywicę siloksanowo-silsekwioksanową SiViQ z grupami winylowymi (rysunek 90: C i D). Obraz mikroskopowy o powiększeniu 1500 razy wskazuje na znaczne podobieństwo omawianego materiału do żywicy SiHQ-2. Jednakże zdjęcie wykonane z przybliżeniem 10000 razy pozwala stwierdzić, że struktura uzyskanej żywicy różni się wyraźnie od pozostałych omawianych materiałów. Nie posiada ona typowej dla żywic SiHQ-2 i SiHQ-4 budowy tarasowej, ani litej budowy ziaren jak w przypadku żywicy SiHQ-8. Materiał ten posiada budowę płatkową, a występujące aglomeraty charakteryzują się mniej zróżnicowaną powierzchnią i kształtem. Analiza ta pozwala stwierdzić, że wprowadzenie winylowych grup funkcyjnych do mostków siloksanowych łączących węzły sieci wpływa wyraźnie na zmianę morfologii żywicy.

Dla żywicy SiHT także wykonano analizę mikroskopową SEM (rysunek 90: E i F). Na podstawie otrzymanych obrazów można stwierdzić, że podobnie jak wcześniej omawiane żywice SiHQ-2, SiHQ-4 także charakteryzuje się ona strukturą ziarnistą, jednakże w tym przypadku nie występuje charakterystyczna dla wcześniej opisywanych żywic dwupoziomowa budowa tarasowa. Ziarna tworzą aglomeraty o nieuporządkowanych i nieregularnych kształtach. Subiektywna ocena mikroskopowa i makroskopowa wskazuje, że uziarnienie omawianego materiału jest mniejsze od wcześniej analizowanych próbek. Na podstawie tych obrazów można wnioskować również, że struktura zbudowana z tak małych ziaren o nierównej powierzchni może charakteryzować się bardzo dużą powierzchnią właściwą.



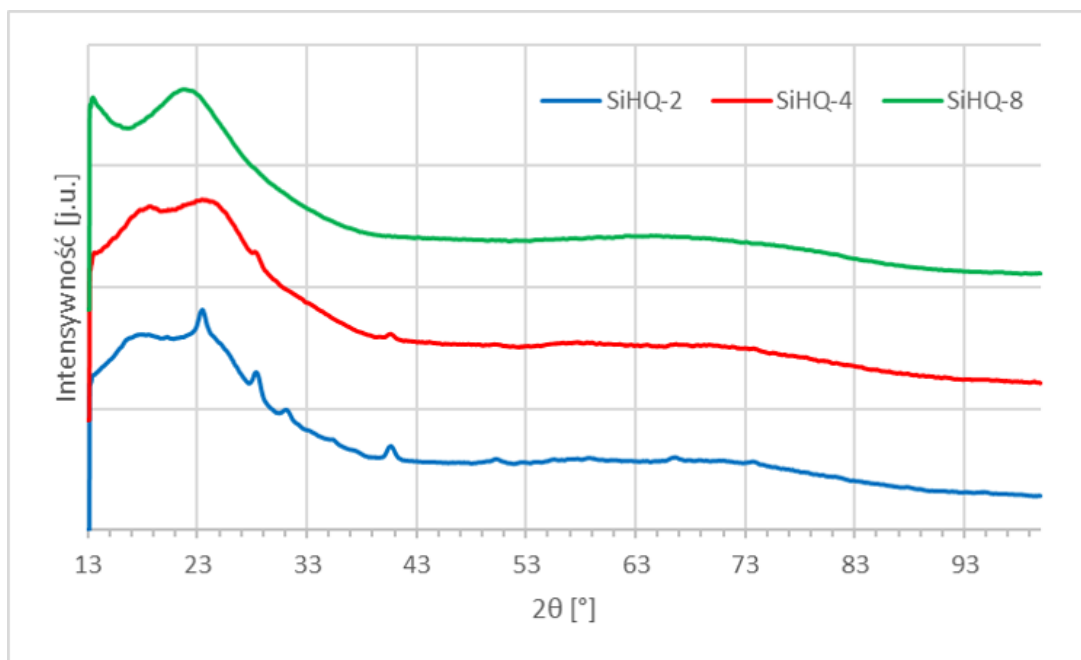
Rys.90. Obrazy mikroskopowe SEM przedstawiające strukturę żywic $\frac{1}{2}$ -SiHQ (A – przybliżenie 1500x, B- 10000x), SiViQ (C– przybliżenie 1500x, D- 10000x) oraz SiHT (E– przybliżenie 1500x, F- 10000x).

4.2.4. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej

W celu oceny stopnia krystaliczności syntezowanych żywic ich próbki poddano analizie z wykorzystaniem spektrometrii dyfrakcyjnej promieni X (XRD). Zarejestrowane dla próbek

żywic SiHQ-2, SiHQ-4 i SiHQ-8 dyfraktogramy przedstawiono na rysunku 91, natomiast dyfraktogramy dla próbek żywic SiViQ, ½-SiHQ oraz SiHT zebrano na rysunku 92.

Przebieg dyfraktogramu dla żywicy SiHQ-8 wskazuje na jej amorficzną naturę. Natomiast żywice SiHQ-2 i SiHQ-4 charakteryzują się częściowo krystaliczną budową. W przypadku żywicy SiHQ-2 otrzymane sygnały są znacznie wyraźniejsze niż dla żywicy SiHQ-4. Główne charakterystyczne piki dyfrakcyjne obserwowano przy 24°, 28° i 41°, co wskazuje na stosunkowo wysoką proporcję fazy krystalicznej w strukturze SiHQ-2 i tylko na częściowo krystaliczną strukturę z przewagą fazy amorficznej dla SiHQ-4.

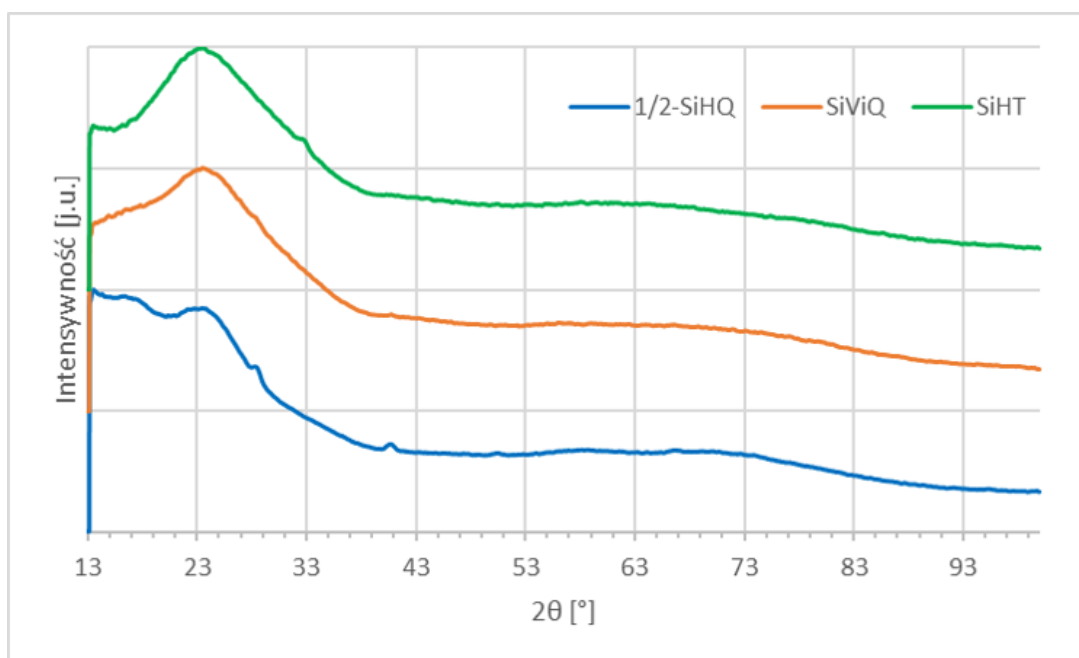


Rys.91. Analiza XRD żywic siloksanowo-silsekwiksoanowych SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8.

.Na dyfraktogramie próbki żywicy ½-SiHQ (rysunek 92) podobnie jak na dyfraktogramach żywic SiHQ-2 oraz SiHQ-4 obserwowane są piki dyfrakcyjne. Główne sygnały występują przy wartościach kątów dyfrakcyjnych 28° i 41° tak jak ma to miejsce dla żywic SiHQ-2 i SiHQ-4. Jednak nie obserwuje się piku przy 24°. Intensywność otrzymanych sygnałów jest niewielka i porównywalna z tą, która została uzyskana dla żywicy SiHQ-4. Wskazuje to na częściowo krystaliczną strukturę z przewagą fazy amorficznej.

Dyfraktogramy próbek żywic SiViQ oraz SiHT charakteryzują się brakiem sygnałów dyfrakcyjnych, co świadczy o amorficznym charakterze analizowanych materiałów.

Wyniki analizy XRD są zbieżne z obserwacjami poczynionymi na podstawie analizy mikroskopowej. Dla żywic SiHQ-2, SiHQ-4 oraz ½-SiHQ charakterystyczne jest podobieństwo w budowie morfologicznej, które potwierdzone jest w analizie dyfrakcji promieni X poprzez występowanie pików pochodzących od fazy krystalicznej dla wszystkich trzech żywic, a które nie występuje dla pozostałych materiałów.

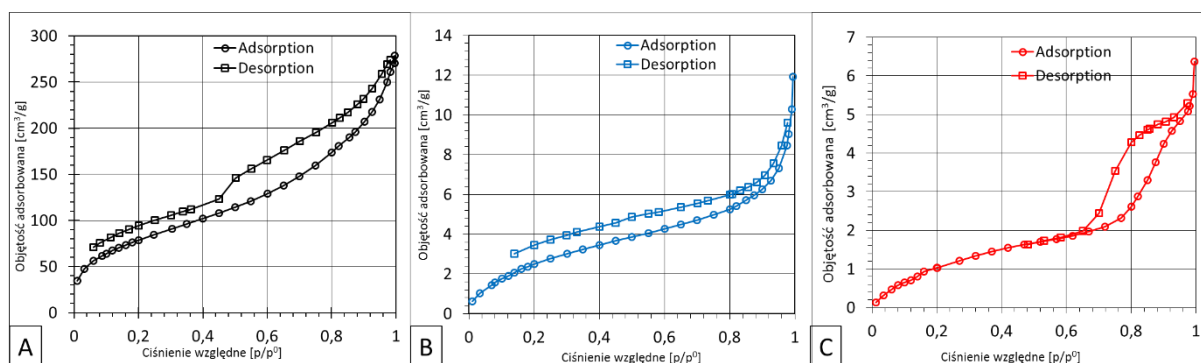


Rys.92. Dyfraktogramy XRD żywic 1/2-SiHQ, SiViQ oraz SiHT.

4.2.5. Analiza teksturalna

Otrzymane materiały poddano także analizie teksturalnej z wykorzystaniem techniki nieskotemperaturowej sorpcji azotu w celu oceny średniej średnicy i objętości porów oraz powierzchni właściwej otrzymanych materiałów na podstawie przebiegu krzywych adsorpcji-desorpcji azotu, z wykorzystaniem metod BJH i BET.

Kształt izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla żywic SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8 przedstawionych na rysunku 93 wskazuje na mezoporowatą naturę badanych materiałów. Najbardziej zbliżona pod względem kształtu do izotermi typu IV (według klasyfikacji IUPAC [194] charakterystycznej dla adsorbentów mezoporowatych), jest izoterma odpowiadająca próbce SiHQ-8. W przypadku żywic SiHQ-2 i SiHQ-4 zarejestrowane izotermy można określić jako zdeformowany typ IV, gdyż pętle histerezy adsorpcyjnej nie uległy zamknięciu nawet w zakresie małych wartości ciśnień względnych p/p^0 . Przyczyna niezamknięcia się pętli histerezy jest trudna do wyjaśnienia, żadnej bowiem z przyczyn takiego zjawiska, podanych w opracowaniu IUPAC [194] (tj. pęcznienie niesztwnej struktury porowatej, nieodwracalna adsorpcja cząsteczek adsorbentu w porach o średnicy zbliżonej do średnicy cząsteczki adsorbentu oraz silne oddziaływanie chemiczne adsorbentu z adsorbentem) nie można odnieść do badanych układów. Pętla histerezy adsorpcyjnej próbki SiHQ-8 reprezentuje typ H2 według klasyfikacji IUPAC [194] (lub E, według klasyfikacji de Boera [195]), często przypisywany obecności porów o kształcie cylindrycznym i butelkowym; pętle histerezy próbek SiHQ-2 i SiHQ-4 można natomiast określić jako typ H3 lub B. Należy dodać, że istnieje jednak pewna różnica pomiędzy kształtem pętli histerezy dwóch ostatnich wymienionych próbek a kształtem klasycznej pętli H3, polegająca na wspomnianym już jej niezamknięciu.



Rys.93. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu dla żywic SiHQ-2 (A), SiHQ-4 (B) oraz SiHQ-8 (C).

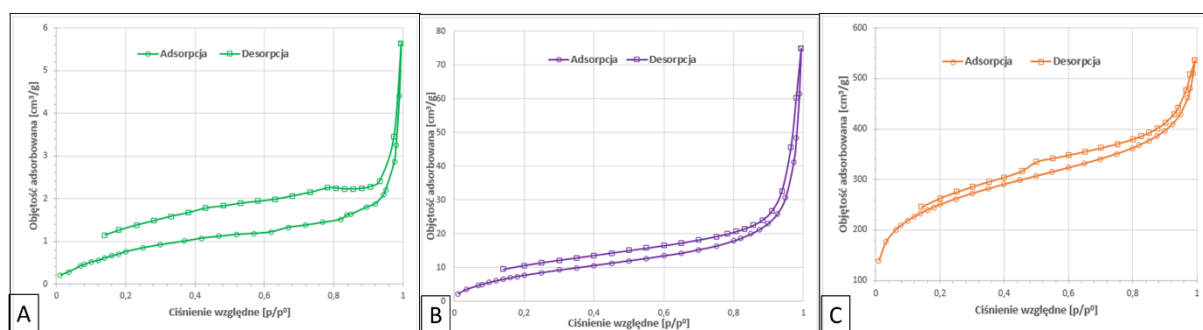
Wyraźnie różne właściwości teksturalne poszczególnych próbek są determinowane przez długość łańcuchów siloksanowych łączących jednostki silseskwioksanowe. Powierzchnia właściwa i objętość porów wyraźnie maleją wraz ze wzrostem liczby merów w łańcuchach, średnia średnica porów odpowiada natomiast obszarowi mezoporowatości (tj. 2–50 nm według klasyfikacji IUPAC) [194], co świadczy o tym, że charakterystyczny dla preparatów silseskwioksanowych mezoporowaty charakter został zachowany we wszystkich otrzymanych próbkach żywic. Dużą wartość powierzchni właściwej i dużą objętość porów (293 m²/g i 0,387 cm³/g) uzyskano w przypadku żywicy SiHQ-2, w której długość łańcuchów siloksanowych łączących węzły sieci była statystycznie najmniejsza, w układach, w których długość ta ulega zwiększeniu obserwuje się natomiast spadek wartości powierzchni właściwej i zmniejszenie objętości porów o rząd wielkości (tabela 4).

Tab.4. Parametry teksturalne żywic siloksanowo-silseskwioksanowych SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8, wyznaczone na podstawie pomiarów niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

Żywica	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Średni rozmiar porów [nm]	Średnia objętość porów [cm ³ /g]
SiHQ-2	293	5,3	0,387
SiHQ-4	11	4,8	0,013
SiHQ-8	5	6,3	0,008

Analizę teksturalną wykonano także dla żywic ½-SiHQ oraz SiViQ (rysunek 94). Kształt izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla tych żywic odzwierciedla mezoporowatą naturę badanych materiałów. Podobnie jak dla żywic SiHQ-2 i SiHQ-4 zarejestrowane izotermy można określić jako zdeformowany typ IV, gdyż pętle histerezy adsorpcyjnej nie uległy zamknięciu nawet w zakresie małych wartości ciśnień względnych p/p⁰. Powierzchnia właściwa i objętość porów wynoszą odpowiednio 3,4 m²/g oraz 0,008 cm³/g dla żywicy ½-SiHQ oraz 32,1 m²/g oraz 0,11 cm³/g dla żywicy SiViQ. Natomiast średnia średnica porów wynosi 14,9 nm dla żywicy ½-SiHQ oraz 17,0 nm dla żywicy SiViQ. Porównując dane otrzymane z tej analizy z tymi otrzymanymi dla żywicy SiHQ-4 można stwierdzić, że zwiększenie ilości grup metylowych

kosztem grup Si-H w strukturze skutkuje zmniejszeniem się powierzchni właściwej (z 11 do 3,4 m²/g) oraz zmniejszeniem objętości porów materiału (z 0,013 do 0,008 cm³/g). Aczkolwiek średnia średnica porów ulega zwiększeniu (z 4,8 do 14,9 nm). Natomiast wprowadzenie do struktury żywicy grup winylowych w miejsce grup Si-H skutkuje zwiększeniem się powierzchni właściwej (z 11 do 32,1 m²/g) oraz zwiększeniem objętości porów materiału (z 0,013 do 0,11 cm³/g). Również średnia średnica porów ulega zwiększeniu (z 4,8 do 17,0 nm).

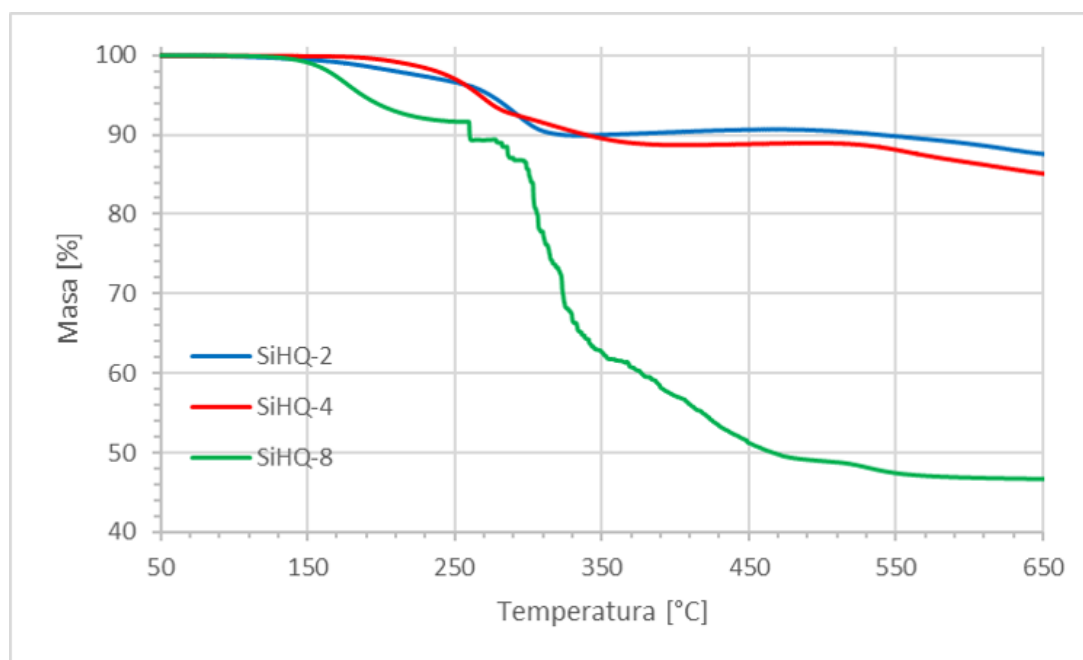


Rys.94. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu dla żywic ½-SiHQ (A), SiViQ (B) oraz SiHT (C).

Analizie teksturalnej poddano również żywicę SiHT o nieregularnej strukturę sieci (rysunek 94). Kształt izotermy adsorpcji-desorpcji azotu dla tej żywicy odzwierciedla mezoporowatą naturę badanego materiału. Pomimo zupełnie odmiennej struktury przestrzennej tego materiału od struktury syntezowanych żywic siloksanowo-silsekwioksanowych kształt izotermy jest łudząco podobny do izoterm otrzymanych dla wspomnianych materiałów. Podobnie jak dla wszystkich żywic siloksanowo-silsekwioksanowych (poza żywicą SiHQ-8) zarejestrowaną izotermę można określić jako zdeformowany typ IV, gdyż pętle histerezy adsorpcyjnej nie uległy zamknięciu nawet w zakresie małych wartości ciśnień względnych p/p^0 . Wyznaczone powierzchnia właściwa i objętość porów dla żywicy SiHT wynoszą odpowiednio 874 m²/g oraz 0,6 cm³/g. Natomiast średnia średnica porów wynosi 5,4 nm. O ile wartości dla średniej średnicy porów i objętości porów nie odbiegają od wartości otrzymanych dla żywic siloksanowo-silsekwioksanowych, o tyle powierzchnia właściwa różni się diametralnie. Zwykle powierzchnia właściwa handlowej krzemionki mieści się w zakresie 60-300 m²/g. Krzemionki o wysokiej powierzchni właściwej mieszczą się w zakresie powierzchni właściwych 475-800 m²/g. Jednak zsyntezowana żywica wykazuje jeszcze większą wartość co stawia ją w grupie materiałów o najwyższych powierzchniach właściwych. Krzemionki o powierzchniach właściwych przekraczających 700 m²/g niektórzy klasyfikują jako materiały nazywane UHSAS (ang. Ultra-high surface area silica) czyli krzemionkami o nadzwyczaj wysokiej powierzchni właściwej [202]. Wynik tej analizy pokrywa się z subiektywną oceną obrazów mikroskopowych wykonanych dla tego materiału, na podstawie których wnioskowano, że niedużych rozmiarów aglomeraty o nierównej powierzchni zbudowane z niewielkich ziaren powinny charakteryzować się dużą powierzchnią właściwą.

4.2.6. Analiza termograwimetryczna

Otrzymane materiały poddano także analizie termograwimetrycznej w atmosferze powietrza w zakresie temperatur od 50 do 650 °C, w celu oceny wpływu ich struktury chemicznej na stabilność termiczną.

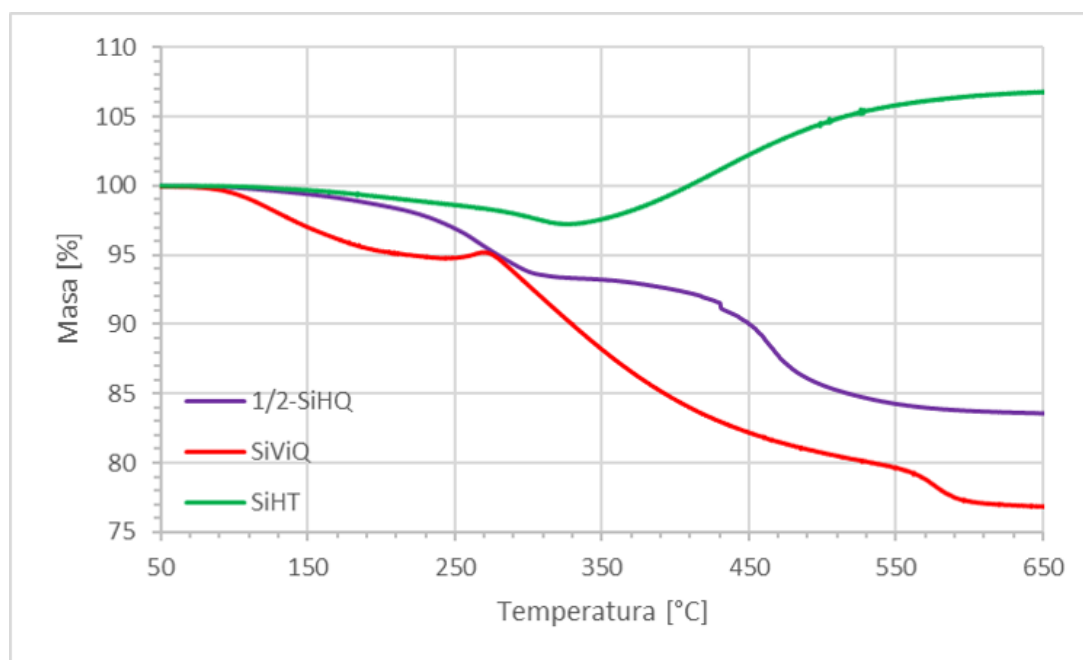


Rys.95. Krzywe TG obrazujące zmiany masy żywic SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8 wraz ze wzrostem temperatury.

Na rysunku 95 przedstawiono termogramy próbek żywicy SiHQ-2, SiHQ-4 oraz SiHQ-8. Wyniki analizy wskazują na relatywnie wysoką odporność termiczną otrzymanych żywic. Przebiegi termogramów są charakterystyczne dla materiałów tlenkowych i siloksanów. Termogramy żywicy SiHQ-2 i SiHQ-4 są bardzo zbliżone w swoim przebiegu. Aczkolwiek w przypadku żywicy SiHQ-4 5 % ubytek masy obserwowany jest w niższej temperaturze, co wynika ze względnie większej zawartości procentowej grup organicznych w strukturze tej żywicy. Dalsze zwiększanie długości łańcucha mające miejsce w przypadku żywicy SiHQ-8 wpływa na jeszcze wyraźniejsze obniżenie temperatury 5 % ubytku masy. Zwiększanie długości łańcuchów siloksanowych wpływa także wyraźnie na zmniejszenie masy pozostałości w 650 °C. Charakterystyczny jest także niewielki przyrost masy próbek obserwowany dla żywicy SiHQ-2 i 4, związany z utlenianiem wiązań Si-H i tworzeniem nowych wiązań Si-O-Si, mający miejsce po zakończeniu pierwszego etapu rozkładu badanych materiałów. Efekt ten jest maskowany w przypadku próbki żywicy SiHQ-8 przez ubytek masy związany z degradacją grup metylowych występujących w strukturze badanego materiału w znacznie większej ilości niż w przypadku żywicy SiHQ-2 i 4. W tabeli 5 przedstawiono wartości liczbowe analizy termogravimetrycznej omawianych materiałów.

Tab.5. Temperatury 1, 5 i 10 % ubytku mas badanych próbek oraz procent pozostałości masy po analizie.

Żywica	Temperatura danego % ubytku masy [°C]			Pozostałość masy po analizie [%]
	1%	5%	10%	
SiHQ-2	179	275	330	87
SiHQ-4	216	267	340	84
SiHQ-8	152	187	260	47



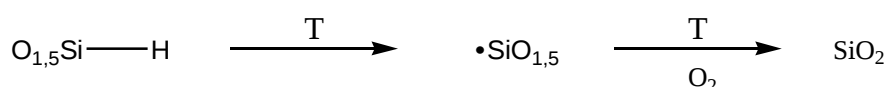
Rys.96. Krzywe TG obrazujące zmiany masy żywic 1/2-SiHQ, SiViQ oraz SiHT wraz ze wzrostem temperatury.

Proces rozkładu termicznego żywicy 1/2-SiHQ jest wyraźnie bimodalny w odróżnieniu od tego obserwowanego dla żywicy SiHQ-4 (rysunek 96). Jest to związane ze zmniejszoną zawartością wiązań Si-H i ich rozrzedzeniem w łańcuchu siloksanowym, co wpływa na zahamowanie rodnikowego mechanizmu degradacji i zwiększeniu odporności termicznej. Drugi etap rozkładu ma miejsce w zakresie temperatur od 420 do 500 °C. W przypadku omawianej żywicy nie obserwuje się efektu zwiększenia masy następującego w efekcie utlenienia wiązań Si-H. Masa pozostałości w 650 °C jest także porównywalna z wartością obserwowaną dla żywicy SiHQ-4 (wartości podane w tabeli 6).

W odróżnieniu od pozostałych żywic przebieg krzywej termogravimetrycznej dla żywicy SiViQ jest multimodalny (rysunek 96). Już przy temperaturze 114 °C obserwowany jest 1 % ubytku masy próbki i rozpoczyna się pierwszy rozkład termiczny, który trwa do osiągnięcia temperatury 250 °C. Po osiągnięciu około 270 °C następuje kolejny etap rozkładu próbki trwający aż do 560 °C, a po nim trzeci, trwający do temperatury 630 °C. Masa pozostałości po analizie obserwowana w temperaturze 650 °C wynosi 77 %. W porównaniu do żywicy SiHQ-4

procentowy ubytek masy próbki jest wyższy co spowodowane jest większym udziałem fazy organicznej w strukturze żywicy SiViQ.

Przebieg krzywej termograwimetrycznej dla żywicy SiHT jest zupełnie różny od tych uzyskanych dla żywic siloksanowo-silsekwioxanowych (rysunek 96). Próbką tej żywicy charakteryzuje się stabilnością termiczną aż do temperatury około 250 °C, w której ma miejsce początek jej rozkładu, prowadzący do ubytku około 3 % masy. Następnie obserwowany jest wyraźny wzrost masy próbki, aż do wartości 107 % jej masy początkowej. Zjawisko to podobnie jak w przypadku żywic SiHQ-2 i SiHQ-4 tłumaczyć można procesem termicznego utleniania wiązań Si-H z wytworzeniem nowych wiązań Si-O-Si. Teoretyczny przebieg procesu rozkładu żywicy SiHT przedstawiono na rysunku 97.



Rys.97. Teoretyczny schemat dekompozycji żywicy SiHT.

Tab.6. Temperatury 1, 5 i 10 % ubytku masy żywic oraz procent pozostałości mas po analizie.

Żywica	Temperatura danego % ubytku masy [°C]			Pozostałość masy po analizie [%]
	1%	5%	10%	
½-SiHQ	180	280	451	83
SiViQ	114	230	331	77
SiHT	215	-	-	107

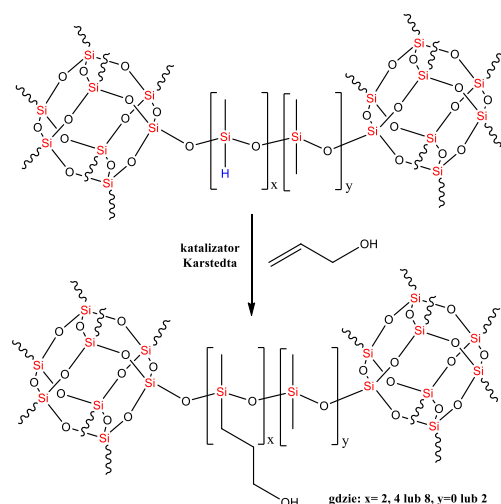
4.3. Funkcjonalizacja żywic na drodze reakcji hydrosililowania

W niniejszym rozdziale opisano wyniki badań dotyczących funkcjonalizacji żywic siloksanowo-silsekwioxsanowych prowadzonej z wykorzystaniem procesu hydrosililowania olefin w obecności katalizatora Karstedta. Zważywszy na fakt, że przebieg reakcji hydrosililowania z wykorzystaniem substratów stałych jest mocno utrudniony ze względów dyfuzyjnych konieczne było wykonanie badań optymalizacyjnych pozwalających na wyznaczenie najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu. Badania te prowadzono z wykorzystaniem alkoholu allilowego zmieniając takie parametry prowadzenia procesu jak jego rozcieńczenie, czas prowadzenia i ilość stosowanego katalizatora. Wybór alkoholu allilowego podyktowany był łatwością śledzenia zmian intensywności charakterystycznych pasm absorpcji na widmie FT-IR otrzymywanych produktów. Funkcjonalizację wszystkich typów żywic kolejnymi olefinami prowadzono w oparciu o zoptymalizowane warunki prowadzenia procesu.

Warto w tym miejscu nadmienić, że wykorzystanie procesu hydrosililowania do funkcjonalizacji substratów stałych znane i dość szeroko opisywane jest w literaturze naukowej jedynie w odniesieniu do powierzchni krystalicznego krzemu. Funkcjonalizując powierzchnię krystalicznego krzemu za pomocą reakcji hydrosililowania z wykorzystaniem kompleksów metali przejściowych konieczne jest zastosowanie dużych nadmiarów olefiny, aby proces zachodził efektywnie i aby procesy uboczne w postaci utleniania powierzchni krzemu nie zachodziły [203-205]. Brak natomiast wzmianek dotyczących funkcjonalizacji układów tlenkowych (żywic silsekwioxsanowych czy krzemionek) z wykorzystaniem procesów katalitycznych takich jak hydrosililowanie.

4.3.1. Optymalizacja warunków procesu funkcjonalizacji żywic z wykorzystaniem procesu hydrosililowania alkoholu allilowego

Testy optymalizacyjne prowadzono według poniżej przedstawionej procedury, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 98:



Rys.98. Schemat reakcji funkcjonalizacji żywicy SiHQ-4 z wykorzystaniem alkoholu allilowego.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 50 mL wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną umieszczano 0,5 g żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej SiHQ-4 oraz alkohol allilowy lub mieszaninę alkoholu allilowego z toluenem w wybranej proporcji o objętości 5 mL. Objętość 5 mL pozwala na swobodne mieszanie roztworu, a ilość stosowanego alkoholu allilowego zapewniała każdorazowo jego nadmiar stechiometryczny w stosunku do ilości wiązań Si-H obecnych w żywicy. Następnie otrzymany roztwór umieszczano w łaźni olejowej i podgrzewano do temperatury 90 °C. Po osiągnięciu zadanej temperatury dozowano odpowiednią ilość katalizatora Karstedta (od 25 do 100 μ L na gram żywicy). Reakcję prowadzono w czasie od 6 do 24 godzin. Po osiągnięciu całkowitej konwersji wiązań Si-H z układu usuwano pod zmniejszonym ciśnieniem wszystkie lotne składniki (rozpuszczalnik i nadmiar olefiny), a otrzymane produkty (białe lub lekko szare proszki) poddawano analizie FT-IR i ^{29}Si SP/MAS NMR oraz ważono. Konwersję wiązań Si-H obliczano na podstawie zmian pola powierzchni pasma przy liczbie falowej 2170 cm^{-1} na widmach wyizolowanych produktów.

W pierwszym etapie badań reakcje prowadzono w czasie 24 godzin zmieniając stężenie stosowanego katalizatora oraz ilość olefiny i rozpuszczalnika. Wyniki analizy FT-IR otrzymanych produktów pozwoliły stwierdzić, że ilość alkoholu allilowego wynosząca 2,5 mL na gram żywicy wprowadzonego do układu w postaci toluenowego roztworu o stosunku objętościowym 1:3 jest niewystarczająca do osiągnięcia 100 % konwersji wiązań Si-H w czasie 24 godzin nawet w obecności największej, testowanej ilości katalizatora wynoszącej 100 μ L/g żywicy. Stwierdzono także, że zastosowanie ilości katalizatora mniejszej niż 50 μ L/g żywicy także nie pozwala na osiągnięcie 100 % konwersji wiązań Si-H nawet przy zastosowaniu największego nadmiaru stechiometrycznego olefiny (10 mL/g żywicy). W związku z powyższym w kolejnym etapie badań testom poddano układy z ilością katalizatora wynoszącą 50 μ L/g żywicy i prowadzone w czystym alkoholu allilowym lub jego 50 % roztworze w toluenie w czasie skróconym do 12 godzin. W obu przypadkach wyniki analizy FT-IR otrzymanych produktów wykazały 100 % konwersję wiązań Si-H w związku z powyższym zdecydowano się na dalsze skrócenie czasu prowadzenia procesu do 6 godzin. W tym przypadku

zaobserwowano niecałkowitą konwersję wiązań Si-H nawet w przypadku zwiększenia ilości katalizatora do 100 $\mu\text{L/g}$ żywicy.

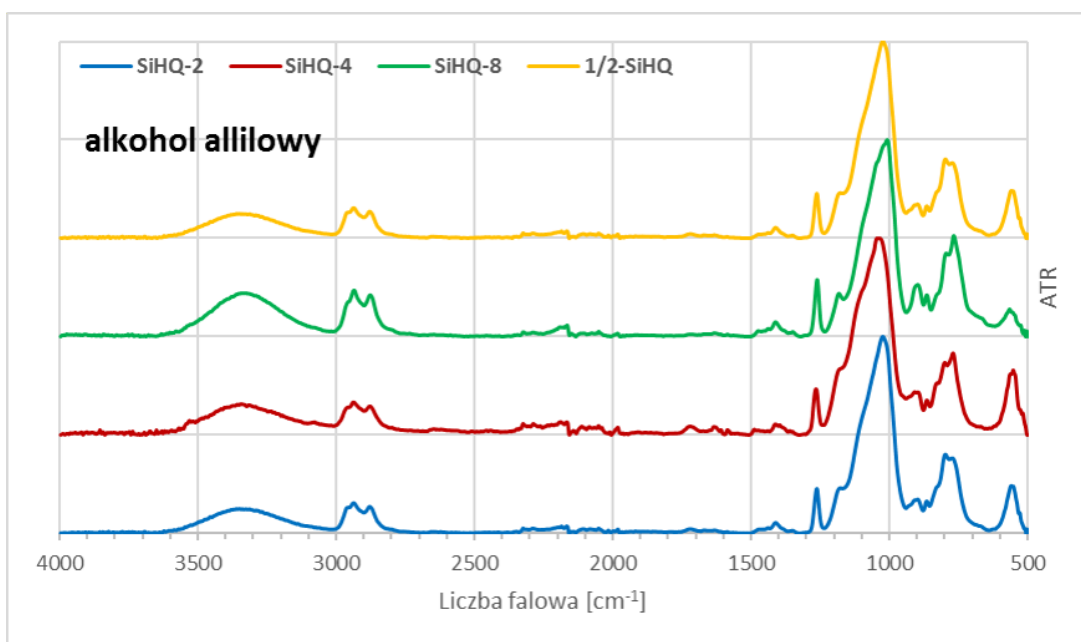
Na podstawie zebranych wyników testów optymalizacyjnych stwierdzono, że w celu zapewnienia optymalnych warunków reakcję prowadzić należy stosując równo objętościową mieszaninę toluenu i olefiny (biorącej udział w reakcji hydrosililowania) tak aby ilość olefiny była nie mniejsza niż 5 mL/g żywicy oraz roztworu katalizatora Karstedta w ksylień o stężeniu Pt 2,1 % w ilości 50 $\mu\text{L/g}$ żywicy w czasie nie krótszym niż 12 godzin.

Szczegółowe parametry procesu oraz ich wpływ na stopień funkcjonalizacji żywicy podsumowano w tabeli 7.

Tab.7. Wyniki badań optymalizacyjnych procesu hydrosililowania alkoholu allilowego żywicą SiHQ-4.

Czas [godz.]	Ilości reagentów			Konwersja Si-H [%]
	Alkohol allilowy [mL]	Toluen [mL]	Katalizator [$\mu\text{L/g}$ żywicy]	
24	5	0	100	100
	2,5	2,5	100	100
	1,25	3,75	100	87
	5	0	50	100
	2,5	2,5	50	100
	5	0	25	94
	2,5	2,5	25	85
12	5	0	50	100
	2,5	2,5	50	100
6	5	0	100	89
	2,5	2,5	100	82
	5	0	50	73
	2,5	2,5	50	75

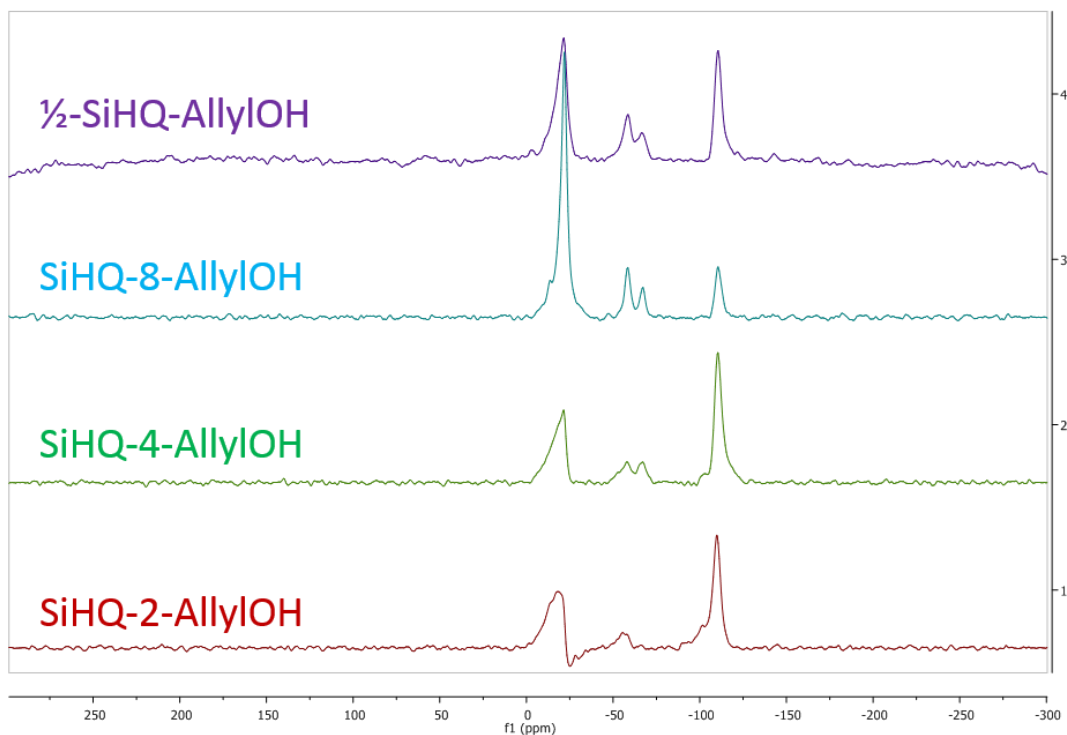
Zoptymalizowane warunki prowadzenia procesu zastosowano do funkcjonalizacji pozostałych żywic typu SiHQ, a otrzymane produkty poddano analizie spektroskopowej (FT-IR i ^{29}Si SP/MAS NMR) oraz wagowej. Na rysunku 99 przedstawiono widma FT-IR funkcjonalizowanych żywic SiHQ-2, 4, 8 oraz $\frac{1}{2}$ -SiHQ.



Rys.99. Nałożone widma FT-IR serii żywic siloksanowo-silseskwioxanowych funkcjonalizowanych alkoholem allilowym.

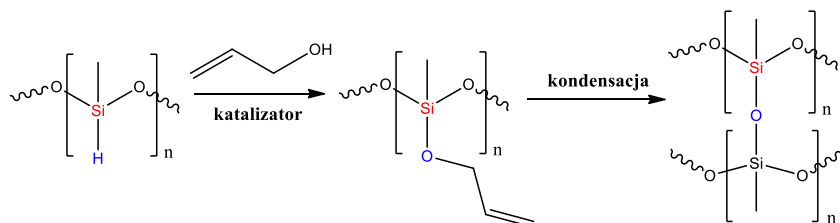
Na przedstawionych widmach FT-IR najbardziej charakterystyczny jest zanik pasm pochodzących od wiązań Si-H (2170 i $950 - 650\text{ cm}^{-1}$) obecnych na widmach niemodyfikowanych żywic (przedstawione na rysunkach 85 i 86) oraz pojawienie się nowych pasm obserwowanych w zakresie liczb falowych 2934 i 2877 cm^{-1} , pochodzących od wiązań C-H, świadczących o obecności w strukturze żywic łańcuchów alkilowych, a także charakterystycznego, szerokiego pasma z maksimum przy liczbie falowej 3331 cm^{-1} , świadczącego o obecności grup hydroksylowych.

Wyniki analizy ^{29}Si SP/MAS NMR przedstawione na rysunku 100 podobnie jak omówione powyżej wyniki analizy FT-IR także potwierdzają funkcjonalizację wszystkich typów żywic. Świadczą o tym obserwowane wyraźne zmiany w przesunięciach chemicznych sygnałów charakterystycznych dla jednostek typu D i T związanych ze zmianą w otoczeniu odpowiednich atomów krzemu. W porównaniu z przesunięciami chemicznymi obserwowanymi na widmach odpowiednich, niemodyfikowanych żywic (przedstawione na rysunkach 81 i 82 – z poprzedniego rozdziału) sygnały te uległy przesunięciu w kierunku niższego pola do wartości $-18,1$, $-21,5$, $-21,9$ i $-21,5\text{ ppm}$ odpowiednio dla żywic SiHQ-2, SiHQ-4, SiHQ-8 oraz $\frac{1}{2}$ -SiHQ czyli o od 13 do 16 ppm . Przesunięciu w kierunku niższego pola uległy także sygnały o przesunięciu około -65 ppm widoczne na widmach niemodyfikowanych żywic SiHQ-2, SiHQ-4, SiHQ-8. W tym przypadku zmiana przesunięcia wynosiła od 7 do 9 ppm .



Rys.100. Nałożone widma ^{29}Si SP/MAS NMR funkcjonalizowanych żywic siloksanowo-silseskwioxanowych (kolejno od dołu SiHQ-2, SiHQ-4, SiHQ-8 i $\frac{1}{2}$ -SiHQ).

Interesujące jest także pojawienie się nowych sygnałów przy -58,6 oraz -66,6 ppm na widmie funkcjonalizowanej żywicy $\frac{1}{2}$ -SiHQ. Pojawienie się nowych sygnałów na widmie produktu tłumaczyć można powstaniem produktów reakcji konkurencyjnych do reakcji hydrosililowania. W obecności grupy hydroksylowej możliwe jest bowiem tworzenie się również produktów reakcji dehydrogenującego O-sililowania. W konsekwencji powstaje produkt alkoksylowy, który przez swoją dużą podatność do kondensacji może prowadzić do wytworzenia trzeciorzędowych atomów krzemu (prawdopodobny schemat umieszczony na rysunku 101).



Rys.101. Schemat możliwej reakcji konkurencyjnej w trakcie procesu hydrosililowania.

Na podstawie wyników analizy wagowej próbek modyfikowanych żywic - z porównania masy próbek funkcjonalizowanych żywic siloksanowo-silseskwioxanowych z masą próbek ich niemodyfikowanych odpowiedników użytych w reakcji, obliczono ilość olefiny (alkoholu allilowego), która uległa przyłączeniu. Na tej podstawie obliczono zawartość wiązań Si-H w przypadających na jednostkę masy otrzymanych żywic. Uzyskane wartości pozostają w dobrej

korelacji z wynikami uzyskanymi z integracji sygnałów przy liczbie falowej 2170 cm^{-1} na widmach FT-IR niemodyfikowanych żywic. Obliczoną zawartość wiązań Si-H oraz wielkość pól powierzchni odpowiednich sygnałów zebrano w poniższej tabeli.

Tab.8. Zawartości wiązań Si-H w żywicach oraz wielkość pól powierzchni sygnałów przy liczbie falowej 2170 cm^{-1} na widmach FT-IR.

Żywica	Pole powierzchni pików przy 2170 cm^{-1} [jedn. umowne]	Masa uzyskanego produktu [g]	Zawartość wiązań Si-H w danej żywicy [$\text{mmol}_{\text{Si-H}}/\text{g}$]
SiHQ-2	31,37	0,66	5,51
SiHQ-4	43,88	0,72	7,51
SiHQ-8	49,36	0,75	8,75
$\frac{1}{2}$ -SiHQ	26,98	0,63	4,62

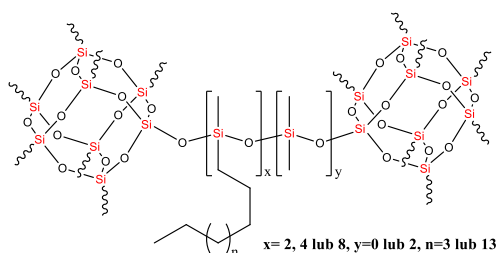
4.3.2. Przykłady funkcjonalizacji żywic innymi olefinami

W celu zobrazowania uniwersalnego charakteru zastosowanej metodyki funkcjonalizacji omawianych żywic siloksanowo-silsekwioxanowych i szerokich możliwości aplikacyjnych tego typu materiałów serię żywic poddano także funkcjonalizacji szeregiem innych olefin z grupami funkcyjnymi o zróżnicowanej aktywności chemicznej. Funkcjonalizację prowadzono w oparciu o zoptymalizowane warunki prowadzenia procesu przedstawione w poprzednim rozdziale z wykorzystaniem: 1-oktenu, 1-oktadecenu, eteru allilowo-glicydylowego, 1,2-epoksy-4-winylocykloheksanu, metakrylanu allilu, 3-alliloksy-1,2-propanodiolu, eugenolu oraz polieteru allilowego. Struktury otrzymywanych produktów przedstawiono schematycznie na rysunkach: 102, 105, 107, 109, 111, 112.

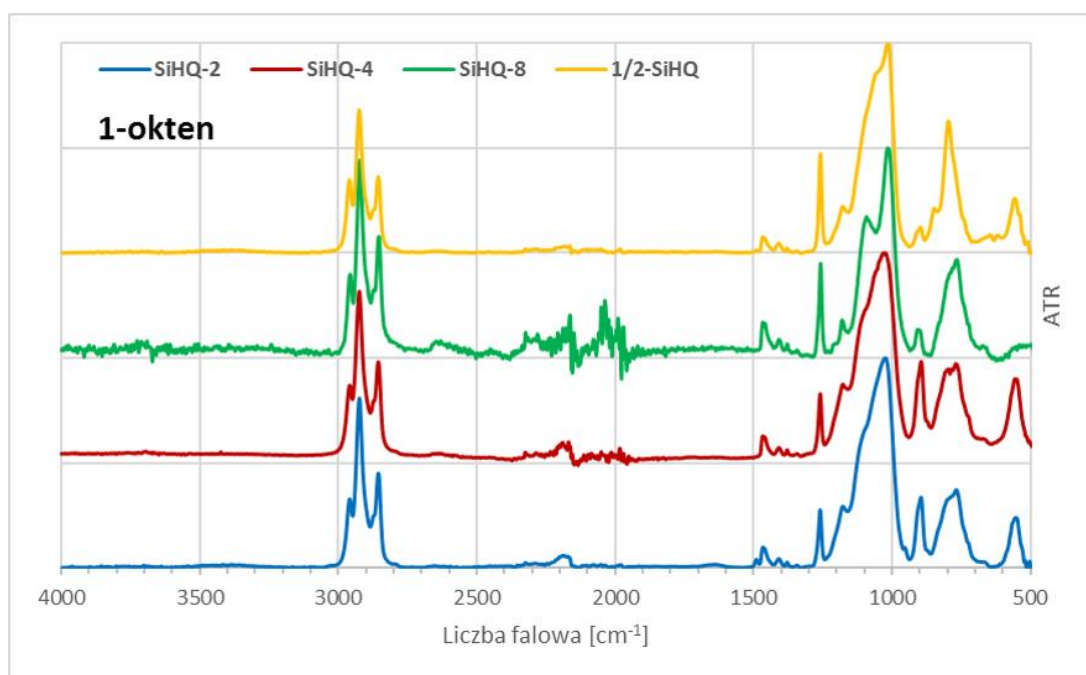
Pełną konwersję wiązań Si-H obecnych w żywicach poddanych funkcjonalizacji weryfikowano z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR. Widma FT-IR wszystkich otrzymanych materiałów przedstawiono na rysunkach: 103, 104, 106, 108, 110, 113, 114, 115. Oprócz całkowitego zaniku pasm charakterystycznych dla wiązań Si-H w zakresie 2170 cm^{-1} oraz $950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ na widmach obserwowano pojawienie się szeregu charakterystycznych pasm dodatkowo potwierdzających skuteczną funkcjonalizację omawianych materiałów. Ponadto podobnie jak w przypadku widm żywic o różnej długości mostków siloksanowych funkcjonalizowanych alkoholem allilowym obserwowano zmianę intensywności odpowiednich pasm skorelowaną z ilością wiązań Si-H obecnych w wyjściowych żywicach. Zmiana intensywności tych pasm świadczy o różnym stopniu funkcjonalizacji otrzymanych napętniaczy.

W przypadku żywic funkcjonalizowanych 1-oktenem oraz 1-oktadecenem, których widma przedstawiono na rysunkach 103 i 104 obserwowano pojawienie się pasm charakterystycznych dla wiązań C-H obecnych w łańcuchach alkilowych (oktylowych i oktadecylowych) w zakresie $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Wyraźna jest różnica stosunku intensywności wspomnianych pasm obecnych na widmach pochodnych oktylowych i oktadecylowych pasm przy długości fali około 1100 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających wiązań Si-O-Si

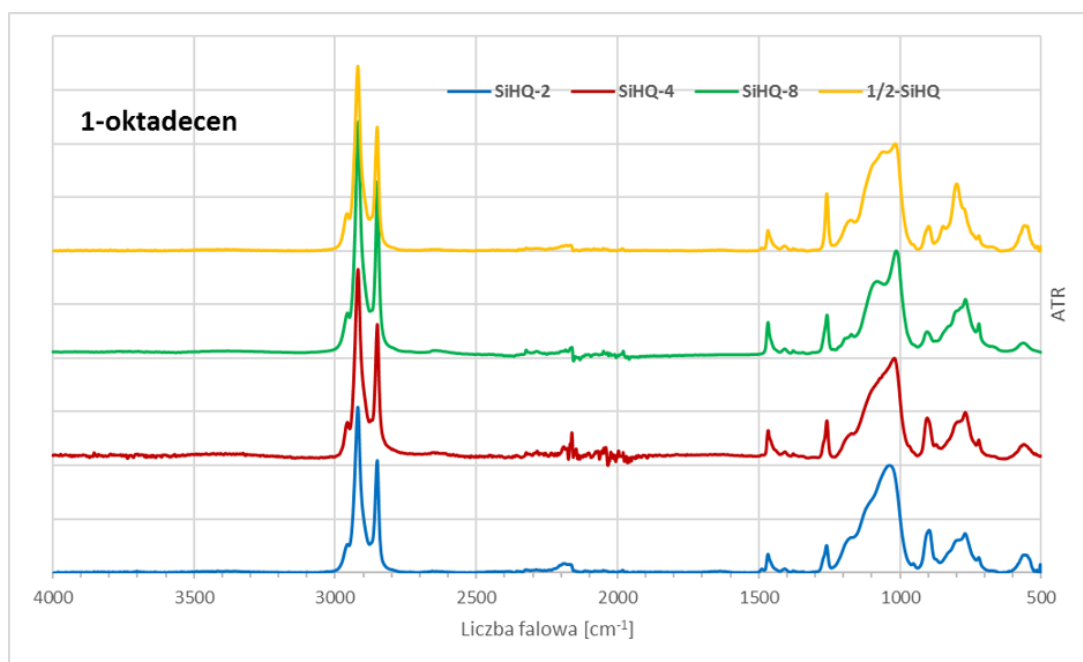
związana ze znacząco różną długością łańcuchów alkilowych obecnych w strukturze funkcjonalizowanych żywic.



Rys.102. Ogólny wzór żywicy typu SiHQ funkcjonalizowanej 1-okten lub 1-oktadecenem.

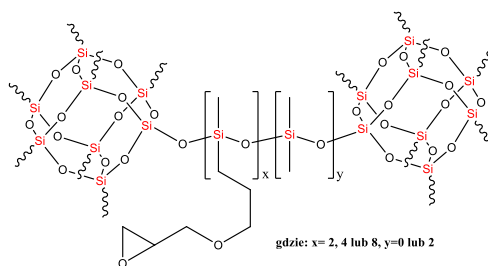


Rys.103. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania 1-oktenu żywicami siloksanowo-silseskwioxanowymi.

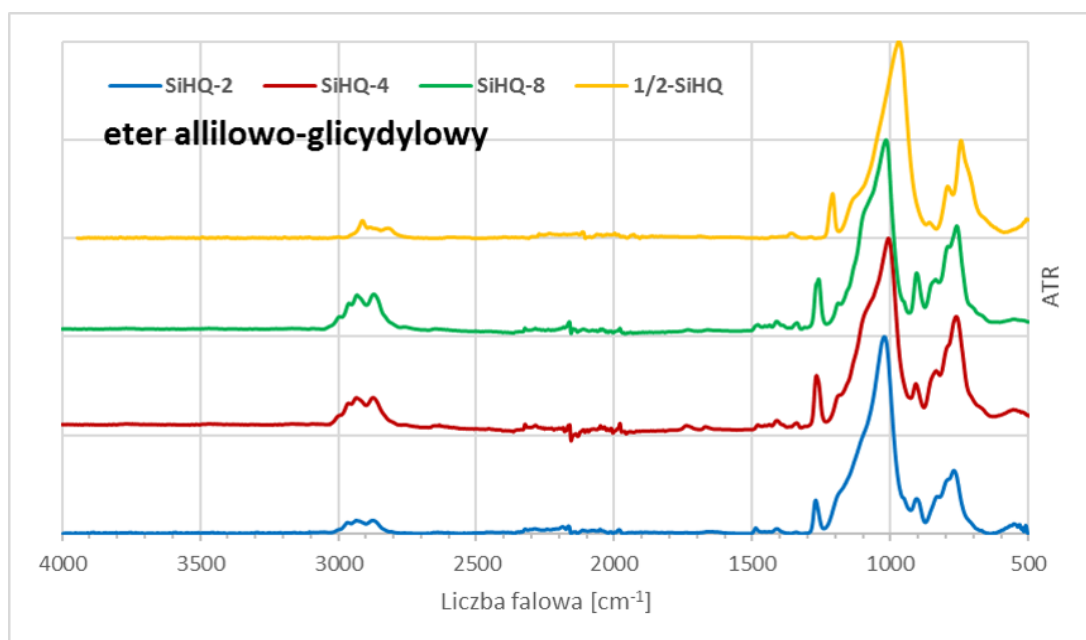


Rys.104. Nałożone widma produktów reakcji hydrosililowania 1-oktadecenu żywicami siloksanowo-silsekwioksanowymi.

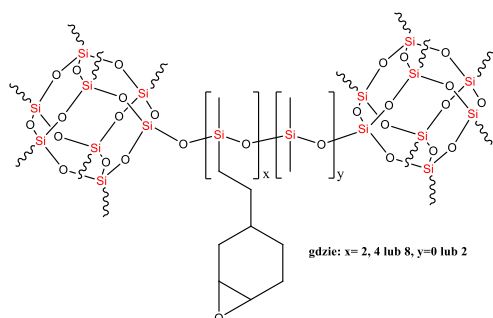
Na widmach FT-IR pochodnych epoksydowych żywic przedstawionych na rysunkach 106 i 108 także obserwowane jest jedynie pojawienie się dodatkowych pasm w zakresie 3000-2800 cm^{-1} jednak ich intensywność jest wyraźnie niższa niż dla pochodnych oktylowych i oktadecylowych co wynika z mniejszej zawartości wiązań C-H wprowadzonych do ich struktury. Niestety z uwagi na niską intensywność i nakładanie się z zakresem pasma charakterystycznych dla wiązań Si-O-Si oraz grup Si-CH₃ pasma charakterystyczne dla grup epoksydowych, których pasma powinny być obserwowane w okolicy 910 cm^{-1} nie są widoczne.



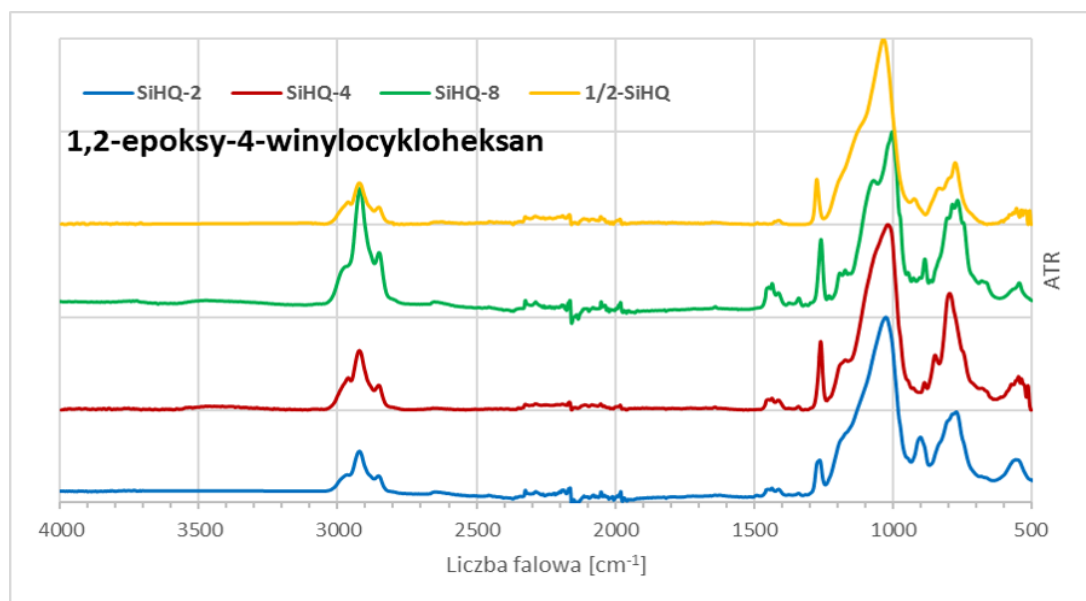
Rys.105. Ogólny wzór żywicy typu SiHQ funkcjonalizowanej eterem allilowo-glicydylowym.



Rys.106. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania eteru allilowo-glicydylowego żywicami siloksanowo-silseskwioxanowymi.

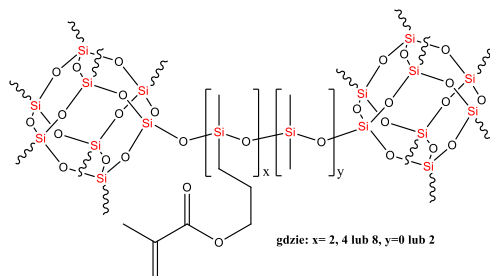


Rys.107. Ogólny wzór żywicy typu SiHQ funkcjonalizowanej 1,2-epoksy-4-winylocykloheksanem.

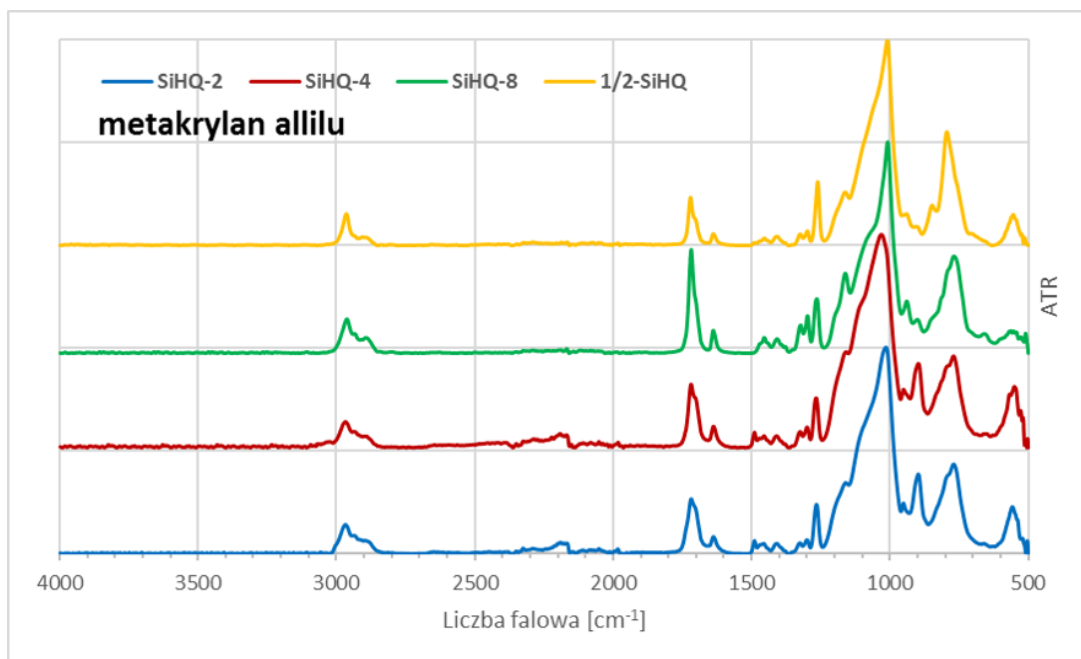


Rys.108. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania 1,2-epoksy-4-winylocykloheksanu żywicami siloksanowo-silseskwioxanowymi.

Widma serii żywic zawierających grupy metakryloksypropylowe, przedstawione na rysunku 110 są nieco bogatsze w pasma charakterystyczne dla grup funkcyjnych obecnych w ich strukturze. Obok pasm świadczących o obecności nowych grup CH_2 w zakresie liczb falowych $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ w tym przypadku obserwowane było pojawienie się bardzo intensywnego pasma pochodzącego od absorpcji grup karbonylowych C=O przy liczbie falowej 1715 cm^{-1} oraz pasma 1650 cm^{-1} o nieco mniejszej intensywności, świadczącego o obecności wiązań C=C .



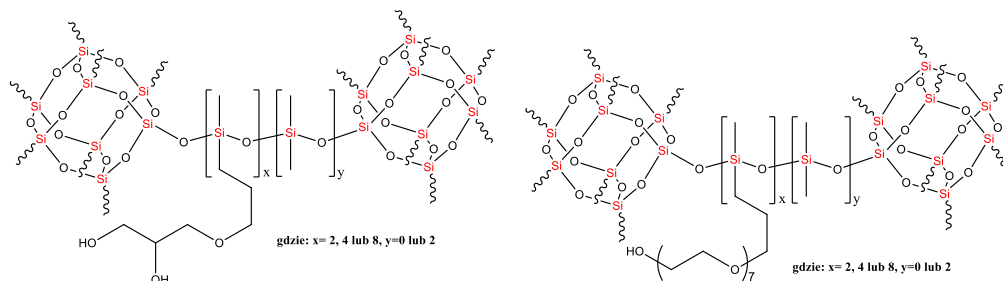
Rys.109. Ogólny wzór żywicy typu SiHQ funkcjonalizowanej metakrylanem allilu.



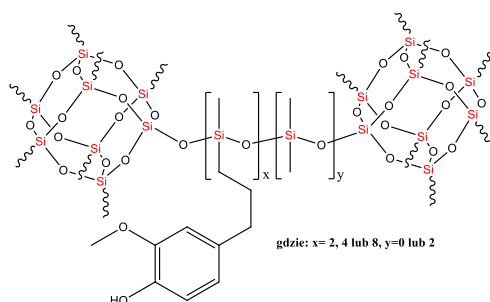
Rys.110. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania metakrylanu allilu żywicami siloksanowo-silseskwioxanowymi.

Z kolei widma żywic funkcjonalizowanych pochodnymi zawierającymi w swojej strukturze chemicznej grupy hydroksylowe (pochodne alliloksy propanodiolu, polieteru allilowego z terminalną grupą hydroksylową oraz eugenolu) charakteryzowały się obecnością szerokich pasm z maksimum odpowiednio przy liczbie falowej $3350, 3450$ i 3500 cm^{-1} (rysunek 113, 114 i 115). Ponadto na widmach żywic SiHQ-4 i SiHQ-8 funkcjonalizowanych polieterem allilowym przedstawionych na rysunku 114 widoczne są także pasma charakterystyczne dla wiązań C-O-C z maksimum przy liczbie falowej 1100 cm^{-1} . Niestety na widmach pozostałych

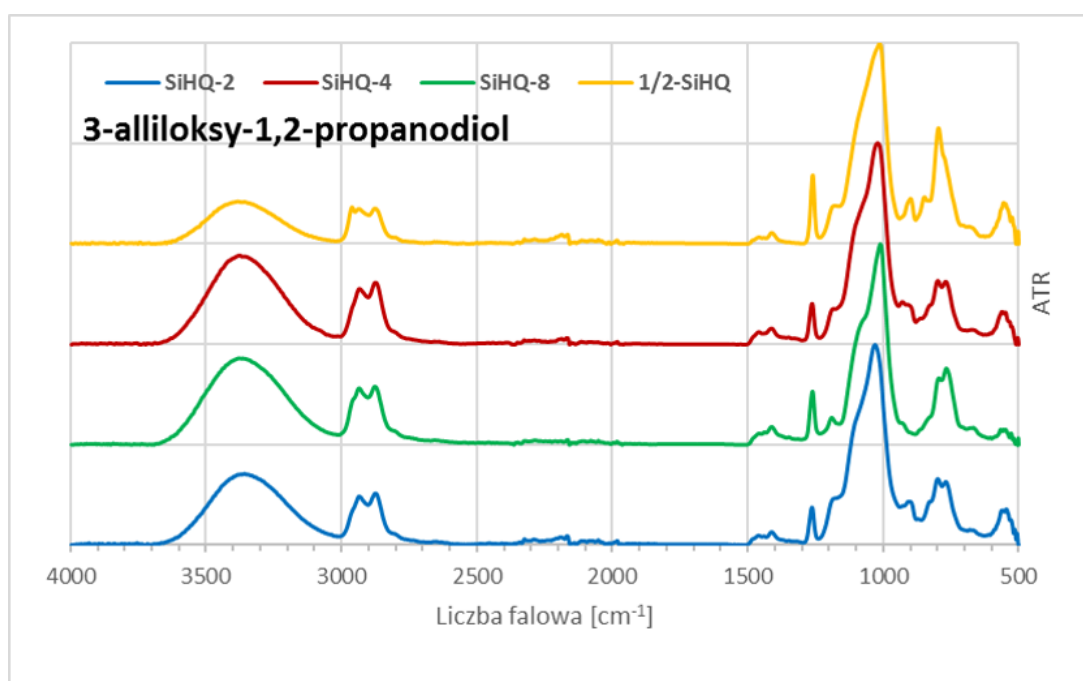
żywic (SiHQ-2 i ½-SiHQ) pasma te nie są obserwowane z uwagi na mniejszy stopień funkcjonalizacji tych materiałów. Charakterystyczne jest także pojawienie się pasm o maksimach przy wartościach liczby falowej 1515 oraz 1600 cm^{-1} na widmach żywic funkcjonalizowanych eugenolem (rysunek 115), pochodzących od drgań rozciągających wiązań C=C obecnych w pierścieniu aromatycznym.



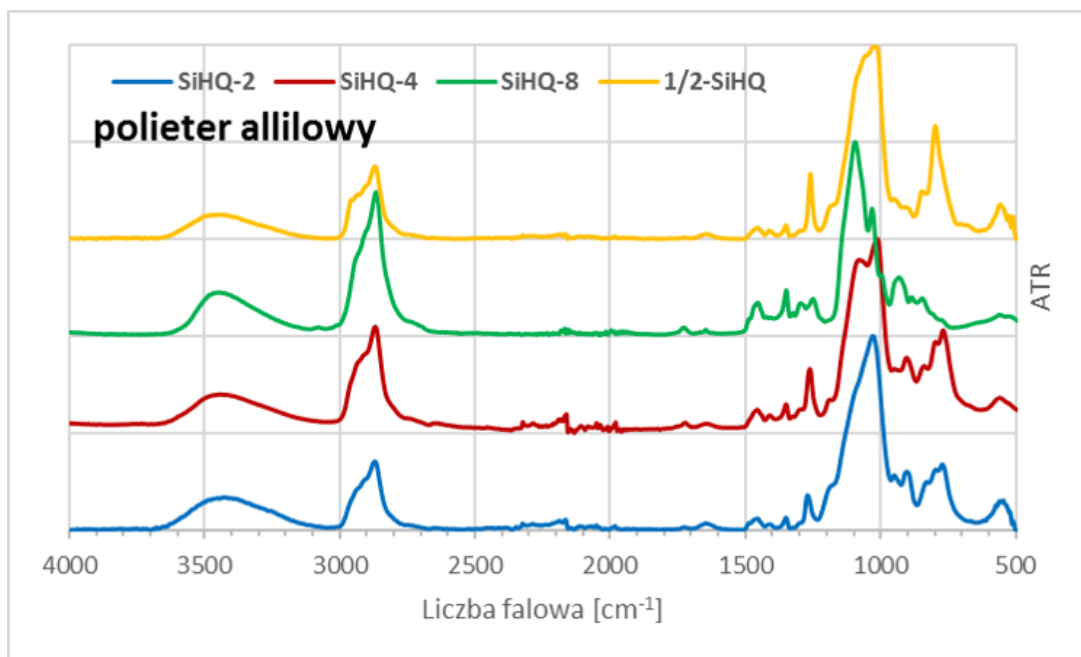
Rys.111. Ogólny wzór żywicy typu SiHQ funkcjonalizowanej 3-alliloksy-1,2-propanodiol (po lewej) oraz polieterem allilowym (po prawej).



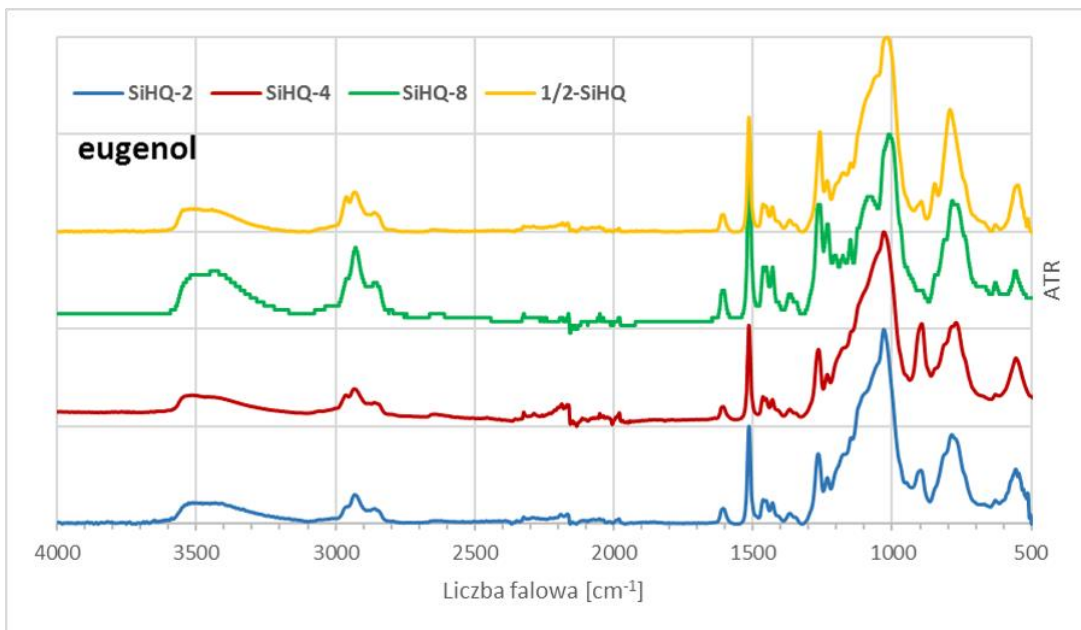
Rys.112. Ogólny wzór żywicy typu SiHQ funkcjonalizowanej eugenolem.



Rys.113. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania 3-allyloksy-1,2-propanodiolu żywicami siloksanowo-silseskwioksanowymi.



Rys.114. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania polieteru allilowego żywicami siloksanowo-silseskwioksanowymi.



Rys.115. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania eugenolu żywicami siloksanowo-silseskwioksanowymi.

Zgodnie z opisaną wcześniej procedurą po zakończeniu syntezy i izolacji funkcjonalizowanych żywic próbki ważono w celu potwierdzenia stopnia ich funkcjonalizacji. Masy wszystkich otrzymanych produktów otrzymane w wyniku funkcjonalizacji naważek

odpowiednich żywic o masie 0,5 g przedstawiono w poniższej tabeli. Wyniki te pozostają w dobrej korelacji ze zmianami intensywności opisanych powyżej pasm charakterystycznych i potwierdzają pełną funkcjonalizację materiałów.

Tab.9. Masy próbek żywic siloksanowo-silsekwioxsanowych funkcjonalizowanych olefinami.

Olefina	Masa funkcjonalizowanej żywicy [g]			
	SiHQ-2	SiHQ-4	SiHQ-8	½-SiHQ
1-okten	0,80	0,91	0,98	0,74
1-oktadecen	1,15	1,40	1,58	1,06
eter allilowo-glicydylowy	0,80	0,91	0,98	0,75
metakrylan allilu	0,83	0,95	1,03	0,77
3-alliloksy-1,2-propanodiol	0,85	0,98	1,06	0,80
polieter allilowy	1,40	1,78	2,01	1,29
eugenol	0,94	1,09	1,19	0,86
1,2-epoksy-4-winylocykloheksan	0,81	0,94	1,01	0,75

4.3.3. Hydrosililowanie olefin za pomocą żywic SiHT

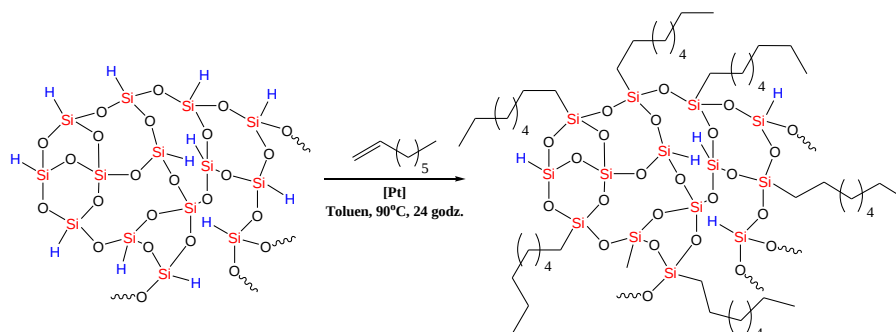
Kolejnym etapem badań była funkcjonalizacja żywic typu SiHT. Podobnie jak w przypadku funkcjonalizacji żywic typu SiHQ o różnej zawartości wiązań Si-H i długości mostków siloksanowych także w tym przypadku badania rozpoczęto od doboru optymalnych warunków prowadzenia procesu. Punkt wyjścia stanowiła tu procedura opracowana dla żywic SiHQ opisana w rozdziale 4.3.1.. Wyniki badań optymalizacyjnych procesu hydrosililowania olefin żywicami typu SiHT wykorzystano w dalszej kolejności do syntezy serii żywic funkcjonalizowanych różnymi grupami funkcyjnymi, podobnie jak miało to miejsce w przypadku omawianych wcześniej żywic SiHQ.

4.3.3.1. Hydrosililowanie 1-oktenu żywicami SiHT

Warunki reakcji hydrosililowania opracowane dla żywic SiHQ zastosowane do funkcjonalizacji żywic SiHT alkoholem allilowym nie pozwoliły na otrzymanie 100% konwersji wiązań Si-H, co wykazała analiza FT-IR otrzymanych produktów, mimo wydłużenia czasu prowadzenia (syntezy do 24 godzin) i zwiększenia ilości katalizatora do poziomu 200µL na gram żywicy. Skłoniło to do przeprowadzenia kolejnych testów z wykorzystaniem 1-oktenu w roli olefiny co wpłynęło na znaczne podniesienie stopnia konwersji wiązań Si-H w całej serii badanych żywic typu SiHT, otrzymywanych w różnych warunkach, i dokładne wskazanie najlepszego substratu, mogącego zostać wykorzystanym do syntezy funkcjonalizowanych żywic o innych grupach funkcyjnych. Wpływ warunków prowadzenia procesu kondensacji hydrolitycznej na reaktywność serii żywic SiHT w procesie hydrosililowania 1-oktenu prowadzono według następującej procedury:

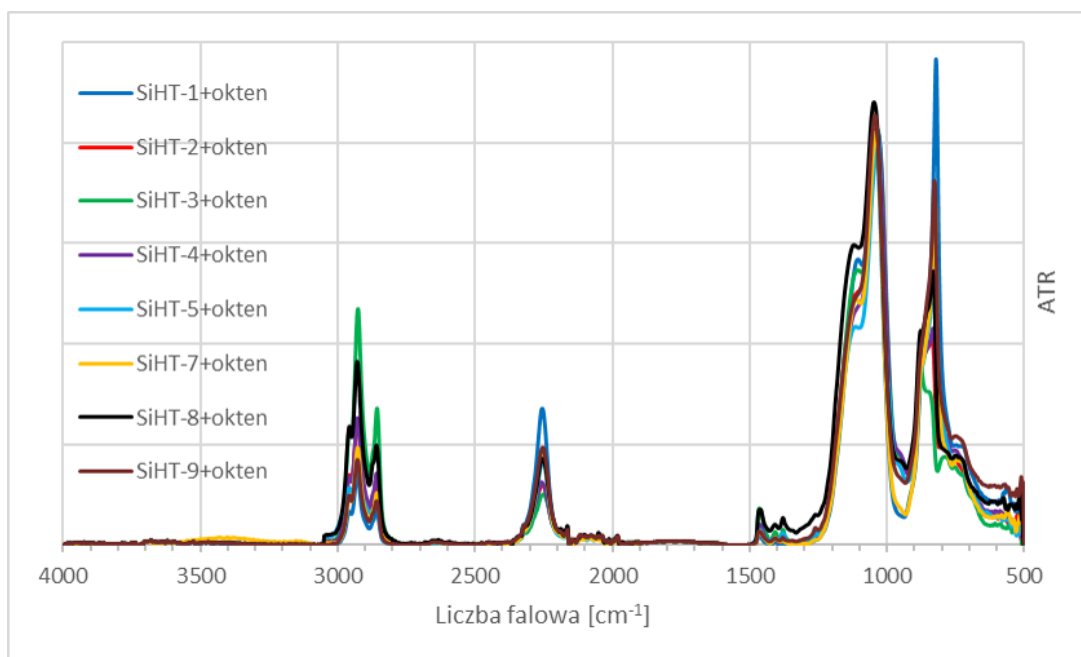
W kolbie trójszyjnej o pojemności 50 mL wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną umieszczano 0,5 g wybranej żywicy SiHT oraz 5 mL mieszaniny 1-oktenu z toluenem w stosunku objętościowym 1:1. Następnie kolba

umieszczana była w łaźni olejowej i roztwór podgrzewano do temperatury 90 °C. Po osiągnięciu zadanej temperatury dozowano katalizator Karstedta w ilości 100 µL. Reakcję prowadzono przez 24 godziny, a następnie roztwór przenoszono na lejek porowaty i sączone. Pozostały osad przemywano czterema porcjami acetonu. Otrzymany osad suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskane produkty poddawano analizie FT-IR w celu oceny stopnia konwersji wiązań Si-H oraz ważono. Reakcję prowadzono według schematu przedstawionego na rysunku 116.

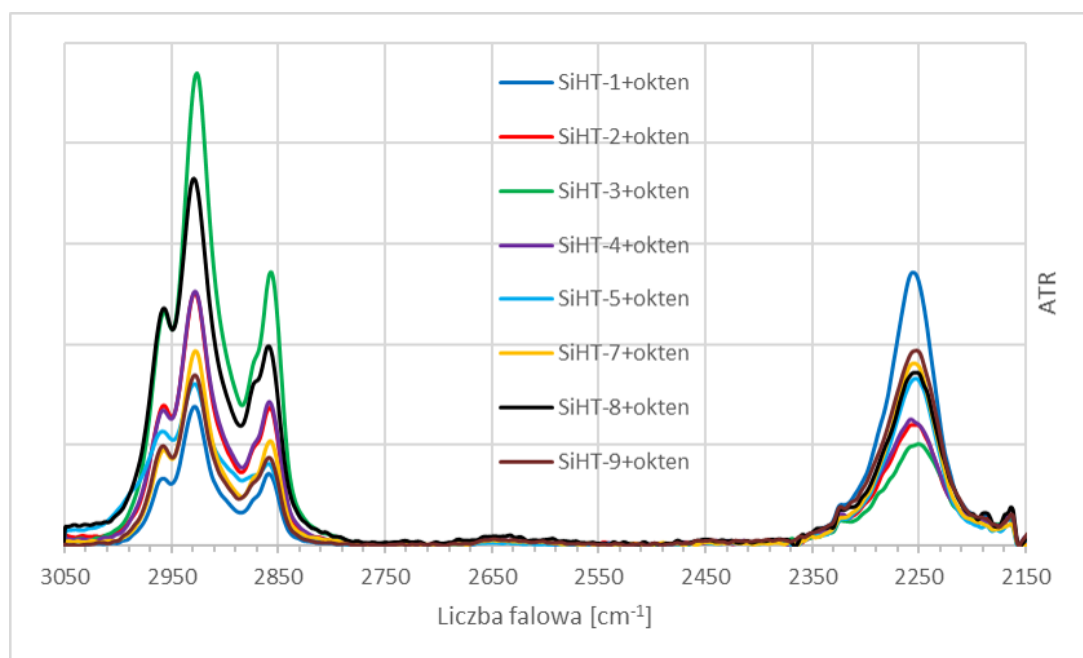


Rys.116. Ogólny schemat reakcji hydrosililowania 1-oktenu żywicami typu SiHT.

Na widmach FT-IR otrzymanych produktów, przedstawionych na rysunkach 117 i 118 obserwowany jest częściowy zanik pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających wiązań Si-H o maksimum przy liczbie falowej 2250 cm⁻¹ oraz pojawienie się nowych, intensywnych pasm w zakresie 3000-2800 cm⁻¹ odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań C-H obecnych w łańcuchach alkilowych. W zakresie powyżej 3000 cm⁻¹ nie obserwowano występowania żadnych dodatkowych pasm mogących świadczyć o obecności w masie badanej próbki nieprzereagowanej olefiny. Częściowy zanik pasm pochodzących od wiązań Si-H oraz obecność pasm przypisywanych obecności grup alkilowych świadczy o przebiegu reakcji zgodnym z zakładanym schematem.



Rys.117. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania 1-oktenu żywicami SiHT.



Rys.118. Nałożone widma FT-IR produktów reakcji hydrosililowania 1-oktenu żywicami SiHT w zakresie liczb falowych 2150 – 3050 cm^{-1} .

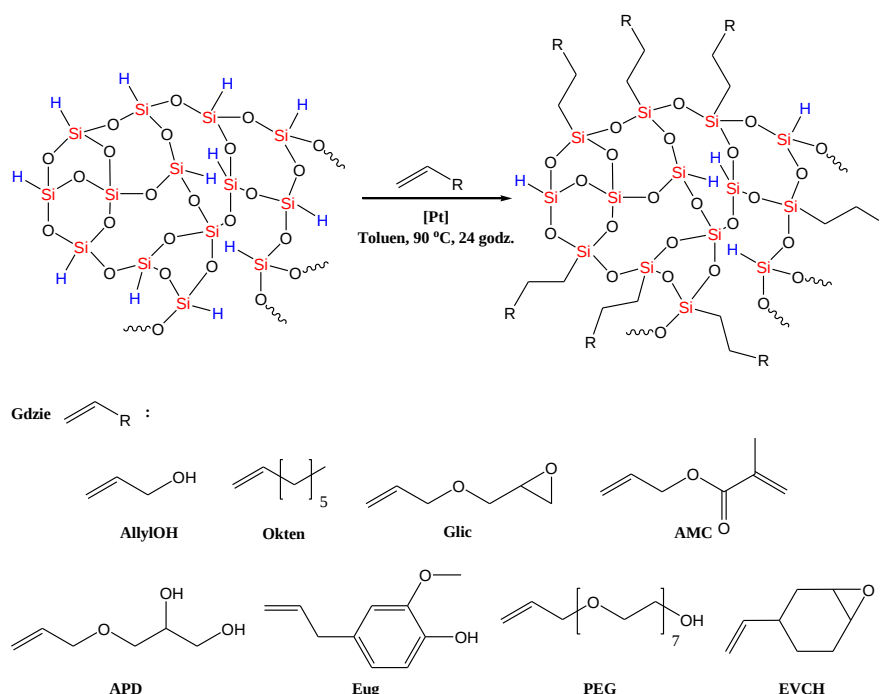
Na przedstawionych widmach dobrze widoczne są także różnice w intensywności wspomnianych pasm dla żywic otrzymywanych w różnych warunkach, świadczące o różnym stopniu ich funkcjonalizacji. Konwersję wiązań Si-H w funkcjonalizowanych żywicach wyznaczono na podstawie ubytku pola powierzchni sygnałów obserwowanych na ich widmach FT-IR przy długości fali 2250 cm^{-1} w stosunku do intensywności tego samego pasma zmierzonego na widmie niemodyfikowanych żywic. Obliczone wartości zebrano w tabeli 10. Masy otrzymanych produktów pozostają w dobrej korelacji ze zmianami pól powierzchni sygnałów o maksimum przy liczbie falowej 2250 cm^{-1} . Wyniki analizy wagowej oraz stopnia konwersji wiązań Si-H pozwoliły na wyznaczenie ich zawartości przypadającej na jednostkę masy otrzymywanych żywic wynoszącej 18,5 mmol/g.

Tab.10. Masy uzyskanych produktów hydrosililowania 1-oktenu żywicami SiHT oraz stopień funkcjonalizacji wiązań Si-H.

Żywice	Nazwy produktów hydrosililowania 1-oktenu	Masy produktów [g]	Stopień funkcjonalizacji wiązań Si-H [%]
SiHT-1	SiHT-1+okten	0,61	11
SiHT-2	SiHT-2+okten	1,01	50
SiHT-3	SiHT-3+okten	1,08	55
SiHT-4	SiHT-4+okten	0,99	48
SiHT-5	SiHT-5+okten	0,94	43
SiHT-6	-	-	-
SiHT-7	SiHT-7+okten	0,91	40
SiHT-8	SiHT-8+okten	0,87	36
SiHT-9	SiHT-9+okten	0,81	31

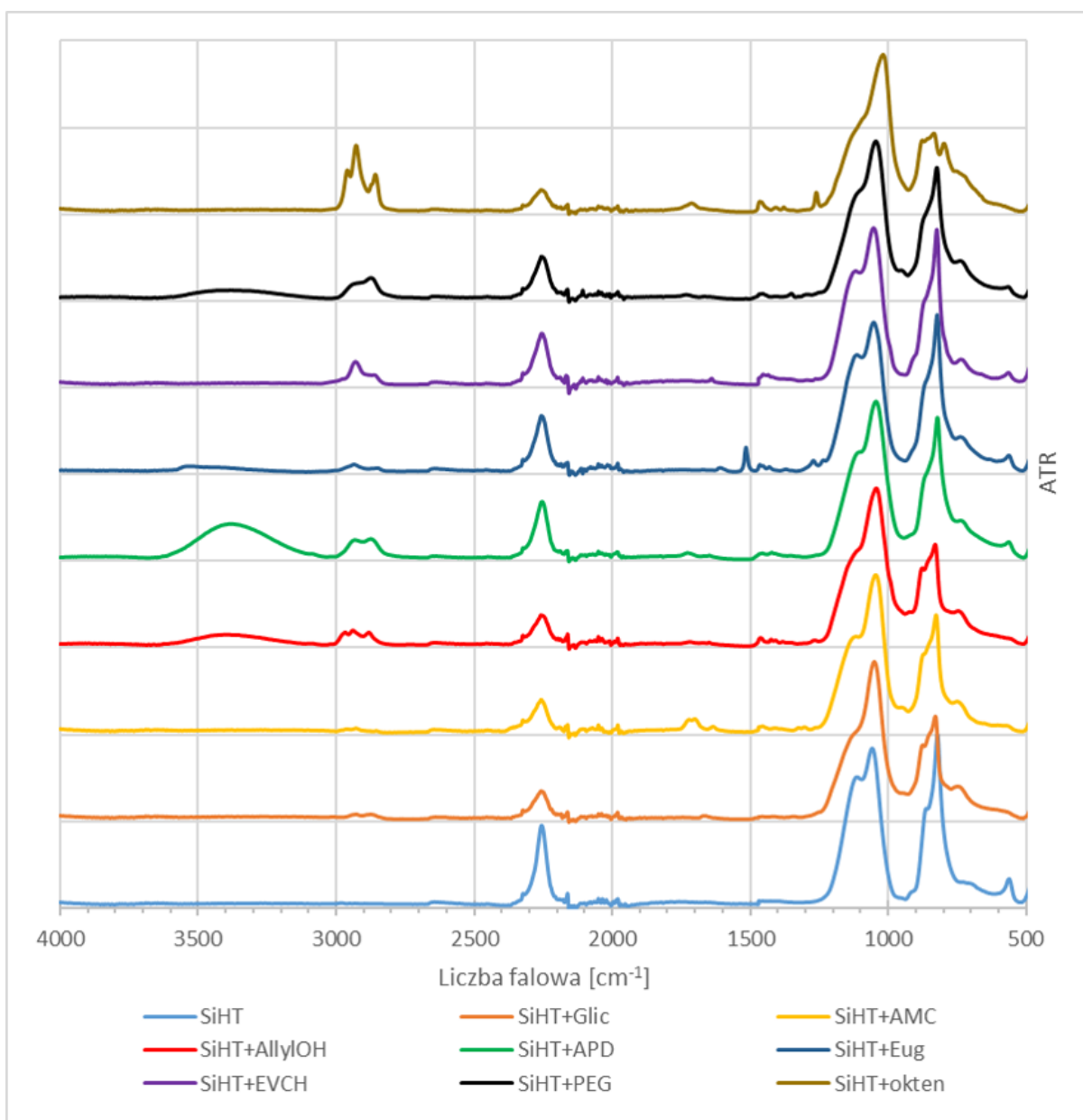
4.3.3.2. Hydrosililowanie olefin żywicą SiHT-3

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku żywic typu SiHQ w celu zobrazowania uniwersalnego charakteru zastosowanej metodyki funkcjonalizacji omawianych żywic SiHT i możliwości aplikacyjnych tego typu materiałów funkcjonalizacji szeregiem innych olefin z grupami funkcyjnymi o zróżnicowanej aktywności chemicznej poddano także żywicę SiHT-3 ze względu na osiągnięty najwyższy stopień jej funkcjonalizacji 1-oktenem. Funkcjonalizację prowadzono w oparciu o zoptymalizowane warunki prowadzenia procesu przedstawione w poprzednim rozdziale z wykorzystaniem alkoholu allilowego, eteru allilowo-glicydyłowego, 1,2-epoksy-4-winylocykloheksanu, metakrylanu allilu, 3-alliloksy-1,2-propanodiolu, eugenolu oraz polieteru allilowego. Struktury otrzymywanych produktów przedstawiono schematycznie na poniższym rysunku.



Rys.119. Ogólny schemat hydrosililowania olefin żywicą SiHT-3.

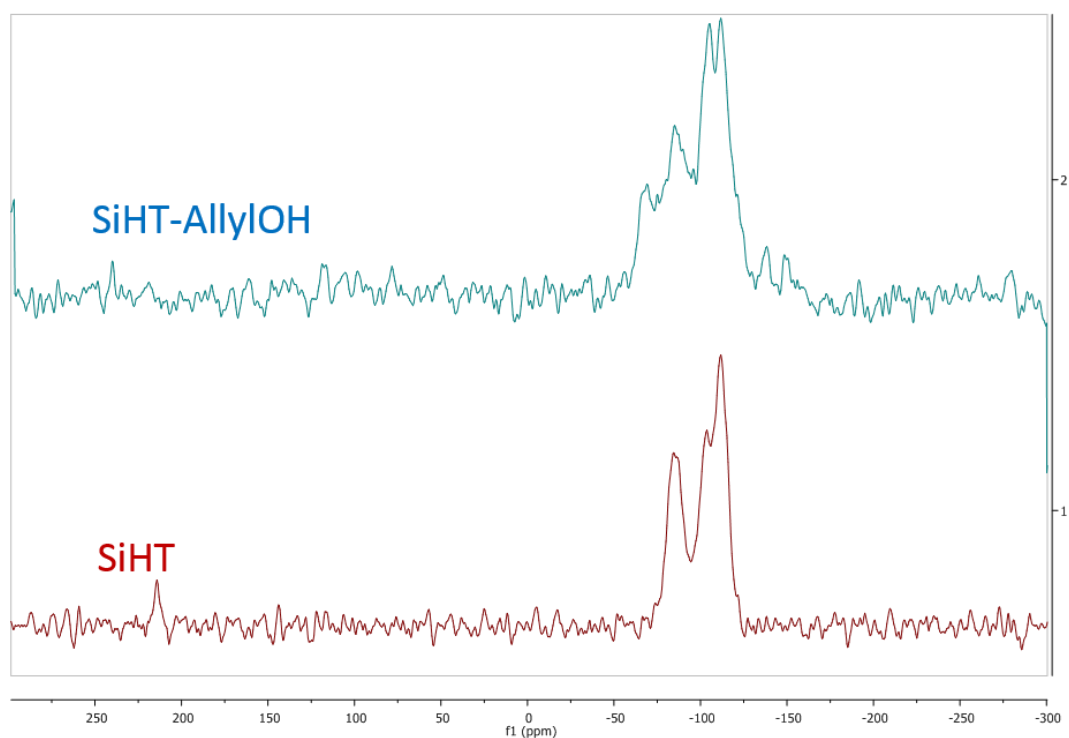
Konwersję wiązań Si-H obecnych w żywicach poddanych funkcjonalizacji weryfikowano z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR, a widma wszystkich otrzymanych materiałów przedstawiono na rysunkach 120 i 122. Oprócz zmian pola powierzchni pasm charakterystycznych dla wiązań Si-H obserwowanych w zakresie 2250 cm^{-1} oraz $950\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ na widmach obserwowano pojawienie się szeregu charakterystycznych pasm dodatkowo potwierdzających funkcjonalizację omawianych materiałów. Na podstawie różnic w intensywności pasma przy liczbie falowej 2250 cm^{-1} w porównaniu z jego intensywnością na widmie wyjściowej żywicy SiHT-3 wyznaczono stopień konwersji wiązań Si-H we wszystkich materiałach.



Rys.120. Nałożone widma FT-IR funkcjonalizowanych żywic SiHT.

Na widmach żywicy funkcjonalizowanej alkoholem allilowym, alliloksy propanodiolem, polieterem allilowym oraz eugenolem poza pasmami w zakresie $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ pochodzącymi od wiązań C-H w łańcuchach alkilowych obecne są charakterystyczne szerokie pasma w zakresie liczb falowych $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ pochodzące od drgań rozciągających grup hydroksylowych. Niestety fakt niepełnej funkcjonalizacji żywicy alliloksy propanodiolem i polieterem allilowym wpłynął na obniżenie intensywności innych pasm charakterystycznych pochodzących np. od wiązań C-O-C ze spodziewanym maksimum w okolicach 1100 cm^{-1} , do tego stopnia, że nie były one obserwowane na widmach omawianych produktów. Natomiast na widmie żywicy funkcjonalizowanej eugenolem obecne są pasma charakterystyczne dla wiązań C=C przy wartościach liczby falowej 1515 oraz 1600 cm^{-1} .

Dla próbki żywicy SiHT-3 funkcjonalizowanej alkoholem allilowym wykonano także widmo ^{29}Si SP/MAS NMR (rysunek 121). Na przedstawionym widmie obserwowane są 4 sygnały występujące przy przesunięciach chemicznych: -69,1, -85,0, -105,2, -111,8 ppm. Sygnał przy -69,1 ppm jest nowym sygnałem w stosunku do widma substratu, a jego przesunięcie w kierunku wyższych wartości dowodzi powstania wiązania Si-C. Także zwiększenie intensywności sygnału przy -105,2 ppm świadczy o zmianie otoczenia części czwartorzędowych atomów krzemu.



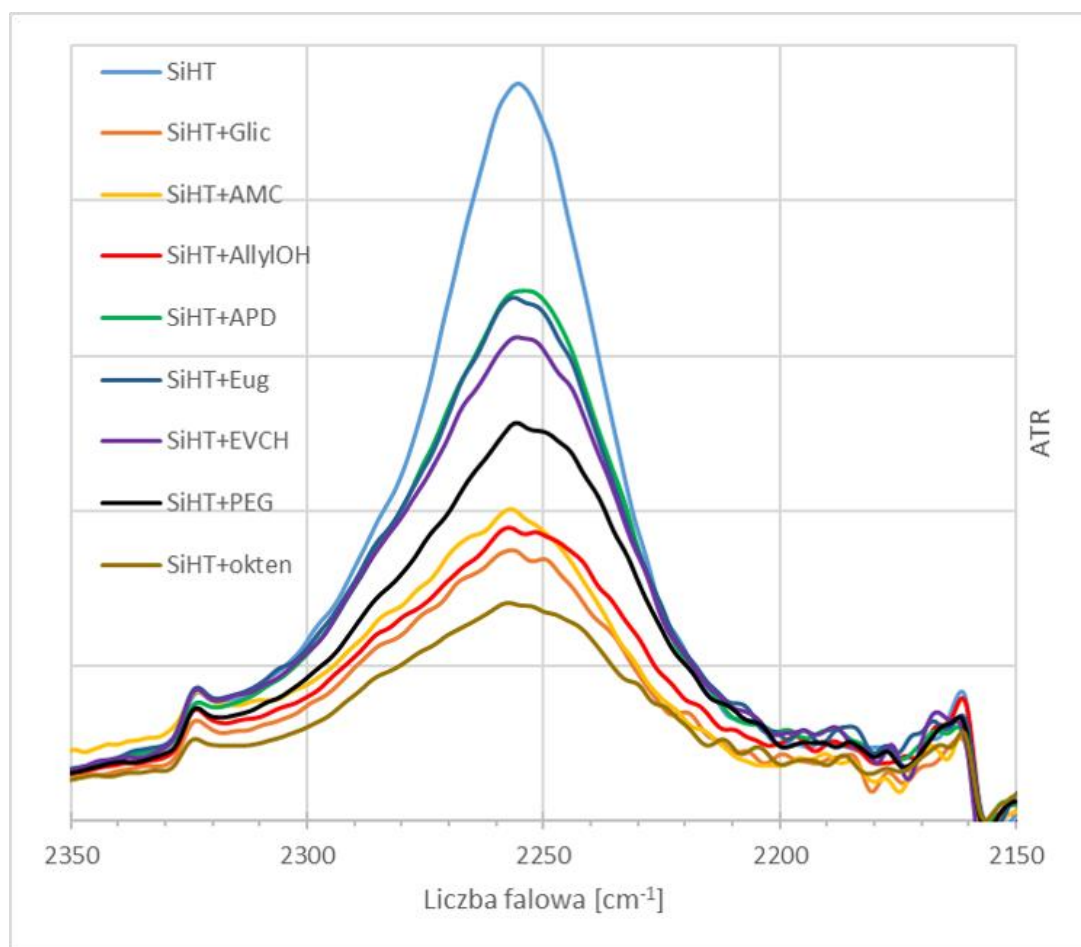
Rys.121. Nałożone widma ^{29}Si SP/MAS NMR żywicy SiHT-3 przed (na dole) i po reakcji hydrosililowania (na górze) z wykorzystaniem alkoholu allilowego.

Na widmach FT-IR pochodnych epoksydowych żywicy SiHT-3 obserwowane jest pojawienie się jedynie dodatkowych pasm w zakresie $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Niestety z uwagi na niską intensywność i nakładanie się z zakresem pasma charakterystycznego dla wiązań Si-O-Si oraz grup Si-CH₂ pasma charakterystyczne dla grup epoksydowych, spodziewane w okolicy 910 cm^{-1} nie są widoczne.

Dużo wyższa intensywność absorpcji wiązań C=O oraz C=C, charakterystycznych dla grup metakrylowych spowodowała natomiast, że ich pasma są widoczne na widmie żywicy funkcjonalizowanej metakrylanem allilu w zakresie liczb falowych odpowiednio 1715 cm^{-1} oraz 1650 cm^{-1} .

Reasumując żywice typu SiHT są znacznie mniej podatne na funkcjonalizację od omawianych w poprzednich rozdziałach żywice typu SiHQ co wiązać należy z mniejszą dostępnością wiązań Si-H, przesłanianych w znacznym stopniu przez gęstszą sieć szkieletowych wiązań Si-O-Si. W zależności od typu użytej olefiny stopień funkcjonalizacji

żywicy SiHT-3 wahał się w zakresie od 13 do 55 %. Stopień konwersji wiązań Si-H obliczony na podstawie analizy pola powierzchni pasma 2250 cm^{-1} na widmach wszystkich funkcjonalizowanych żywic przedstawiono w tabeli 11, a porównanie intensywności sygnałów dla danych produktów przy liczbie falowej 2250 cm^{-1} na poniższym rysunku.



Rys.122. Nałożone widma FT-IR w zakresie wiązań Si-H produktów hydrosililowania olefin żywicą silseskwioksanową SiHT-3.

Tab.11. Porównanie stopnia konwersji wiązań Si-H w żywicy SiHT-3 funkcjonalizowanej różnymi olefinami.

Olefina	Oznaczenia produktów reakcji hydrosililowania olefin żywicą SiHT-3	Masa produktu [g]	Konwersja wiązań Si-H [%]
1-Okten	SiHT-Okten	1,07	55
Alkohol alilowy	SiHT-AllylOH	0,75	41
Eter alilowo-glicydylowy	SiHT-Glic	0,98	48
Metakrylan alilu	SiHT-AMC	1,02	40
Polieter alilowy	SiHT-PEG	1,30	28
1,2-Epoksy-4-winylocykloheksan	SiHT-EVCH	0,71	17
Eugenol	SiHT-Eug	0,67	13
3-Aliloksy-1,2-propanodiol	SiHT-APD	0,64	14

Rozważając naturę chemiczną grup funkcyjnych obecnych w użytych olefinach oraz stopień funkcjonalizacji żywicy zauważyć można, że zastosowana żywica najbardziej podatna jest na funkcjonalizację pochodnymi o małej zawadzie sterycznej i niskiej polarności. Natomiast użycie olefin o większej zawadzie sterycznej i polarności nie sprzyja wysokiej konwersji wiązań Si-H obecnych w strukturze żywicy.

4.4. Przykłady zastosowań żywic SiHQ oraz SiHT jako napełniaczy w kompozytach polimerowych

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących wykorzystania żywic typu SiHQ oraz SiHT jako napełniaczy kompozytów otrzymanych z wykorzystaniem wybranych polimerów organicznych. Przedstawiono metody syntezy kompozytów na bazie poliuretanów, żywic epoksydowych, polimetakrylanów oraz poliolefin (polietylenu oraz polipropylenu) z wykorzystaniem wspomnianych typów żywic funkcjonalizowanych odpowiednimi grupami funkcyjnymi (hydroksypropylowymi, glicydyloksypropylowymi, winylowymi oraz alkilowymi). Omówiono także wpływ użytych napełniaczy na wybrane właściwości kompozytów, porównując każdorazowo uzyskane wyniki z efektami uzyskanymi dla kompozytów otrzymanych z wykorzystaniem molekularnych silseskwiksianów zawierających w swojej strukturze analogiczne grupy funkcyjne.

Dobór stosowanych napełniaczy w aspekcie obecnych w ich strukturze grup funkcyjnych podyktowany był ich zgodnością chemiczną (kompatybilnością) lub reaktywnością w stosunku do konkretnej osnowy polimerowej lub reagentów (komonomerów i utwardzaczy) użytych do jej wytworzenia. Wybór reaktywnych grup funkcyjnych zapewnić miał wytworzenie kompozytów, w których użyty napełniacz połączony będzie z osnową polimerową za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych. Chemiczne związanie napełniacza i matrycy polimerowej wpłynąć powinno na poprawę parametrów mechanicznych badanych materiałów na skutek redukcji zjawiska separacji faz.

W przypadku kompozytów na bazie poliolefin (HDPE oraz PP), wytwarzanych w procesach przetwórczych, z uwagi na ich bierność chemiczną trudne lub niemożliwe jest wytworzenie pomiędzy nimi a napełniaczem trwałych wiązań. Z tego powodu wybrane i wprowadzone do struktury żywic grupy funkcyjne, (oktylowe lub oktadecylowe) zapewnić miały maksymalną kompatybilność napełniacza z matrycą polimerową oraz wpłynąć na trwałość kompozytu poprzez splątanie długich łańcuchów alkilowych z osnową polimerową.

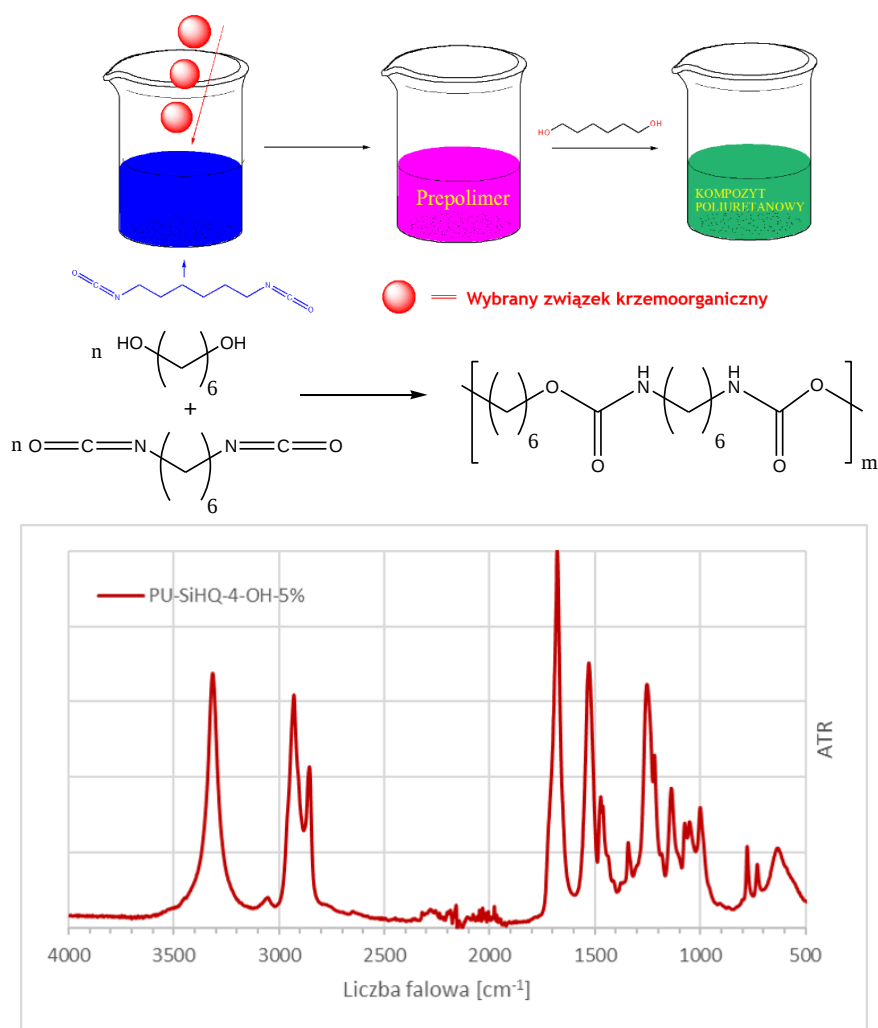
4.4.1. Kompozyty poliuretanowe

Poliuretany (PU) są klasą materiałów dobrze znanych od kilku dekad. Mogą być otrzymywane na drodze reakcji poliaddycji w roztworze lub masie dioli (HO-R-OH) oraz

diizocyjanianów (OCN-R-NCO). Poliuretany mogą występować jako ciecze, miękkie ciała stałe, elastomery, a także sztywne materiały termoplastyczne lub termoutwardzalne, zależnie od natury chemicznej i właściwości użytych do ich syntezy komonomerów. PU stosowane są szeroko w procesach wytwarzania powłok ochronnych, pianek, klejów, uszczelnaczy, syntetycznych skór, membran, a także w wielu zastosowaniach biomedycznych. Są jedną z najbardziej użytecznych klas komercyjnych polimerów, szeroko wykorzystywanych zarówno w przemyśle, jak i w życiu codziennym. Ponad 70 % literatury dotyczącej PU opisuje wpływ dodatków na ich stabilność termiczną lub palność [206-210].

4.4.1.1. Synteza kompozytów poliuretanowych

Syntezę kompozytów poliuretanowych prowadzono w oparciu o proces polikondensacji 1,6-heksametylenodiizocyjanianu, żywicu typu SiHQ, SiHT lub silseskwioksanu z grupami hydroksypropylowymi oraz 1,6-heksanodiolu przedstawiony schematycznie na rysunku 123.



Rys.123. Schemat syntezy kompozytów poliuretanowych oraz przykładowe widmo FT-IR otrzymywanego kompozytu.

Syntezę każdorazowo prowadzono zgodnie z przedstawioną poniżej ujednoliconą procedurą:

Do kolby trójszyjnej o pojemności 50 mL wyposażonej w mieszadło magnetyczne i wlot azotu wprowadzono 4,0 g 1,6-heksametylenodiizocyjanianu (HDI). HDI ogrzewano w temperaturze 70 °C i dodawano wybrany związek krzemorganiczny, w takiej ilości aby w konwersji uległo odpowiednio 1, 3 lub 5 % grup izocyjanianowych obecnych w HDI (stosowane ilości podane w tabeli 12). Reakcję prowadzono w atmosferze azotu w 80 °C przez 2 godziny w celu wytworzenia prepolimeru poliuretanowego. Zawartość grup NCO określono na drodze miareczkowania, a następnie prepolimer zmieszano z odpowiednią ilością 1,6-heksanodiolu (HDO). Otrzymaną mieszaninę wraz z mieszadłem magnetycznym wylewano do szklanej fiolki i kontynuując mieszanie utwardzano powstający polimer w temperaturze 110 °C przez kolejne 2 godziny. Otrzymane materiały kondycjonowano w temperaturze 80 °C przez kolejne 16 godzin.

Tab.12. Skład otrzymywanych kompozytów poliuretanowych.

Nazwa kompozytu	Komponent krzemorganiczny	Masa dodatku związku krzemorganicznego [g]	Procent dodatku związku krzemorganicznego [%]	Masa HDI [g]	Masa HDO [g]
PU-SF-OH-1%	SF-OH	0,088	1	4	2,78
PU-SF-OH-3%	SF-OH	0,365	3	4	2,72
PU-SF-OH-5%	SF-OH	0,441	5	4	2,67
PU-SiHQ-2-OH-1%	SiHQ-2-OH	0,124	1	4	2,78
PU-SiHQ-2-OH-3%	SiHQ-2-OH	0,372	3	4	2,72
PU-SiHQ-2-OH-5%	SiHQ-2-OH	0,620	5	4	2,67
PU-SiHQ-4-OH-1%	SiHQ-4-OH	0,091	1	4	2,78
PU-SiHQ-4-OH-3%	SiHQ-4-OH	0,273	3	4	2,72
PU-SiHQ-4-OH-5%	SiHQ-4-OH	0,455	5	4	2,67
PU-SiHQ-8-OH-1%	SiHQ-8-OH	0,080	1	4	2,78
PU-SiHQ-8-OH-3%	SiHQ-8-OH	0,239	3	4	2,72
PU-SiHQ-8-OH-5%	SiHQ-8-OH	0,398	5	4	2,67
PU-SiHT-OH-1%	SiHT-OH	0,073	1	4	2,78
PU-SiHT-OH-3%	SiHT-OH	0,218	3	4	2,72
PU-SiHT-OH-5%	SiHT-OH	0,364	5	4	2,67

Gdzie: **SF-OH** – oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan

SiHQ-2-OH – żywica SiHQ-2 funkcjonalizowana grupami 3-hydroksypropylowymi,

SiHQ-4-OH – żywica SiHQ-4 funkcjonalizowana grupami 3-hydroksypropylowymi,

SiHQ-8-OH – żywica SiHQ-8 funkcjonalizowana grupami 3-hydroksypropylowymi,

SiHT-OH – żywica SiHT-3 funkcjonalizowana grupami 3-hydroksypropylowymi.

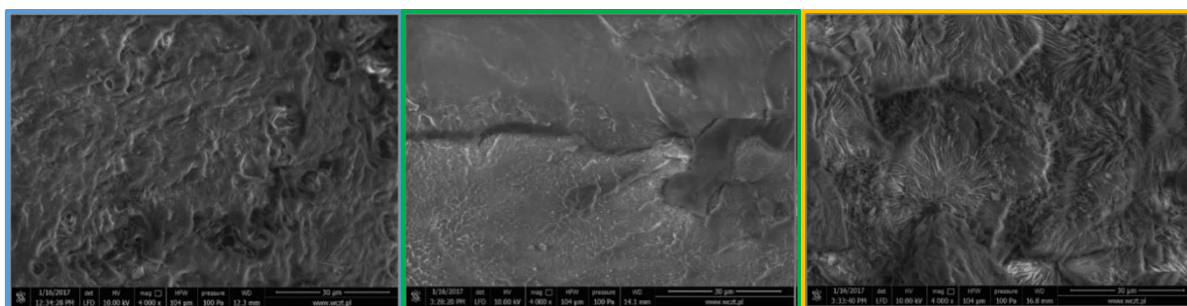
Na rysunku 123 przedstawiono przykładowe widmo FT-IR kompozytu poliuretanowego (PU-SiHQ-4-OH-5%) otrzymanego według powyżej procedury. Na widmie obserwowano zanik charakterystycznych pasm pochodzących od wiązań O-H w zakresie liczb falowych około 3300 cm⁻¹ oraz pojawienie się w tym samym zakresie ostrych i intensywnych sygnałów pochodzących od wiązań N-H co świadczy o powstaniu wiązania uretanowego. W zakresie liczb falowych 2860-2950 cm⁻¹ można zaobserwować wiązania C-H pochodzące od grup metylenowych obecnych w łańcuchach poliuretanowych. Przy liczbie falowej około 2300 cm⁻¹

charakterystyczny jest brak sygnałów pochodzących od grupy izocyjanianowej $N=C=O$, co również świadczy o pełnej konwersji tych grup do wiązań uretanowych. Przy liczbie falowej 1683 cm^{-1} można zaobserwować pasma pochodzące od grup karbonylowych $C=O$.

4.4.1.2. Badania morfologii kompozytów PU

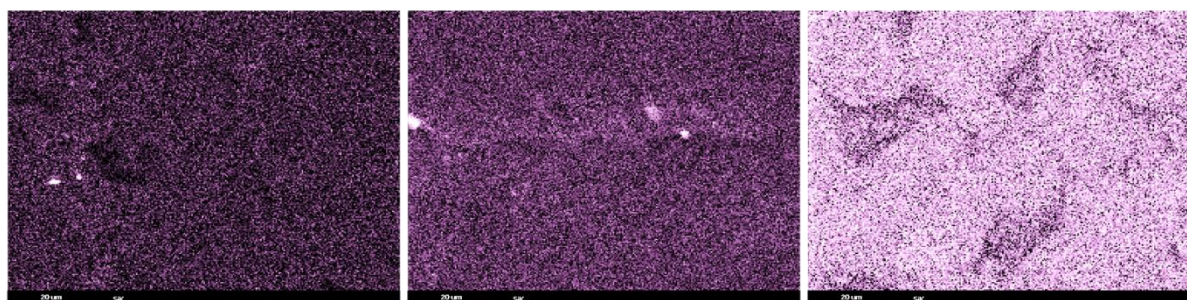
Otrzymane zgodnie opisaną w powyższym punkcie kompozyty poliuretanowe poddano badaniom mikroskopowym z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) w połączeniu z mikroanalizą rentgenowską (EDS) w celu oceny stopnia dyspersji napęlniaczy w masie badanych próbek.

Dla kompozytów wytworzonych z wykorzystaniem oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu (SF-OH) można zaobserwować występowanie licznych domen krystalicznych na powierzchni badanego materiału. Ich liczba i rozmiary wzrastają wraz ze wzrostem zawartości silseskwioksanu w kompozycie. Efekt ten jest najbardziej zauważalny dla próbki PU-SF-OH-5% (rysunek 124).



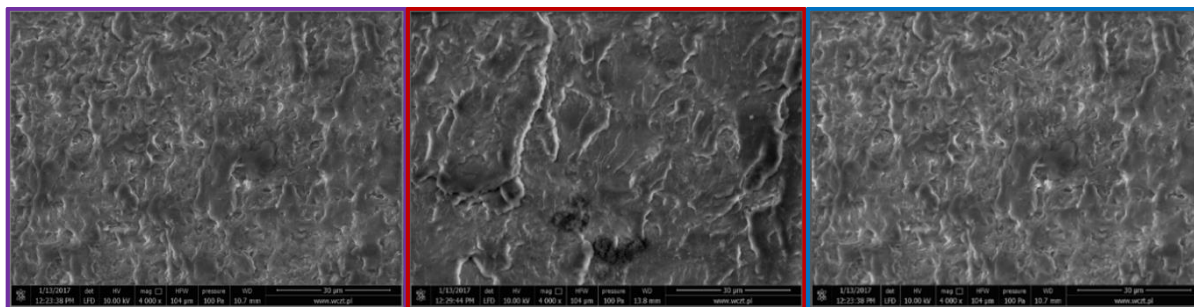
Rys.124. Zdjęcia SEM kompozytów zawierających SF-OH w powiększeniu 4000x.
(Od lewej: PU-SF-OH-1%, PU-SF-OH-3%, PU-SF-OH-5%)

Na podstawie wyników mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) kompozytów poliuretanowych zawierających oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan oraz sporządzonych map dystrybucji atomów krzemu, przedstawionych na rysunku 125 stwierdzić można, że badane próbki kompozytów cechują się równomiernym rozkładem napęlniacza w matrycy poliuretanowej bez względu na jego procentową zawartość.

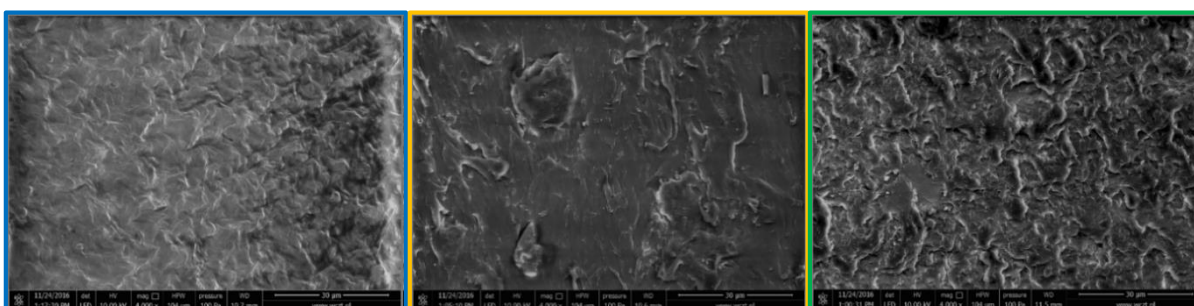


Rys.125. Zdjęcia SEM z EDS kompozytów PU-SF-OH (od lewej PU-SF-OH-1%, PU-SF-OH-3%, PU-SF-OH-5%).

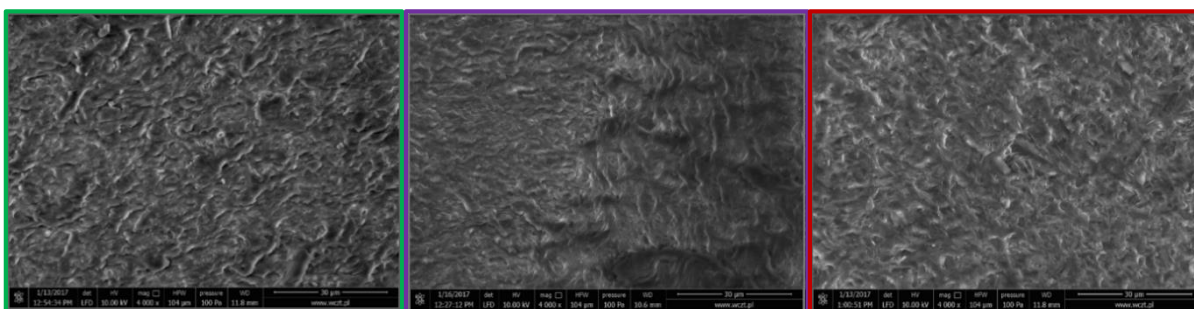
Na obrazach otrzymanych dla kompozytów wytworzonych z udziałem żywic siloksanowo-silseskwioxanowych SiHQ-2-OH, SiHQ-4-OH oraz SiHQ-8-OH funkcjonalizowanych grupami 3-hydroksypropylowymi, przedstawionych na rysunkach 126-128, w odróżnieniu od kompozytów zawierających oktaakis(3-hydroksypropylo-dimetylosiloksy)oktasilseskwioxan (SF-OH), nie obserwuje się występowania domen krystalicznych. Bez względu na długość mostków siloksanowych obecnych w strukturze użytych napełniaczy jak również na ich udział procentowy w badanych próbkach kompozytów nie obserwowano istotnego wpływu struktury żywic na morfologię ich powierzchni. Powierzchnie przełomów wszystkich próbek charakteryzowały się strukturą łuskową.



Rys.126. Zdjęcia SEM kompozytów zawierających żywicę SiHQ-2-OH w powiększeniu 4000x.
(Od lewej: PU-SiHQ-2-OH-1%, PU-SiHQ-2-OH-3%, PU-SiHQ-2-OH-5%)

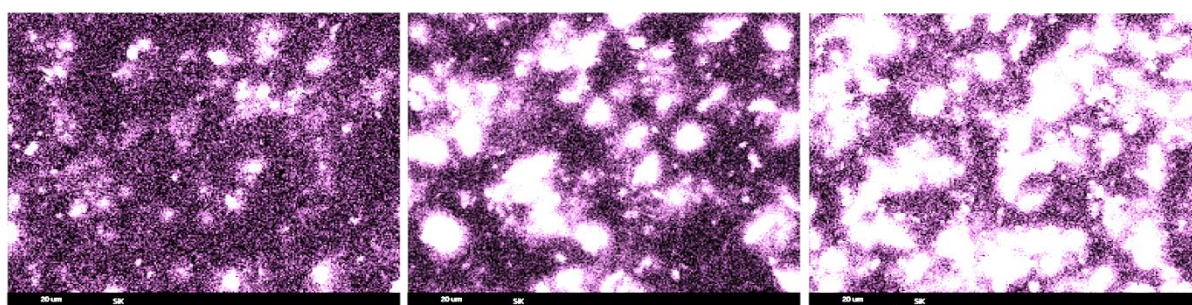


Rys.127. Zdjęcia SEM kompozytów zawierających żywicę SiHQ-4-OH w powiększeniu 4000x.
(Od lewej: PU-SiHQ-4-OH-1%, PU-SiHQ-4-OH-3%, PU-SiHQ-4-OH-5%)

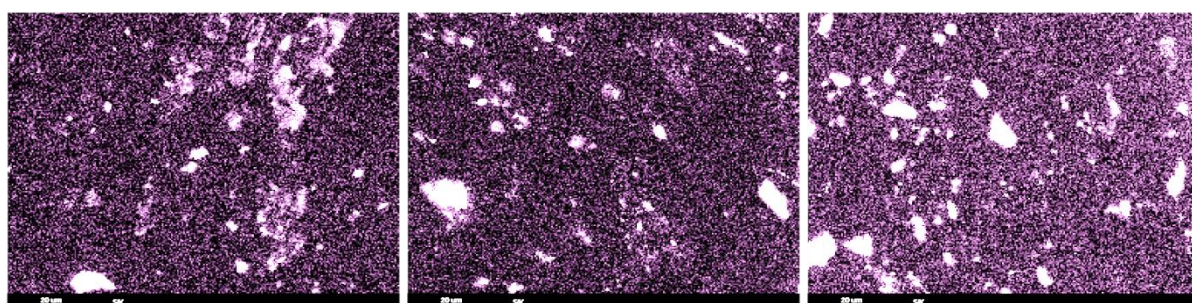


Rys.128. Zdjęcia SEM kompozytów zawierających żywicę SiHQ-8-OH w powiększeniu 4000x.
(Od lewej: PU-SiHQ-8-OH-1%, PU-SiHQ-8-OH-3%, PU-SiHQ-8-OH-5%)

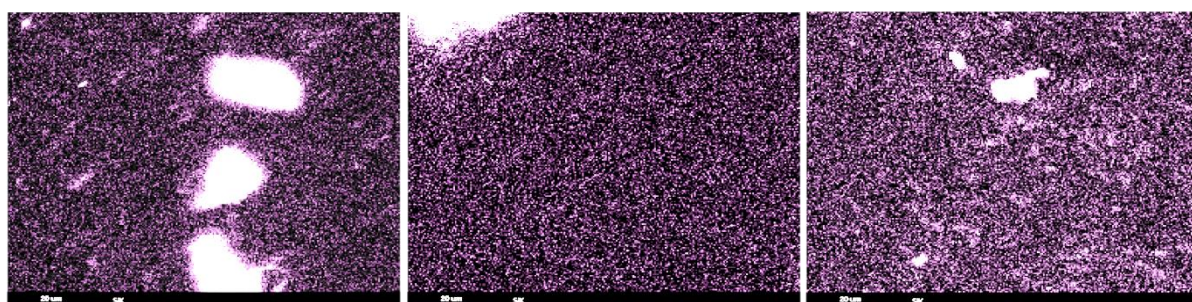
Analiza EDS kompozytów zawierających żywice typu SiHQ funkcjonalizowane grupami 3-hydroksypropylowymi przedstawione na rysunkach 129 - 131 podobnie jak miało to miejsce w przypadku kompozytów napełnionych oktakis(3-hydroksypropyloдимetylosiloksy)okta-silsekwioksanem również charakteryzują się równomiernym rozkładem cząstek napełniacza w matrycy polimerowej bez względu na jego procentową zawartość. Jednak w odróżnieniu od kompozytów wytworzonych z udziałem molekularnej pochodnej silsekwioksanu (SF-OH) poza drobnymi cząstkami napełniacza widać również większe skupiska atomów krzemu. Istotne jest, że liczba występujących aglomeratów w badanych próbkach spada wraz z wydłużaniem się długości mostków siloksanowych obecnych w strukturze napełniacza, odpowiednio w szeregu SiHQ-2, 4 i 8. Jednocześnie zauważyć można, że ilość większych skupisk napełniacza obserwowanych na mapach dystrybucji krzemu rośnie ze wzrostem procentowego udziału napełniacza w próbkach.



Rys.129. Zdjęcia SEM z EDS kompozytów PU-SiHQ-2-OH (od lewej PU-SiHQ-2-OH-1%, PU-SiHQ-2-OH-3%, PU-SiHQ-2-OH-5%).

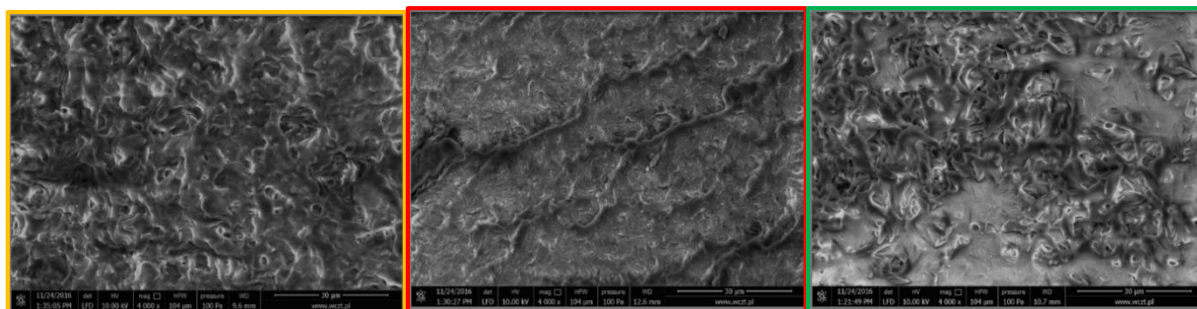


Rys.130. Zdjęcia SEM z EDS kompozytów PU-SiHQ-4-OH (od lewej PU-SiHQ-4-OH-1%, PU-SiHQ-4-OH-3%, PU-SiHQ-4-OH-5%).



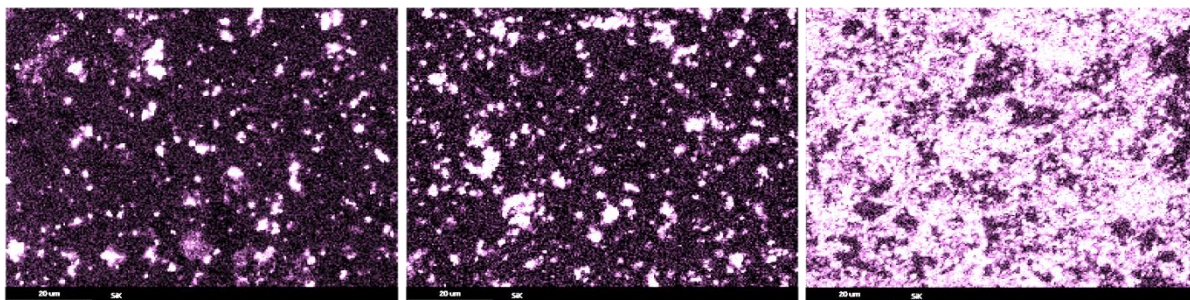
Rys.131. Zdjęcia SEM z EDS kompozytów PU-SiHQ-8-OH (od lewej PU-SiHQ-8-OH-1%, PU-SiHQ-8-OH-3%, PU-SiHQ-8-OH-5%).

W przeciwieństwie do obrazów próbek kompozytów wytworzonych z udziałem żywicy typu SiHQ na obrazach mikroskopowych kompozytów PU zawierających różne zawartości żywicy SiHT funkcjonalizowanej grupami 3-hydroksypropylowymi obserwowane są wyraźne zmiany w morfologii ich powierzchni. Powierzchnia próbki kompozytu o najmniejszym udziale napełniacza (PU-SiHT-OH-1%) charakteryzuje się budową porowatą. Zwiększenie zawartości napełniacza do poziomu 3% powoduje wyraźne wygładzenie powierzchni badanej próbki, natomiast dalszy wzrost zawartości napełniacza do poziomu 5% wagowych skutkuje pojawieniem się na gładkiej powierzchni struktur ziarnistych o różnej morfologii.



Rys.132. Zdjęcia SEM kompozytów zawierających żywicę SiHT-OH w powiększeniu 4000x.
(Od lewej: PU-SiHT-OH-1%, PU-SiHT-OH-3%, PU-SiHT-OH-5%)

Wyniki analizy EDS serii kompozytów PU napełnionych 1, 3 lub 5 % żywicy typu SiHT funkcjonalizowanej grupami 3-hydroksypropylowymi przedstawione na rysunek 133 potwierdzają rosnący udział fazy nieorganicznej. Stopień dyspersji cząstek napełniacza jest stosunkowo równomierny. Znamienny jest także fakt występowania dużego podobieństwa w rozkładzie i wielkości cząstek napełniacza w stosunku do serii kompozytów PU otrzymanych z udziałem żywicy SiHQ-2 (rysunek 129). Podobieństwa te wiążą się z budową przestrzenną obu napełniaczy. Żywica SiHQ-2 charakteryzuje się bowiem obecnością najkrótszych mostków siloksanowych w jej strukturze, co wpływa na zwiększenie gęstości usieciowania i upodabnia ten materiał do omawianej żywicy SiHT. Podobieństwa w morfologii kompozytów otrzymanych z udziałem obu typów napełniaczy mogą się wiązać także z ich rozbudowaną powierzchnią właściwą.



Rys.133. Zdjęcia SEM z EDS kompozytów PU-SiHT-OH (od lewej PU-SiHT-OH-1%, PU-SiHT-OH-3%, PU-SiHT-OH-5%).

4.4.1.3. Badania stabilności termicznej kompozytów PU

Jak wspomniano na wstępie rozdziału istotnym parametrem określającym zakres zastosowań materiałów poliuretanowych jest ich stabilność termiczna. Dlatego kolejnym etapem badań było określenie wpływu rodzaju i struktury syntezowanych napełniaczy na właściwości termiczne otrzymywanych z ich udziałem kompozytów, a także ich porównanie z oddziaływaniem na matrycę PU molekularnego napełniacza w postaci oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu.

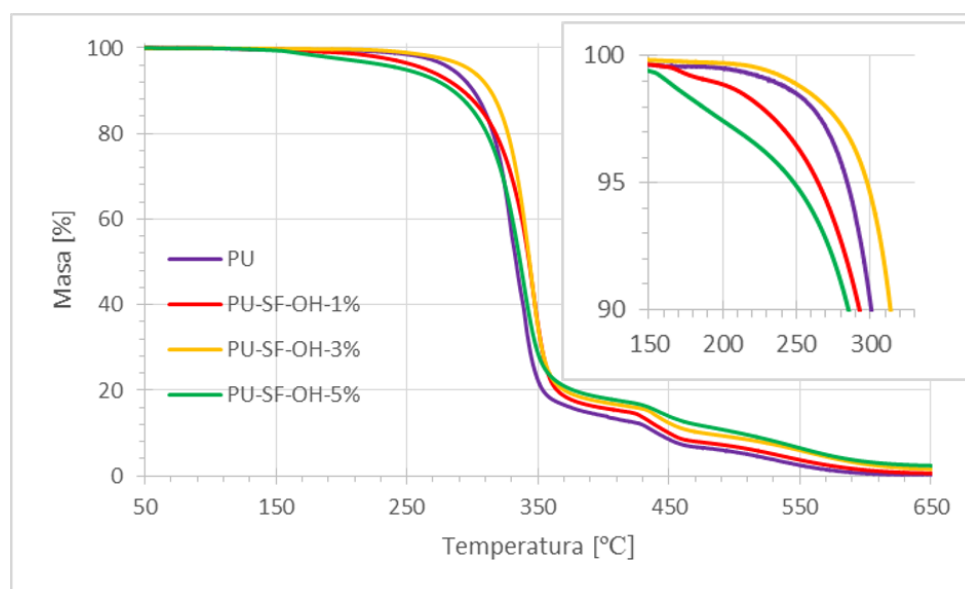
Materiały o różnej zawartości fazy nieorganicznej zostały poddane analizie termogravimetrycznej (TG). Na jej podstawie ustalono, że ogólny proces degradacji w atmosferze powietrza przebiega w dwóch etapach następujących odpowiednio w zakresie temperatur 350 - 400 °C oraz 450 - 600 °C. Analiza otrzymanych krzywych TG potwierdza wpływ struktury i rodzaju dodatku krzemoorganicznego na właściwości termiczne przygotowanych kompozytów poliuretanowych. Liczbowo efekt struktury napełniaczy i ich zawartości został przedstawiony w tabeli 13 jako temperatury 1, 5 i 10 % ubytku masy kompozytu oraz różnica wyznaczonej temperatury względem temperatury uzyskanej dla poliuretanu niezawierającego dodatków. Natomiast na rysunkach 134 - 139 przedstawiono nałożone na siebie krzywe TG ukazujące różne zależności.

Tab.13. Wyniki analiz termogravimetrycznych kompozytów poliuretanowych.

Kompozyt	Temperatura ubytku danego procenta masy [°C]					
	1%	ΔT	5%	ΔT	10%	ΔT
PU	231	-	284	-	300	-
PU-SF-OH-1%	193,5	-37,5	265	-19	293	-7
PU-SF-OH-3%	247	16	298	14	314	14
PU-SF-OH-5%	163	-68	248,5	-35,5	285	-15
PU-SiHQ-2-OH-1%	260,5	29,5	304,5	20,5	318	18
PU-SiHQ-2-OH-3%	249	18	296	12	312	12
PU-SiHQ-2-OH-5%	231,5	0,5	291	7	308	8
PU-SiHQ-4-OH-1%	261	30	309	25	322	22
PU-SiHQ-4-OH-3%	265	34	307	23	320	20
PU-SiHQ-4-OH-5%	253	22	301	17	314	14
PU-SiHQ-8-OH-1%	247,5	16,5	298,5	14,5	315,5	15,5
PU-SiHQ-8-OH-3%	201	-30	268,5	-15,5	295,5	-4,5
PU-SiHQ-8-OH-5%	232	1	280,5	-3,5	302	2
PU-SiHT-OH-1%	267	36	310	26	322	22
PU-SiHT-OH-3%	258	27	303	19	317	17
PU-SiHT-OH-5%	257	26	299	15	312	12

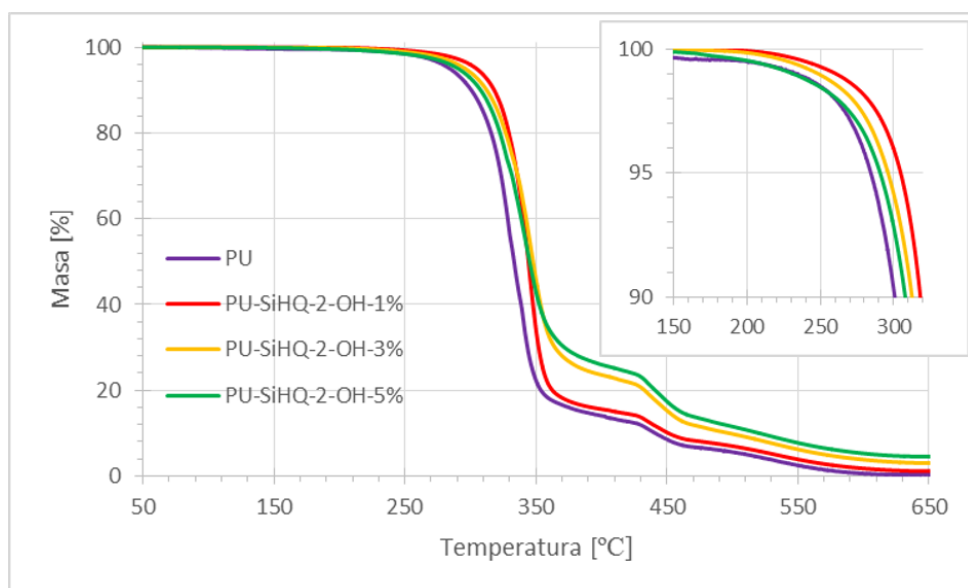
Porównując wpływ zawartości oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)-oktasilseskwioksanu na stabilność termiczną kompozytów poliuretanowych i przebieg krzywych TG (rysunek 134) stwierdzić można, że dodatek 1 i 5 % silseskwioksanu drastycznie

obniża stabilność termiczną badanych próbek. Efekt ten jest najlepiej widoczny na podstawie analizy zmian temperatur 1 % ubytku masy, który występuje już przy 193,5 °C dla 1 % oraz przy 163 °C dla 5 % dodatku silseskwiksianu, co świadczy odpowiednio o obniżeniu stabilności termicznej o 37,5 oraz 68 °C w stosunku do niemodyfikowanego PU. Różnice te zacierają się nieco w przypadku temperatur 5 % i 10 % ubytku masy niemniej stabilność termiczna kompozytów jest także w tym zakresie gorsza niż dla niemodyfikowanego PU.



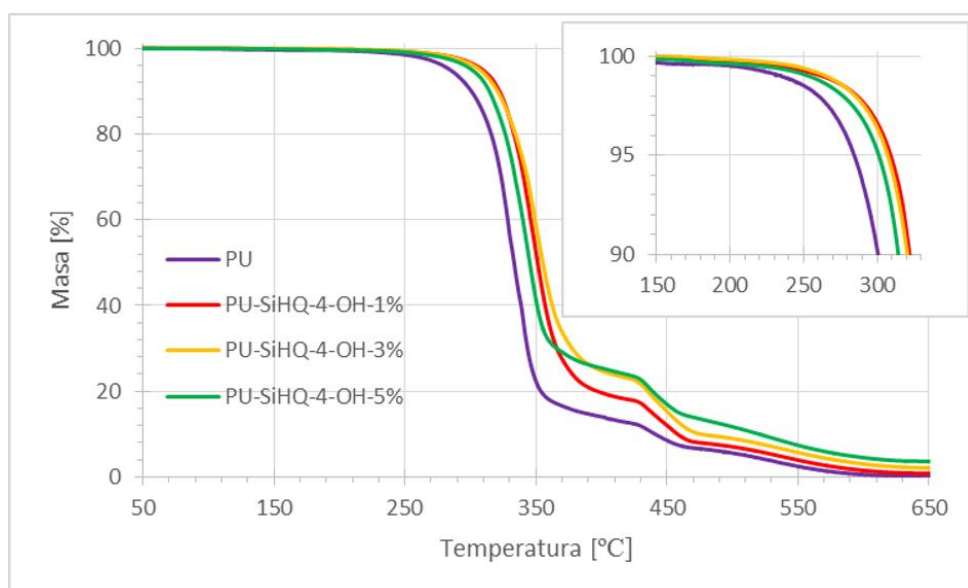
Rys.134. Krzywe TG kompozytów poliuretanowych z 1, 3 oraz 5 % dodatkiem SF-OH.

Porównując przebieg krzywych TG otrzymanych dla kompozytów z udziałem różnych zawartości żywicy siloksanowo-silseskwiksianowej SiHQ-2 funkcjonalizowanej grupami 3-hydroksypropylowymi przedstawionych na rysunku 135 można stwierdzić, że jej dodatek wpływa na poprawę stabilności termicznej. Obserwowany jest jednocześnie trend wskazujący, że efekt ten maleje wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Dla 1 % dodatku żywicy SiHQ-2-OH obserwuje się wzrost temperatury 1 % ubytku masy o 29,5 °C względem niemodyfikowanego polimeru. Także dla 3 % dodatku żywicy SiHQ-2-OH obserwuje się wzrost stabilności termicznej, jednak tylko o 18 °C względem czystego poliuretanu. Natomiast kompozyt zawierający 5 % dodatku napełniacza charakteryzuje się niemal identyczną temperaturą 1 % ubytku masy co czysty PU. Trend ten jest zachowany także dla temperatur 5 i 10 % ubytku masy.



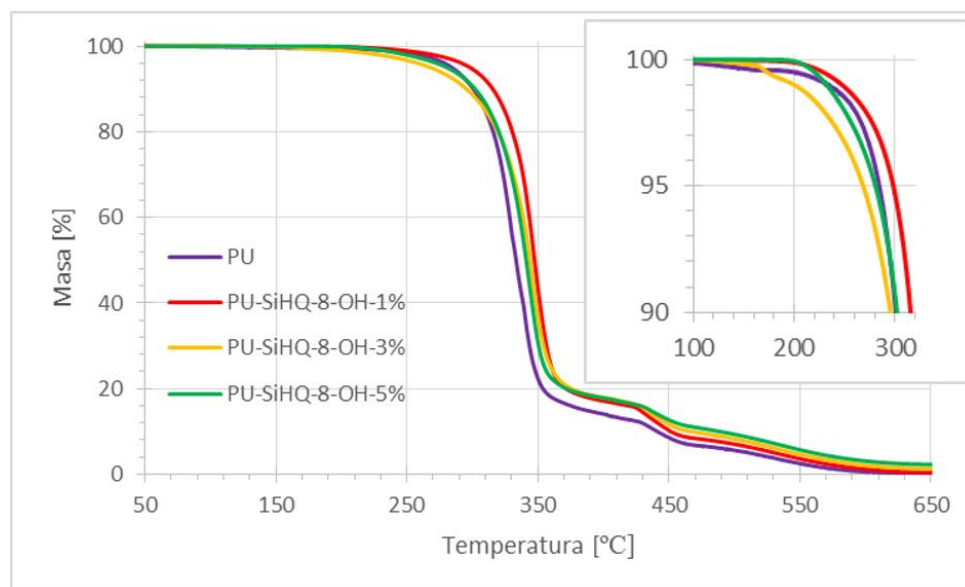
Rys.135. Krzywe TG kompozytów poliuretanowych z dodatkiem 1, 3 oraz 5 % żywicy SiHQ-2-OH.

Analizując przebieg krzywych TG otrzymanych dla kompozytów poliuretanowych zawierających 1, 3 i 5 % żywicy SiHQ-4-OH, przedstawionych na rysunku 136, zauważyć można, że trendy dotyczące zmian stabilności termicznej badanych materiałów kształtują się w analogiczny sposób do tych omówionych dla kompozytów z udziałem żywicy SiHQ-2-OH, omówionych wcześniej. Jedyną istotną różnicą jest fakt znacznie wyraźniejszego wpływu 5 % dodatku omawianej żywicy na podniesienie odporności termicznej w stosunku do niemodyfikowanego poliuretanu.



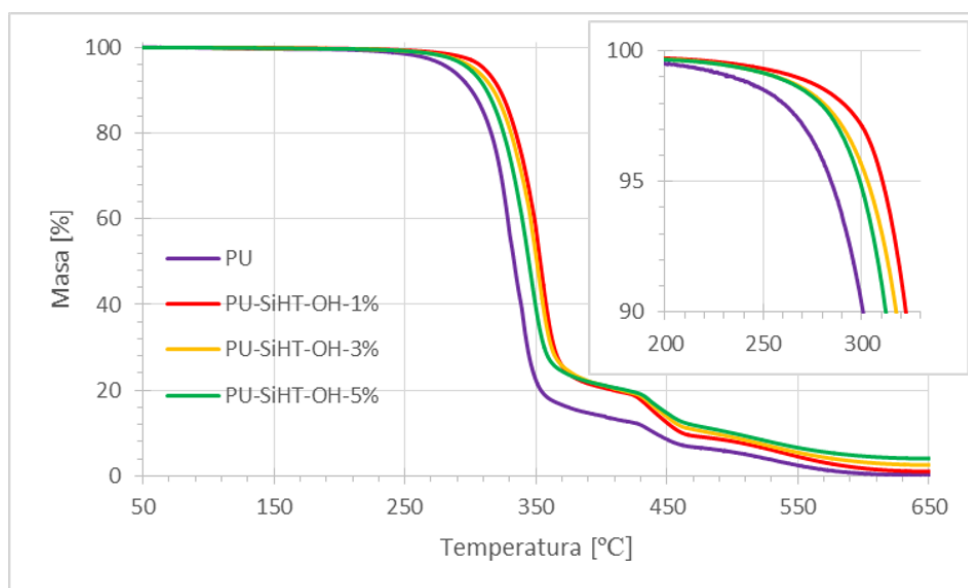
Rys.136. Krzywe TG kompozytów poliuretanowych z dodatkiem 1, 3 oraz 5 % żywicy SiHQ-4-OH.

W przypadku kompozytów napełnionych żywicą SiHQ-8-OH korzystne zmiany obserwowano jedynie dla próbki zawierającej 1 % dodatku napełniacza, natomiast dla pozostałych materiałów, o większym stopniu napełnienia, nie obserwowano zwiększenia stabilności termicznej próbek. Co więcej dla próbki PU-SiHQ-8-OH-3% obserwuje się znaczne obniżenie stabilności termicznej względem niemodyfikowanego poliuretanu.



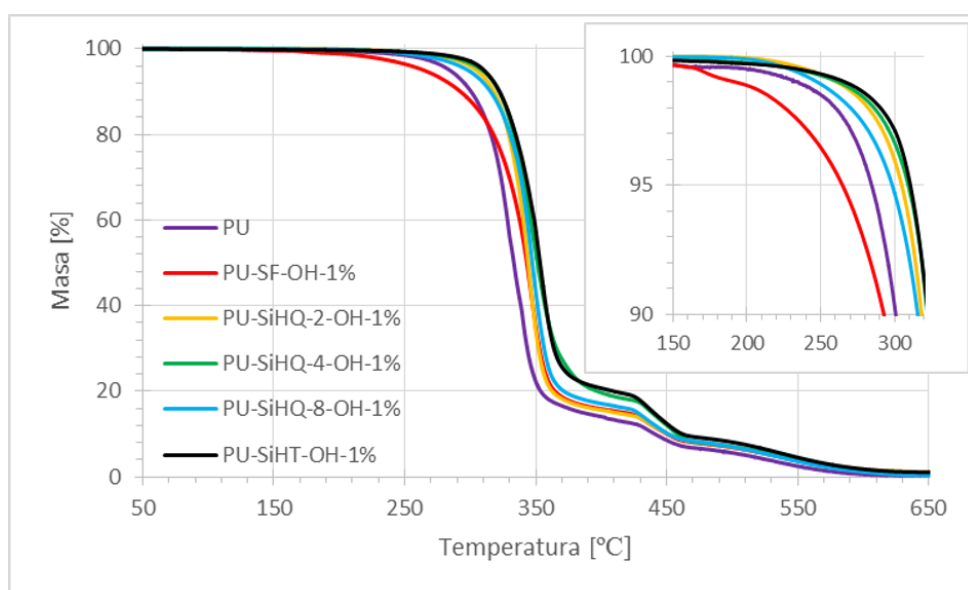
Rys.137. Krzywe TG kompozytów poliuretanowych z dodatkiem 1, 3 oraz 5 % żywicy SiHQ-8-OH.

Analizując przebieg krzywych TG otrzymanych dla kompozytów z udziałem różnych zawartości żywicy silseskwioksanowej SiHT funkcjonalizowanej grupami 3-hydroksypropylowymi (przedstawionych na rysunku 138) można zauważyć, że jej dodatek wpływa na poprawę stabilności termicznej niezależnie od stopnia napełnienia kompozytu. Podobnie jak w przypadku żywicy SiHQ-4 obserwowany jest jednocześnie trend wskazujący, że efekt ten maleje nieznacznie wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Dla kompozytu PU-SiHT-OH-1% uzyskano wartości wyższe o 36, 26 i 22 °C odpowiednio dla temperatur 1, 5 i 10 % ubytku masy w porównaniu do czystego poliuretanu. Również dla PU-SiHT-OH-3% i dla PU-SiHT-OH-5% uzyskano wyższą odporność. Szczególnie temperatury utraty 1 % masy dla tych materiałów są wyraźnie wyższe od niemodyfikowanego polimeru - odpowiednio o 27 i 26 °C.



Rys.138. Krzywe TG kompozytów poliuretanowych z dodatkiem 1, 3 oraz 5 % żywicy SiHT-OH.

Reasumując, uzyskane wyniki analizy termograwimetrycznej dla kompozytów z udziałem wszystkich syntezowanych napełniaczy jednoznacznie wskazują na istotny wpływ ich struktury na właściwości termiczne opisywanych materiałów. Na podstawie analizy wszystkich serii krzywych TG dla kompozytów z różnymi napełniaczami można łatwo zauważyć, że 1 % dodatek żywic do matrycy poliuretanowej dawał najlepsze wyniki w postaci zwiększenia ich stabilności termicznej. Jedyny negatywny wyniki zaobserwowano dla kompozytu zawierającego 1 % oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwiksianu. W celu zobrazowania omawianych zależności wszystkie krzywe TG dla kompozytów zawierających 1 % napełniacza przedstawiono na poniższym rysunku.



Rys.139. Krzywe TG kompozytów poliuretanowych z 1 % dodatkiem napełniaczy.

Temperatura 1 % ubytku masy dla kompozytu PU-SF-OH-1% wynosi zaledwie 193,5 °C co jest wynikiem, aż o 37,5 °C gorszym niż dla czystego poliuretanu. Natomiast pozostałe dodatki stosowane w ilości 1 % podnoszą temperaturę początku dekompozycji kompozytów poliuretanowych. Najwyraźniejszą zmianę obserwowano dla materiału zawierającego 1 % funkcjonalizowanej żywicy SiHT. Podnosi on stabilność termiczną aż o 36 °C (dla 1 % ubytku masy). Porównując kompozyty PU-SF-OH-1% i PU-SiHT-OH-1% odnotowano różnicę temperatur 1 % ubytku masy rzędu 73,5 °C, co wyraźnie dowodzi niekorzystnego wpływu oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu na stabilność termiczną PU. Wyraźnie zwiększoną stabilność termiczną obserwowano także dla żywic typu SiHQ funkcjonalizowanych alkoholem alilowym. Szczególnie dobrze w tym kontekście wypadają żywice SiHQ-2-OH i SiHQ-4-OH, które podnoszą temperaturę 1 % ubytku masy kompozytów o ponad 30 °C względem referencyjnego PU oraz o ponad 65 °C względem PU-SF-OH-1%.

4.4.1.4. Analiza DSC kompozytów PU

Otrzymane kompozyty z różną zawartością procentową fazy nieorganicznej zostały także poddane badaniom termicznym za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w celu ustalenia wpływu danego dodatku i jego zawartości na temperatury topnienia i krzepnięcia uzyskanych materiałów. Otrzymane krzywe DSC drugiego cyklu grzania i chłodzenia zostały przedstawione na rysunkach 140-144, a uzyskane wartości temperatur topnienia i krzepnięcia zostały zebrane i umieszczone w tabeli 14.

Tab.14. Temperatury topnienia i krzepnięcia kompozytów poliuretanowych.

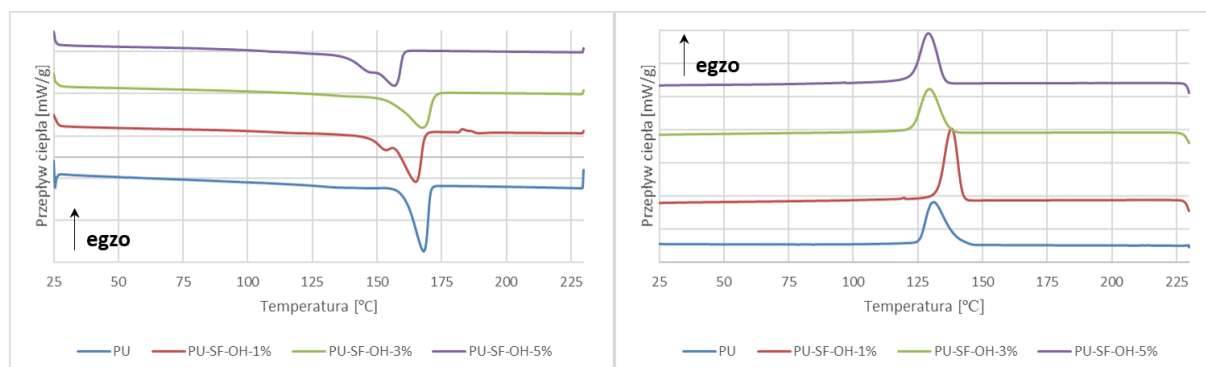
Kompozyt	T _t Temperatura topnienia [°C]	Różnica T _t względem PU [°C]	T _k Temperatura krzepnięcia [°C]	Różnica T _k względem PU [°C]	Okno przetwórcze [°C]
PU	167,83	-	131,12	-	36,71
PU-SF-OH-1%	163,96	-3,87	139,27	8,15	24,69
PU-SF-OH-3%	166,7	-1,13	130,25	-0,87	36,45
PU-SF-OH-5%	155,98	-11,85	130,1	-1,02	25,88
PU-SiHQ-2-OH-1%	165,63	-2,2	130,32	-0,8	35,31
PU-SiHQ-2-OH-3%	168,25	0,42	138,24	7,12	30,01
PU-SiHQ-2-OH-5%	166,85	-0,98	141,67	10,55	25,18
PU-SiHQ-4-OH-1%	166,07	-1,76	129,36	-1,76	36,71
PU-SiHQ-4-OH-3%	169,15	1,32	132,02	0,9	37,13
PU-SiHQ-4-OH-5%	166,83	-1	126,03	-5,09	40,8
PU-SiHQ-8-OH-1%	169,39	1,56	143,88	12,76	25,51
PU-SiHQ-8-OH-3%	165,09	-2,74	141,57	10,45	23,52
PU-SiHQ-8-OH-5%	169,94	2,11	141,8	10,68	28,14
PU-SiHT-OH-1%	168,81	0,98	133,29	2,17	35,52
PU-SiHT-OH-3%	165,49	-2,34	129,28	-1,84	36,21
PU-SiHT-OH-5%	162,02	-5,81	126,04	-5,08	35,98

Analizując przebiegi krzywych DSC stwierdzono, że nie występują korelacje pomiędzy strukturą użytego napełniacza jak i jego ilością w kompozytach, a zmianami temperatur topnienia i krzepnięcia badanych materiałów.

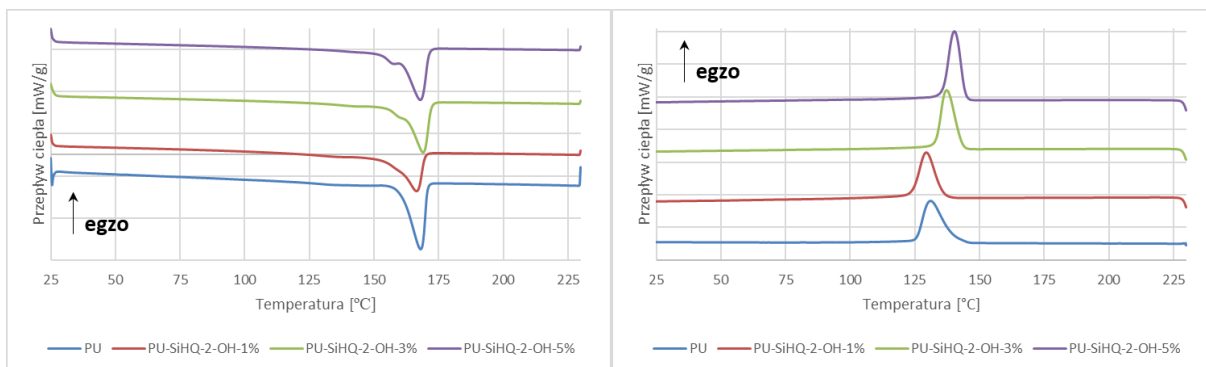
Wprowadzone napełniacze nie wpłynęły w większości wypadków znacząco na zmianę temperatury topnienia kompozytów poliuretanowych. Temperatura topnienia zdecydowanej części kompozytów wahała się w przedziale: $\pm 2,5$ °C. Największy wpływ na zmianę omawianej wartości ma oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilsekwiksian użyty w ilości 5 %. Kompozyt PU-SF-OH-5% charakteryzuje się temperaturą topnienia wynoszącą 155,98 °C. Jest to wartość o blisko 12 °C niższa niż ta dla czystego polimeru.

Zastosowane napełniacze o ile nie wpływały istotnie na zmianę temperatur topnienia kompozytów o tyle zmiany temperatur ich krzepnięcia są dużo bardziej zauważalne. Dla kompozytów z 3 i 5 % udziałem silsekwiksianu SF-OH nie wpływa znacząco na zmianę temperatur krzepnięcia. Jednak 1 % dodatku podnosi ją do wartości o 8,15 °C wyższej niż dla wyjściowego poliuretanu. Dla kompozytów wytworzonych z udziałem SiHQ-2-OH dodatek żywicy najpierw powoduje minimalne jej obniżenie, a następnie podnoszenie o 7,12 i 10,55 °C (odpowiednio dla 3 i 5 % napełnienia). W przypadku kompozytów wytworzonych z wkładem żywicy SiHQ-4-OH przy 1 % dodatku obserwuje się podobnie jak w przypadku żywicy SiHQ-2-OH minimalne obniżenie temperatury krzepnięcia, a dla 3 % domieszki obserwuje się minimalny wzrost tej temperatury. Dla kompozytów z udziałem żywicy SiHQ-8-OH obserwowana jest najwyraźniejsza zmiana temperatury krzepnięcia – i to we wszystkich trzech materiałach. Dla wszystkich trzech próbek temperatura ta przekracza 140 °C i jest wyższa o co najmniej 10 °C od tej obserwowanej dla czystego poliuretanu. Dla próbki PU-SiHQ-8-OH-1% temperatura ta jest wyższa nawet o blisko 13 °C. Kompozyty wytworzone z udziałem funkcjonalizowanej żywicy SiHT nie wykazują tak dużych różnic względem próbki referencyjnej (PU). Dla 1 % dodatku obserwuje się niewielki wzrost temperatury krzepnięcia (2,17 °C), a przy dalszym zwiększaniu zawartości żywicy temperatura ta zaczyna spadać odpowiednio o 1,84 i 5,08 °C.

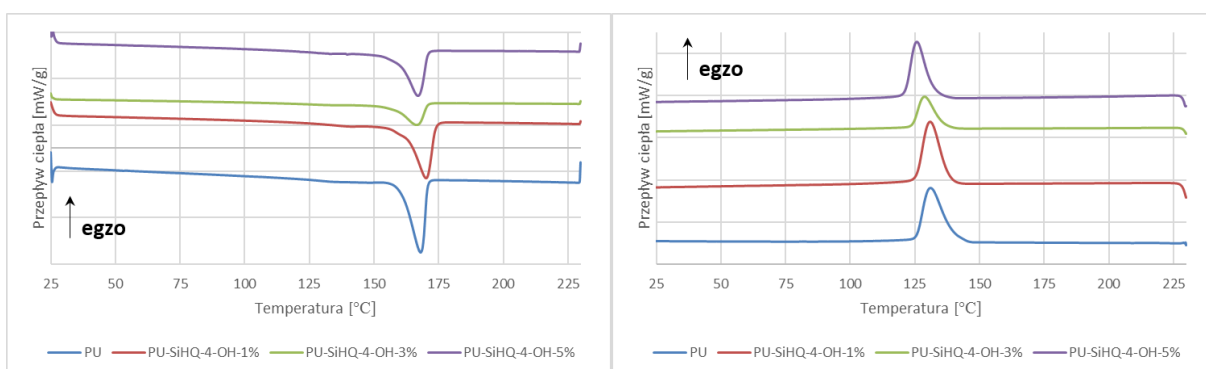
Okno przetwórcze o największym zakresie temperatur uzyskano dla kompozytu PU-SiHQ-4-OH-5%. Zakres ten wynosi 40,8 °C. Natomiast najwęższym oknem przetwórczym, wynoszącym zaledwie 23,52 °C charakteryzował się kompozyt PU-SiHQ-8-OH-3%.



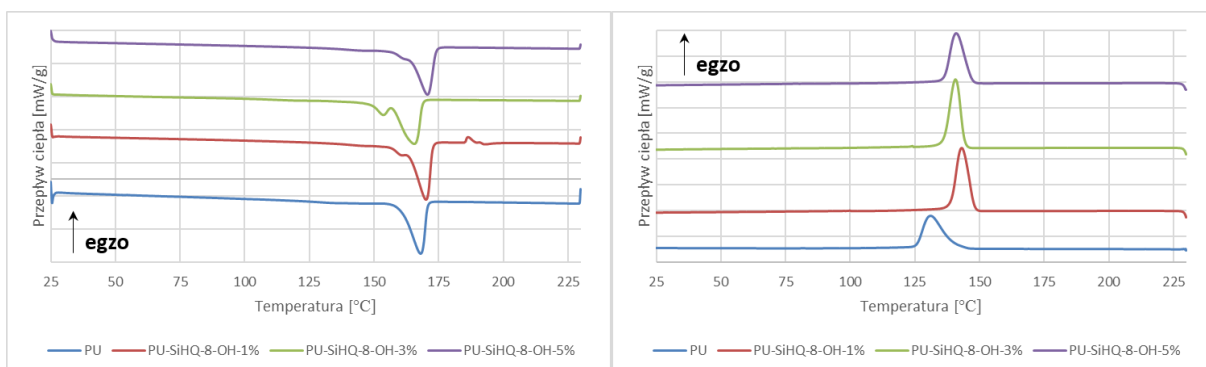
Rys.140. Krzywe DSC procesu topnienia (po lewej) i krzepnięcia (po prawej) dla kompozytów poliuretanowych z różnym dodatkiem procentowym SF-OH.



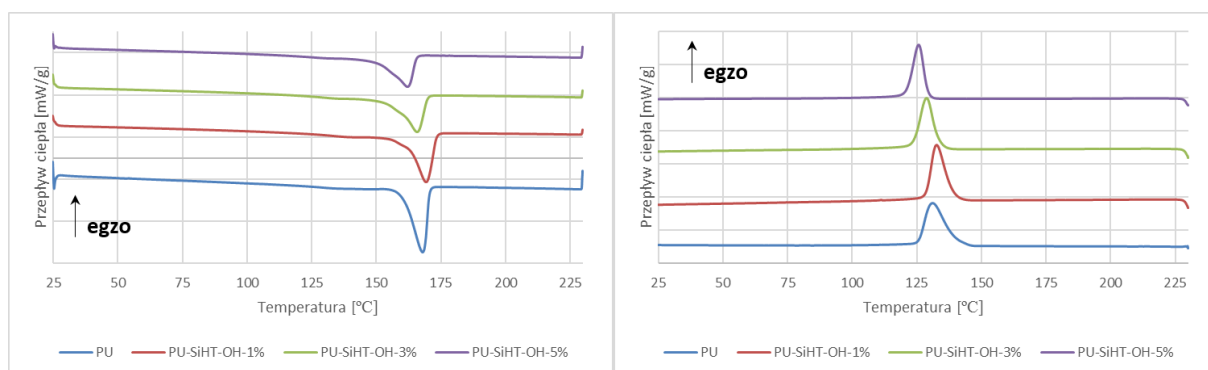
Rys.141. Krzywe DSC procesu topnienia (po lewej) i krzepnięcia (po prawej) dla kompozytów poliuretanowych z różnym dodatkiem procentowym SiHQ-2-OH.



Rys.142. Krzywe DSC przedstawiające proces topnienia (po lewej) i krzepnięcia (po prawej) dla kompozytów poliuretanowych z różnym dodatkiem procentowym SiHQ-4-OH.



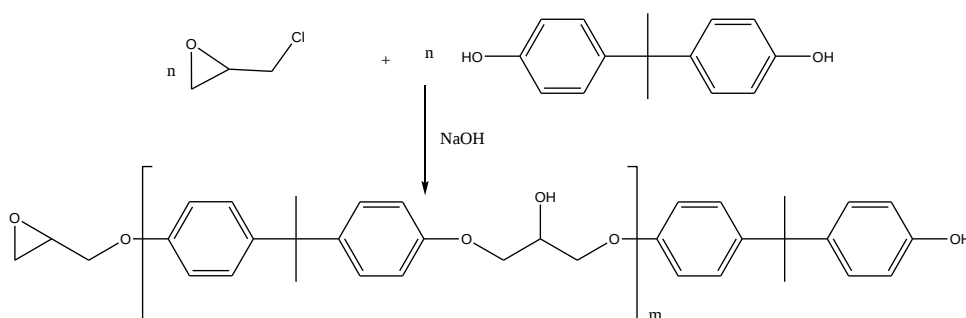
Rys.143. Krzywe DSC przedstawiające proces topnienia (po lewej) i krzepnięcia (po prawej) dla kompozytów poliuretanowych z różnym dodatkiem procentowym SiHQ-8-OH.



Rys.144. Krzywe DSC przedstawiające proces topnienia (po lewej) i krzepnięcia (po prawej) dla kompozytów poliuretanowych z różnym dodatkiem procentowym SiHT-OH.

4.4.2. Kompozyty na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6)

Żywice epoksydowe podobnie jak omawiane wcześniej poliuretany stanowią jedną z bardziej atrakcyjnych klas materiałów, powszechnie stosowanych jako powłoki ochronne, kleje strukturalne, wysoko wydajne matryce kompozytowe, materiały izolacyjne czy wyroby formierskie. Ze względu na swoje właściwości są one wykorzystywane w szerokim zakresie obszarów takich jak przemysł lotniczy, energetyczny, chemiczny i samochodowy. Duża liczba zastosowań wynika z ich właściwości takich jak wysoka adhezja do wielu rodzajów powierzchni materiałów i stabilność wymiarowa. Jednak ze względu na ograniczoną odporność termiczną nie zawsze mogą być one wykorzystane w pewnych obszarach. Z tego powodu szeroko prowadzone są badania nad komponentami zwiększającymi ich stabilność termiczną i w konsekwencji poszerzenie obszarów ich aplikacji [81, 211-213].



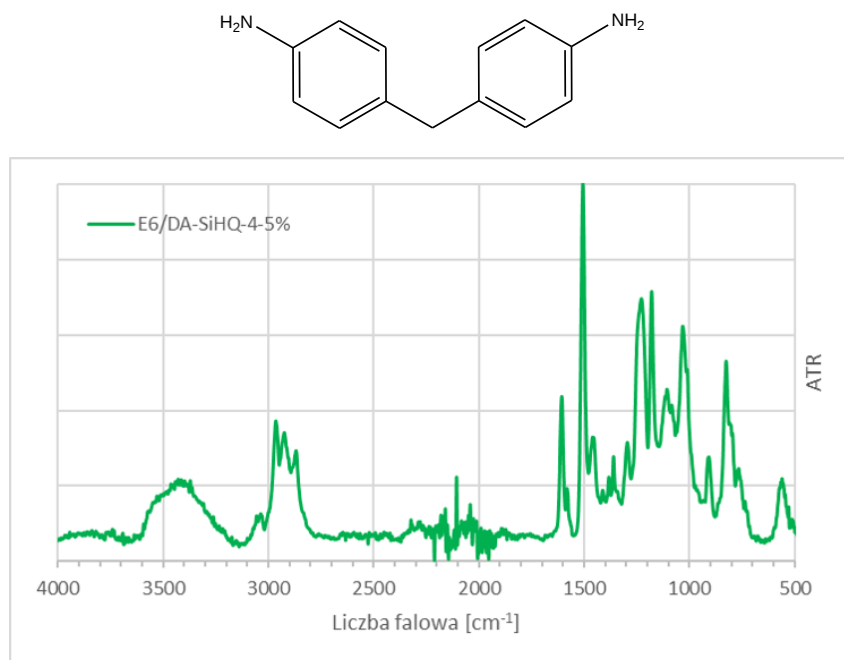
Rys.145. Ogólny schemat otrzymywania żywic epoksydowych z epichlorohydryny i bisfenolu A.

4.4.2.1. Synteza kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzanych 4,4'-diaminodifenyloetanem (E6/DA)

Syntezę kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6) utwardzanych 4,4'-diaminodifenyloetanem (DA), o strukturze przedstawionej na rysunku 146, prowadzono według następującej procedury:

Do szklanej fiolki o pojemności 10 ml wprowadzono 2 gramy żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6) oraz 1 lub 5 % masowych wybranego napelnacza. Całość intensywnie mieszano przez około 1-2 minuty, aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie dodawano wstępnie rozdrobniony 4,4'-diaminodifenyloetan (DA) w ilości 0,36 g i całość mieszano przez kolejne 2 minuty do uzyskania w pełni homogenicznej masy. Tak otrzymaną mieszaninę utwardzano przez 2 godziny w temperaturze 100 °C i pozostawiano na kolejne 24 godziny w temperaturze pokojowej. Otrzymane kompozyty charakteryzowały się wysoką twardością. Próbkę do której dodane zostały silseskioksany były klarowne, pozostałe natomiast co było spodziewane, posiadały lekko mleczne zabarwienie wynikające z separacji faz żywicy i

napełniacza. Uzyskane kompozyty poddano analizom termograwimetrycznym w celu określenia wpływu rodzaju oraz ilości napełniacza na ich stabilność termiczną.



Rys.146. Wzór stosowanego utwardzacza: 4,4'-diaminodifenylometanu (DA) oraz przykładowe widmo FT-IR kompozytu na bazie żywicy epoksydowej.

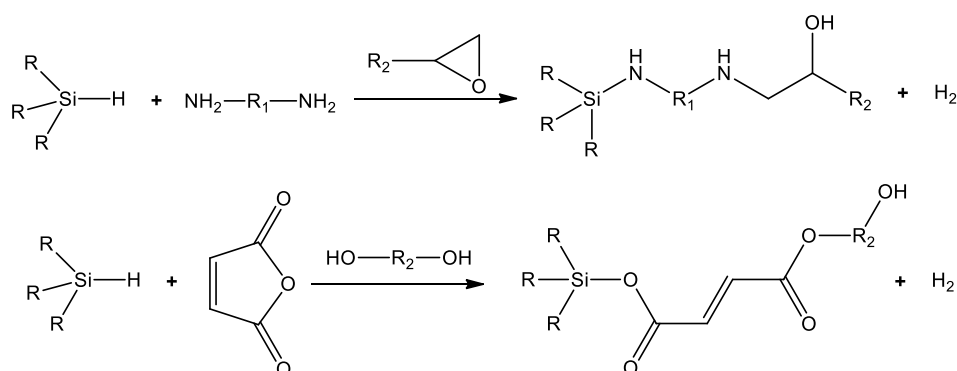
Na rysunku 146 przedstawiono przykładowe widmo FT-IR kompozytu na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6/DA-SiHQ-4-5%) otrzymanego według powyżej procedury. Charakterystyczny jest pełny zanik sygnałów pochodzących od wiązań N-H przy liczbie falowej około 3440 i 3360 cm^{-1} obecnych w 4,4'-diaminodifenylometanie i występowanie intensywnego pasma przy liczbie falowej około 3400 cm^{-1} pochodzącego od wiązań O-H oraz brak występującego sygnału przy liczbie falowej około 2170 cm^{-1} pochodzącego od wiązań Si-H co świadczy o pełnym związaniu żywicy epoksydowej wraz z utwardzaczem i napełniaczem.

4.4.2.2. Analiza termograwimetryczna kompozytów E6/DA

Otrzymane kompozyty z różną zawartością procentową napełniaczy poddano badaniom termograwimetrycznym w celu ustalenia wpływu danego dodatku i jego zawartości na stabilność termiczną uzyskanych materiałów. Badaniom poddano kompozyty zawierające jako napełniacze:

- SF – oktakis(dimetylowodorosiloksy)oktasilseskwioksan,
- SF-E - oktakis(glicydyloksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan,
- SiHT – żywicę SiHT-3,
- SiHT-E – żywicę SiHT-3 funkcjonalizowaną grupami glicydyloksypropylowymi,
- SiHQ-4 – żywicę siloksanowo-silseskwioksanową z wiązaniami Si-H,
- SiHQ-4-E – żywicę siloksanowo-silseskwioksanową SiHQ-4 funkcjonalizowaną grupami glicydyloksypropylowymi.

Wykorzystanie niefunkcjonalizowanych żywic i silseskwioksanów poza ich pochodnymi funkcjonalizowanymi grupami epoksydowymi podyktowane było możliwością ich chemicznej interakcji ze stosowanymi utwardzaczami mogącej w konsekwencji prowadzić do wytworzenia kompozytów, w których użyty napełniacz związany będzie z osnową polimerową za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych, podobnie jak ma to miejsce w przypadku pochodnych zawierających grupy epoksydowe. Możliwe mechanizmy powstawania wiązań kowalencyjnych pomiędzy utwardzaczem i napełniaczem przedstawiono schematycznie na rysunku 147.



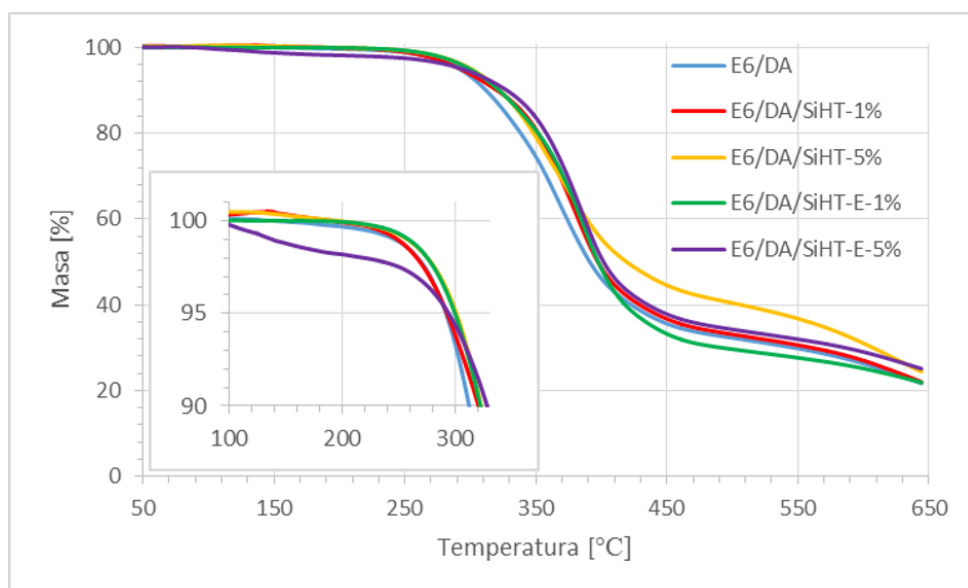
Rys.147. Możliwe mechanizmy reakcji pomiędzy niemodyfikowanym napełniaczem i utwardzaczem.

Na podstawie analiz TG przeprowadzonych w zakresie temperatur 25-650 °C ustalono, że proces degradacji w atmosferze powietrza przebiega w dwóch oddzielnych etapach. Główny proces dekompozycji ma miejsce w zakresie temperatur od 250 do 450 °C. Natomiast drugi zdecydowanie wolniejszy etap rozkładu obserwowano w zakresie od 450 do 650°C. Analiza otrzymanych krzywych TG potwierdziła wpływ struktury i rodzaju dodatku napełniacza na właściwości termiczne przygotowanych kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6). Efekt wpływu struktury komponentów i ich zawartości obrazują wyznaczone wartości liczbowe w postaci temperatur 1, 5 i 10 % ubytku masy, przedstawiono w tabeli 15. Natomiast na rysunkach 148-152 przedstawiono nałożone na siebie krzywe TG ukazujące różnice w przebiegu procesów termicznej degradacji w zależności od typu i ilości zastosowanego napełniacza.

Tab.15. Wyniki analiz termograwimetrycznych kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzanych 4,4'-diaminodifenylometanem.

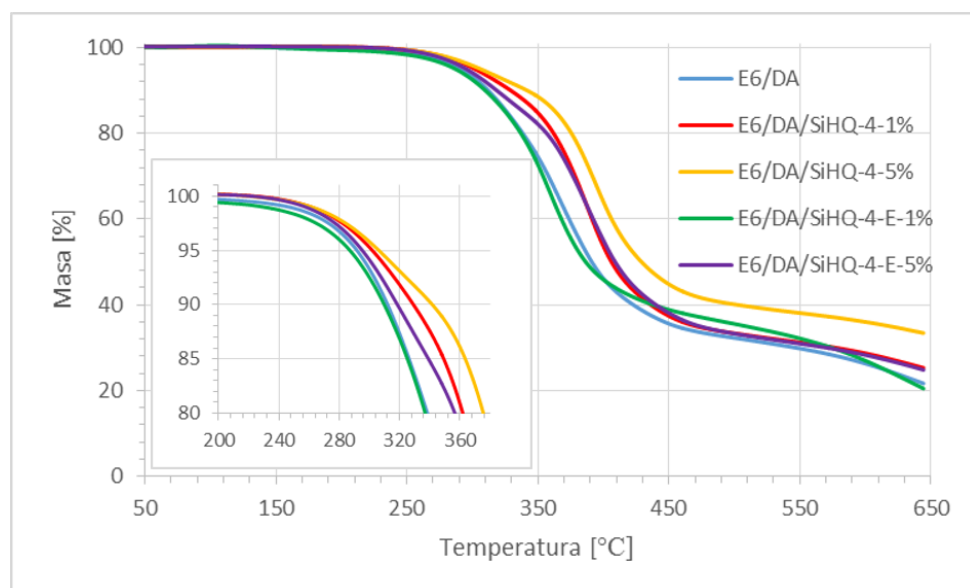
Kompozyt	Temperatura ubytku danego procenta masy [°C]					
	1%	ΔT	5%	ΔT	10%	ΔT
E6/DA	246		291		312	
E6/DA-SiHT-1%	249	3	293	2	321	9
E6/DA-SiHT-5%	258	12	301	10	322	10
E6/DA-SiHT-E-1%	258	12	299	8	322	10
E6/DA-SiHT-E-5%	138	-108	294	3	328	16
E6/DA-SiHQ-4-1%	261	15	302	11	329	17
E6/DA-SiHQ-4-5%	261	15	306	15	341	29
E6/DA-SiHQ-4-E-1%	229	-17	287	-4	309	-3
E6/DA-SiHQ-4-E-5%	257	11	295	4	318	6
E6/DA-SF-1%	209	-37	290	-1	313	1
E6/DA-SF-5%	200	-46	223	-68	236	-76
E6/DA-SF-E-1%	256	10	292	1	313	1
E6/DA-SF-E-5%	258	12	295	4	314	2

Porównując przebieg krzywych TG dla próbek zawierających żywice SiHT oraz SiHT-E przedstawione na rysunku 148 można stwierdzić, że wszystkie kompozyty poza E6/DA-SiHT-E-5% wykazują wyższą stabilność termiczną od próbki referencyjnej, będącej czystą żywicą epoksydową utwardzoną 4,4'-diaminodifenylometanem (E6/DA). Dodatek żywicy SiHT-E w ilości 5 % masowych powoduje znaczny spadek odporności termicznej materiału, obserwowany zwłaszcza w początkowym etapie przebiegu analizy. 1 % ubytku masy dla tego kompozytu jest obserwowany już przy 138 °C co jest wynikiem gorszym o 108 °C względem niemodyfikowanej E6/DA. Natomiast obserwowane temperatury 5 i 10 % ubytku masy są odpowiednio o 3 i 16 °C wyższe od tych uzyskanych dla E6/DA. Domieszka 1 % napęlniacza SiHT do żywicy wpływa tylko nieznacznie na podniesienie stabilności termicznej żywicy epoksydowej. Utrata 1, 5 i 10 % masy obserwowana jest odpowiednio o 3, 2 i 9 °C powyżej temperatur uzyskanych dla E6/DA. Dodatek 5 % napęlniacza SiHT oraz 1 % napęlniacza SiHT-E daje bardzo podobne wyniki odporności termicznej. Dla obu próbek 1 i 10 % ubytku masy następuje w temperaturach odpowiednio o 12 i 10 °C wyższych niż tych wyznaczonych dla E6/DA.



Rys.148. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/DA z różnym dodatkiem procentowym napełniaczy SiHT oraz SiHT-E.

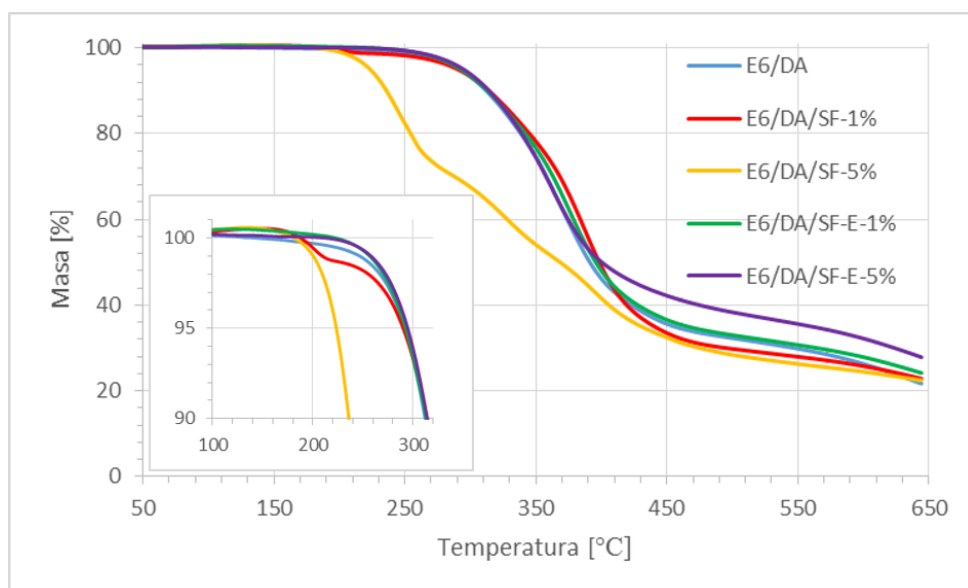
Wyniki analizy TG próbek zawierających żywice siloksanowo-silseskwioxanowe SiHQ-4 oraz SiHQ-4-E, dla których przebieg krzywych przedstawiono na rysunku 149 wskazują, że 3 z 4 badanych kompozytów wykazują wyższą stabilność termiczną w porównaniu z E6/DA. Niższą stabilność termiczną w początkowych etapach degradacji wykazuje kompozyt E6/DA-SiHQ-4-E-1%, dla którego ubytek 1 % masy następuje o 17 °C poniżej temperatury obserwowanej dla E6/DA. Dalszy proces rozkładu próbki przebiega w sposób zbliżony do niemodyfikowanej żywicy. Z kolei najwyższą stabilność termiczną w tym zestawieniu obserwowano dla kompozytu E6/DA-SiHQ-4-5%, którego temperatura 1 % ubytku masy następuje 15 °C powyżej temperatury 1 % ubytku masy wyznaczonego dla żywicy E6/DA. W dalszym przebiegu analizy wykazuje także wyższe wartości temperatur 5 i 10 % ubytku masy w porównaniu do E6/DA, wynoszące odpowiednio 306 i 341 °C (15 i 29 °C powyżej E6/DA).



Rys.149. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/DA z różnym dodatkiem procentowym żywicy SiHQ-4 oraz SiHQ-4-E.

W celu uwydatnienia wpływu struktury żywicy typu SiHT i SiHQ na stabilność termiczną otrzymywanych z ich udziałem kompozytów wykonano także badania materiałów otrzymanych z udziałem molekularnych pochodnych silseskwioxanów oktakis(dimetylowodorosiloksy)oktasilseskwioxanu (SF) oraz oktakis(glicydyloksypropylo-dimetylosiloksy)oktasilseskwioxanu (SF-E). Zestawiając ze sobą wyniki otrzymane dla kompozytów zawierających domieszki silseskwioxanów SF i SF-E w różnych stężeniach można stwierdzić, że silseskwioxany nieposiadające grup glicydyloksypropylowych zdecydowanie niekorzystnie wpływają na stabilność termiczną kompozytów E6/DA (rysunek 150). W obu przypadkach, to jest dla 1 i 5 % domieszki silseskwioxanu SF, temperatura 1 % ubytku masy obserwowana była już w temperaturach 209 i 200 °C co w porównaniu z E6/DA jest rezultatem gorszym o odpowiednio 37 i 46 °C. O ile temperatury 5 i 10 % ubytku masy dla E6/DA-SF-1% są bardzo zbliżone do E6/DA to już temperatury oznaczone dla E6/DA-SF-5% są dużo niższe. Obserwowane temperatury 5 i 10 % ubytku masy dla tego kompozytu są niższe o odpowiednio 68 i 76 °C w porównaniu do próbki referencyjnej.

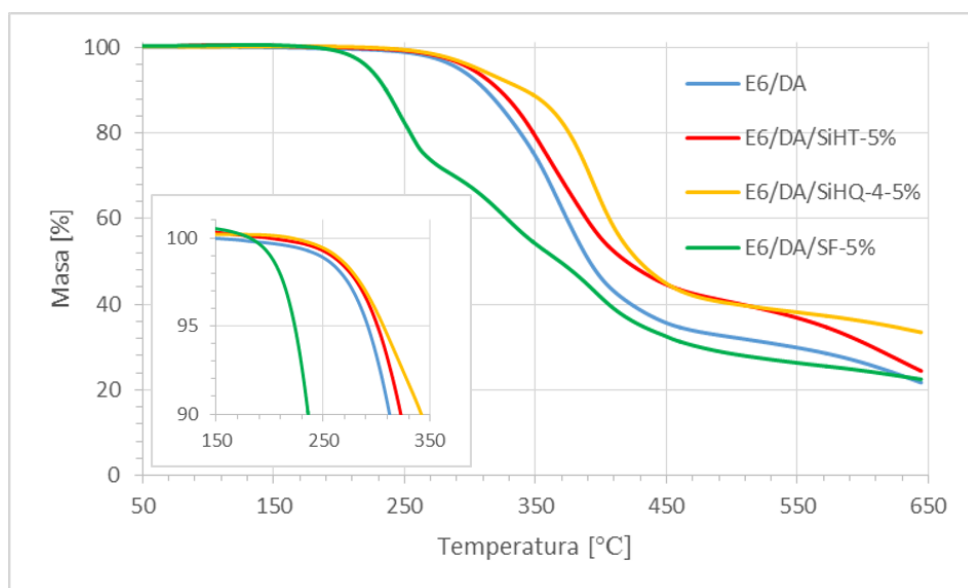
Wprowadzenie silseskwioxanu z grupami epoksydowymi wpływa korzystnie na odporność termiczną kompozytów E6/DA, szczególnie biorąc pod uwagę temperaturę 1 % ubytku masy. Ubytek 1% masy dla kompozytu E6/DA-SF-E-1% następuje w temperaturze 256 °C, a dla kompozytu E6/DA-SF-E-5% w 258 °C. Wyniki te są o 10 i 12 °C wyższe w porównaniu z rezultatami uzyskanymi dla E6/DA. Porównując temperatury 5 i 10 % ubytku masy dla obu próbek obserwowano jedynie niewielkie zwiększenie odporności termicznej względem czystej żywicy epoksydowej (maksymalnie 4 °C).



Rys.150. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/DA z różnym dodatkiem procentowym silseskwioxanów SF oraz SF-E.

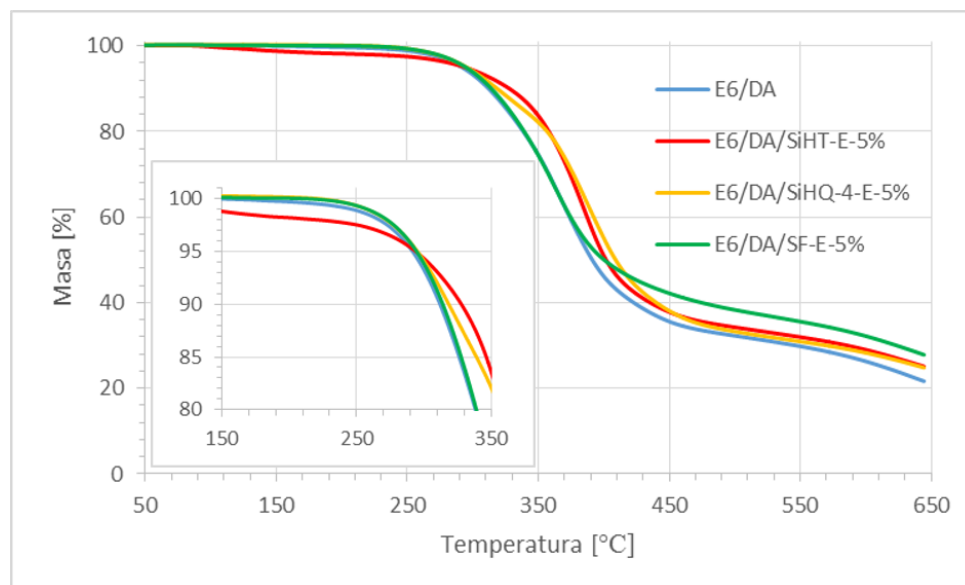
Porównując obserwowane wyniki analiz termograwimetrycznych z udziałem wszystkich napełniaczy najwyraźniejsze zmiany w przebiegach krzywych TG względem E6/DA widoczne są dla materiałów uzyskanych z udziałem 5 % napełniaczy.

Porównując wpływ 5 procent dodatku napełniaczy niezawierających epoksydowych grup funkcyjnych najlepsze rezultaty otrzymano stosując w roli napełniacza żywicę SiHQ-4, natomiast wykorzystanie silseskwioxanu SF spowodowało znaczne przyspieszenie procesu rozkładu próbki kompozytu, przesuwając jego początek do temperatury około 170 °C. Porównanie przebiegu krzywych kompozytów zawierających 5 % niemodyfikowanych napełniaczy przedstawiono na rysunku 151.



Rys.151. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/DA z dodatkiem 5 % napełniaczy z wiązaniami Si-H.

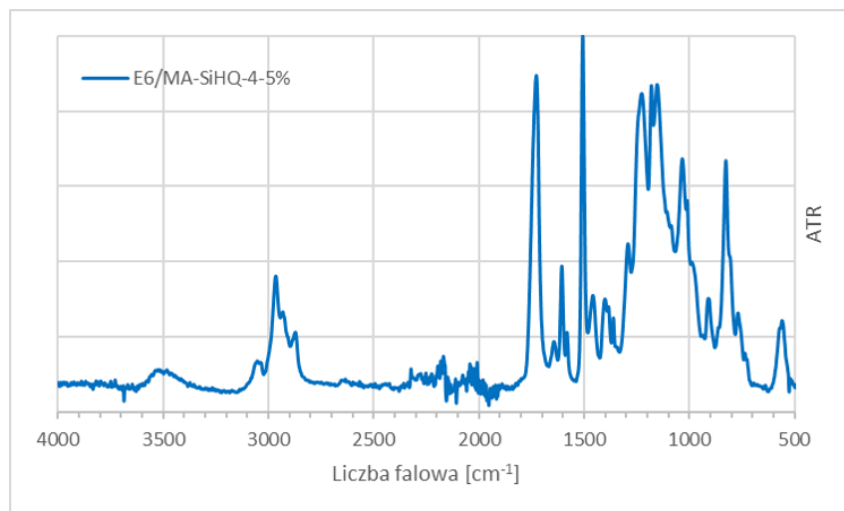
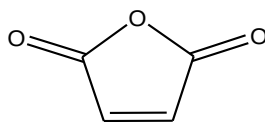
W przypadku funkcjonalizowanych grupami epoksydowymi napełniaczy stosowanych w ilości 5 % wagowych najlepsze w aspekcie poprawy stabilności termicznej i bardzo porównywalne wyniki otrzymano dla kompozytów zawierających żywice SiHQ-4-E oraz SiHT-E. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku niefunkcjonalizowanych pochodnych także w przypadku pochodnych epoksydowych 5 % udział oktasil(glicydyloksypropylodimetylosiloksy)oktasileseskwioksanu nie wpłynął na poprawę stabilności termicznej wytworzonych z jego wykorzystaniem kompozytów. Zestawienie krzywych TG kompozytów zawierających 5 % funkcjonalizowanych grupami epoksydowymi napełniaczy przedstawiono na rysunku 152



Rys.152. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/DA z dodatkiem 5 % komponentów krzemoorganicznych z grupami glicydyloksypropylowymi.

4.4.2.3. Kompozyty na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzane bezwodnikiem maleinowym (MA)

Syntezę kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6) utwardzanych bezwodnikiem maleinowym (MA) prowadzono według procedury opisanej dla procesu utwardzania żywicy Epidian 6 4,4'-diaminodifenyloetanem, z tą różnicą, że ilość stosowanego utwardzacza (MA) wynosiła 0,6 g na 2 g żywicy epoksydowej. Otrzymane utwardzone kompozyty charakteryzowały się barwą od pomarańczowej do jasno brązowej.



Rys.153. Wzór stosowanego utwardzacza: bezwodnika maleinowego (MA) oraz przykładowe widmo FT-IR kompozytu na bazie żywicy epoksydowej.

Na rysunku 153 przedstawiono przykładowe widmo FT-IR kompozytu na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6/MA-SiHQ-4-5%) otrzymanego według powyżej procedury. Charakterystyczne jest obniżenie intensywności sygnałów występujących przy około 3500 cm^{-1} pochodzących od wiązań O-H oraz brak występującego sygnału przy liczbie falowej około 2170 cm^{-1} pochodzącego od wiązań Si-H świadczy o pełnym związaniu żywicy epoksydowej wraz z utwardzaczem i napełniaczem.

4.4.2.4. Analiza termograwimetryczna kompozytów E6/MA

Otrzymane kompozyty na bazie żywicy epoksydowej utwardzanej bezwodnikiem maleinowym z różną zawartością procentową napełniaczy poddano badaniom termogravimetrycznym w celu określenia wpływu struktury danego dodatku i jego zawartości na stabilność termiczną uzyskanych materiałów.

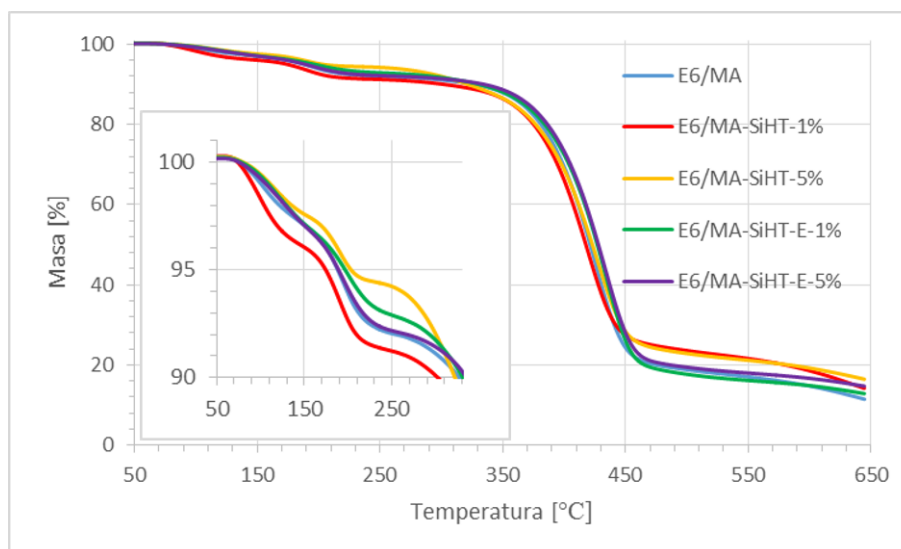
Na podstawie analiz TG przeprowadzonych w zakresie temperatur 25-650 °C ustalono, że proces degradacji tych kompozytów w atmosferze powietrza przebiega wieloetapowo. Główny proces dekompozycji ma miejsce w zakresie temperatur od 250 do 450 °C, podobnie jak miało to miejsce w przypadku kompozytów epoksydowych utwardzanych 4,4'-diaminodifenylometanem. Analiza otrzymanych krzywych TG potwierdziła wpływ struktury i rodzaju dodatku napełniacza na właściwości termiczne przygotowanych kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6). Efekt wpływu struktury komponentów i ich zawartości obrazują wyznaczone wartości liczbowe w postaci temperatur 1, 5 i 10 % ubytku masy,

przedstawiono w tabeli 16. Natomiast na rysunkach 154-160 przedstawiono nałożone na siebie krzywe TG ukazujące różnice w przebiegu procesów termicznej degradacji w zależności od typu i ilości zastosowanego napełniacza.

Tab.16. Wyniki analiz termograwimetrycznych kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzanych bezwodnikiem maleinowym.

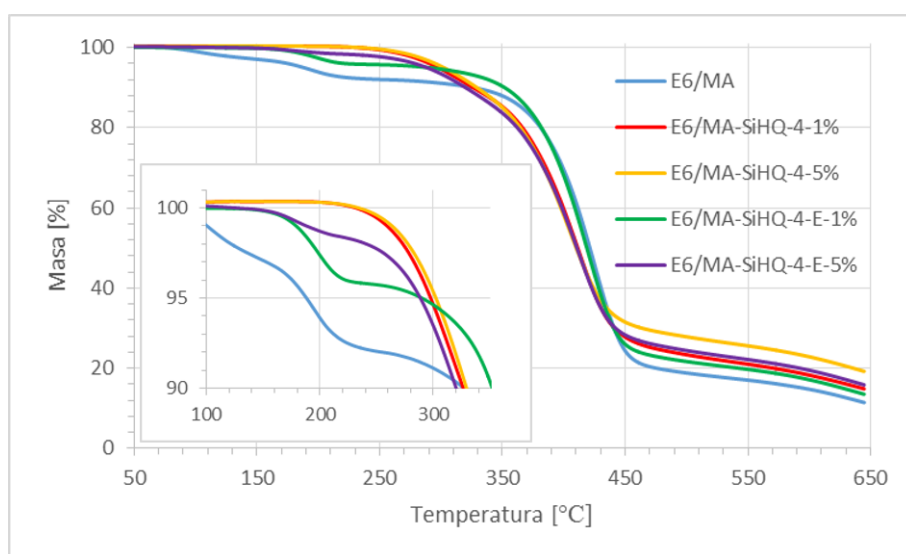
Kompozyt	Temperatura ubytku procenta masy [°C]					
	1%	ΔT	5%	ΔT	10%	ΔT
E6/MA	100	-	188	-	326	-
E6/MA-SiHT-1%	91	-9	174	-14	302	-24
E6/MA-SiHT-5%	111	11	203	15	321	-5
E6/MA-SiHT-E-1%	109	9	196	8	331	5
E6/MA-SiHT-E-5%	106	6	189	1	335	9
E6/MA-SiHQ-4-1%	259	159	298	110	326	0
E6/MA-SiHQ-4-5%	264	164	302	114	329	3
E6/MA-SiHQ-4-E-1%	179	79	290	102	352	26
E6/MA-SiHQ-4-E-5%	189	89	289	101	320	-6
E6/MA-SF-1%	127	27	218	30	346	20
E6/MA-SF-5%	138	38	210	22	237	-89
E6/MA-SF-E-1%	103	3	202	14	330	4
E6/MA-SF-E-5%	264	164	316	128	331	5

Porównując wyniki analizy TG dla próbek zawierających SiHT oraz SiHT-E w różnym napełnieniu (rysunek 154) można stwierdzić, że wszystkie kompozyty z wyjątkiem E6/MA-SiHT-1% wykazują nieznaczne zwiększenie stabilności termicznej E6/MA. Obserwowane zmiany są zanedbywalnie małe, zwłaszcza w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla kompozytów na bazie żywicy epoksydowej utwardzanej 4,4'-diaminodifenylometanem napełnionej tymi samymi typami napełniaczy.



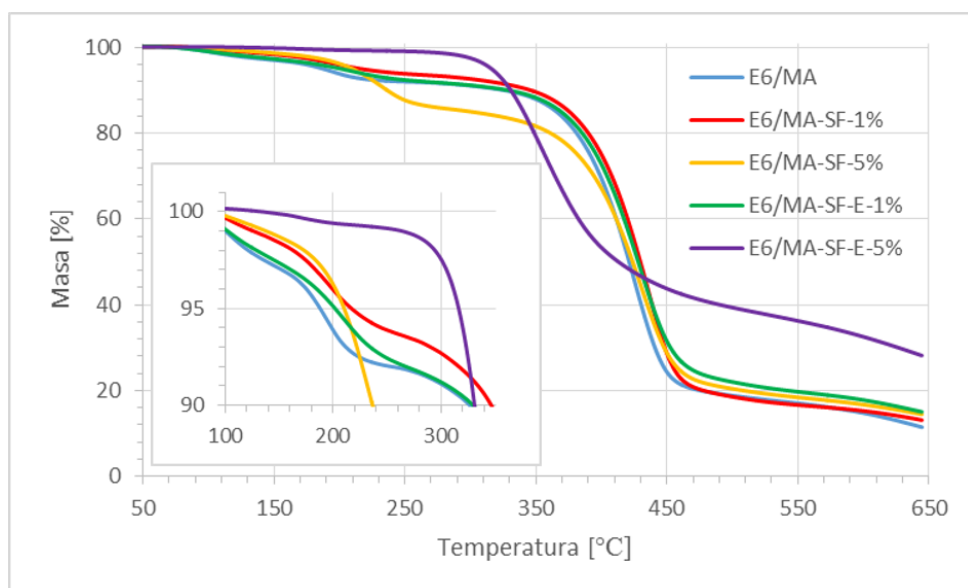
Rys.154. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/MA z różnym dodatkiem procentowym żywicy SiHT oraz SiHT-E.

Wyniki analizy termograwimetrycznej dla kompozytów wytworzonych z udziałem żywicy SiHQ-4 oraz SiHQ-4-E przedstawione na rysunku 155 wskazują, że oddziaływanie użytych w tym wypadku napelniaczy jest znacznie silniejsze i wpływa zdecydowanie na poprawę stabilności termicznej otrzymanych kompozytów opóźniając wyraźnie początek procesu ich dekompozycji. Największe różnice obserwowano dla temperatur 1 % ubytku masy kompozytów zawierających 1 i 5 % wagowych napelniacza w postaci żywicy siloksanowo silseskwioxanowej SiHQ-4. Temperatury te były odpowiednio o 159 i 164 °C wyższe od temperatury 1 % ubytku masy żywicy epoksydowej niezawierającej napelniacza. Z kolei 1 % dodatek funkcjonalizowanej grupami epoksydowymi żywicy SiHQ-4-E w mniejszym stopniu wpłynął na przebieg początkowego etapu rozkładu, znacznie jednak podwyższając stabilność termiczną kompozytu w wyższych temperaturach. Przejawia się to podwyższeniem temperatury 10 % ubytku masy próbki o 26 °C.



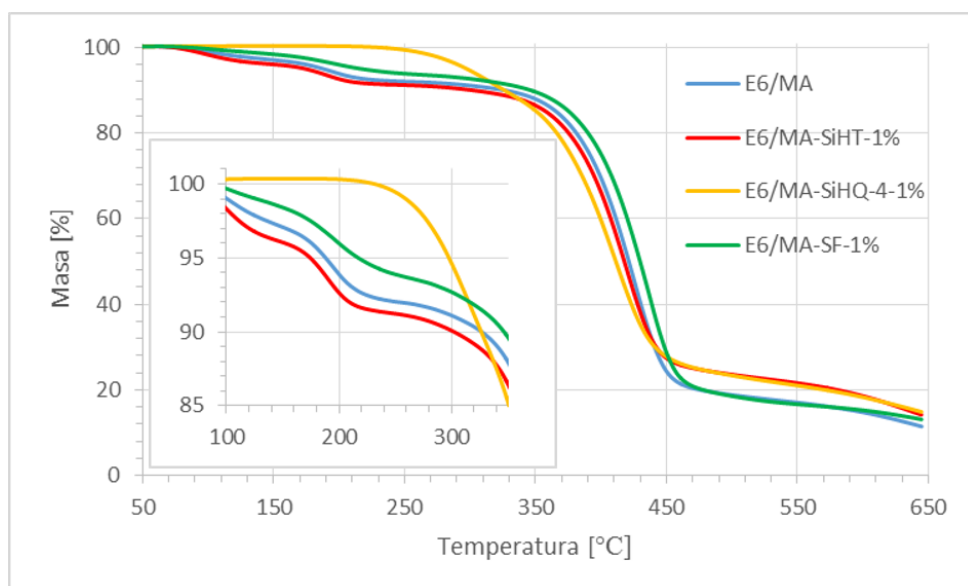
Rys.155. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/MA z różnym dodatkiem procentowym żywicy SiHQ-4 oraz SiHQ-4-E.

Zestawiając ze sobą wyniki analiz termograwimetrycznych wykonanych dla kompozytów zawierających napelniacze w postaci oktakis(dimetylowodorosiloksy)oktasilseskwioxanu (SF) oraz oktakis(glicydyloksypropyloдимetylosiloksy)oktasilseskwioxanu (SF-E) w stopniu napełnienia 1 i 5 % wagowych (rysunek 156) można stwierdzić, że użycie ich w ilości 1 % wagowego nie wpływa istotnie na zmianę stabilności termicznej badanych próbek w porównaniu z E6/MA. Natomiast widoczne są zmiany w przebiegu krzywych otrzymane dla kompozytów zawierających SF oraz SF-E w ilości 5 %, przy czym dodatek pochodnej modyfikowanej wpływa znacząco na podniesienie odporności termicznej kompozytu, podczas gdy wprowadzenie pochodnej niemodyfikowanej istotnie ją pogarsza. Co prawda zmiany temperatur 1 % ubytku masy dla omawianych kompozytów wynoszą odpowiednio 38 i 164 °C, co w obu przypadkach stanowi wzrost w stosunku do próbki referencyjnej lecz w przypadku zmian temperatury 10 % ubytku masy wynoszących odpowiednio -89 i 5 °C widać wyraźnie negatywny wpływ działania niemodyfikowanego napelniacza.

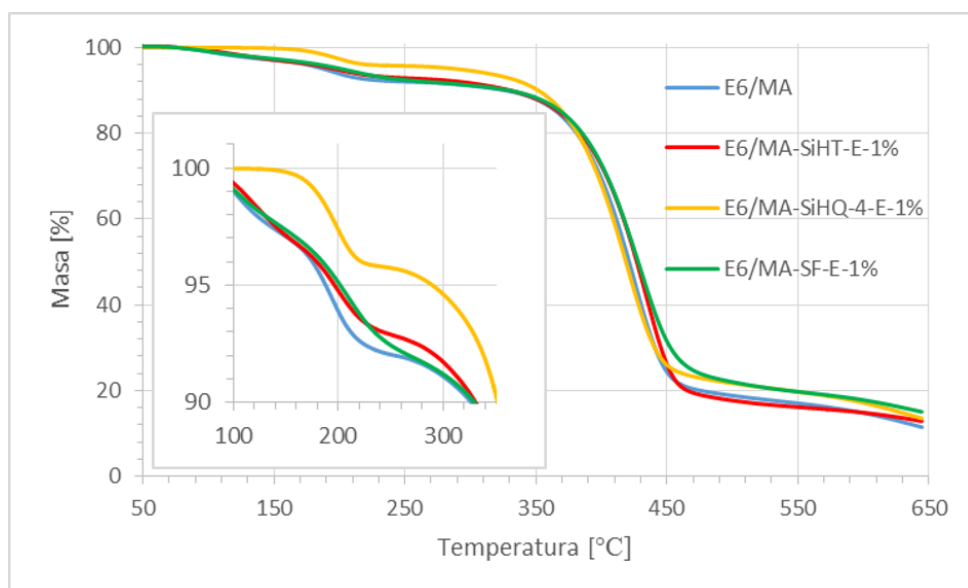


Rys.156. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/MA z różnym dodatkiem procentowym silseskwioxanów SF oraz SF-E.

Zestawiając ze sobą wyniki analiz termograwimetrycznych otrzymanych dla kompozytów wytworzonych z 1 % udziałem niefunkcjonalizowanych napełniaczy można stwierdzić, że jedynie wprowadzenie żywicy SiHQ-4 powoduje wyraźne zwiększenie stabilności termicznej. Dla pozostałych kompozytów nie obserwuje się istotnych zmian. Analogicznie istotne zmiany stabilności termicznej zaobserwowano jedynie w przypadku użycia żywicy SiHQ-4-E w ilości 1 % wagowego porównując przebiegi krzywych TG próbek kompozytów zawierających funkcjonalizowane grupami epoksydowymi napełniacze.

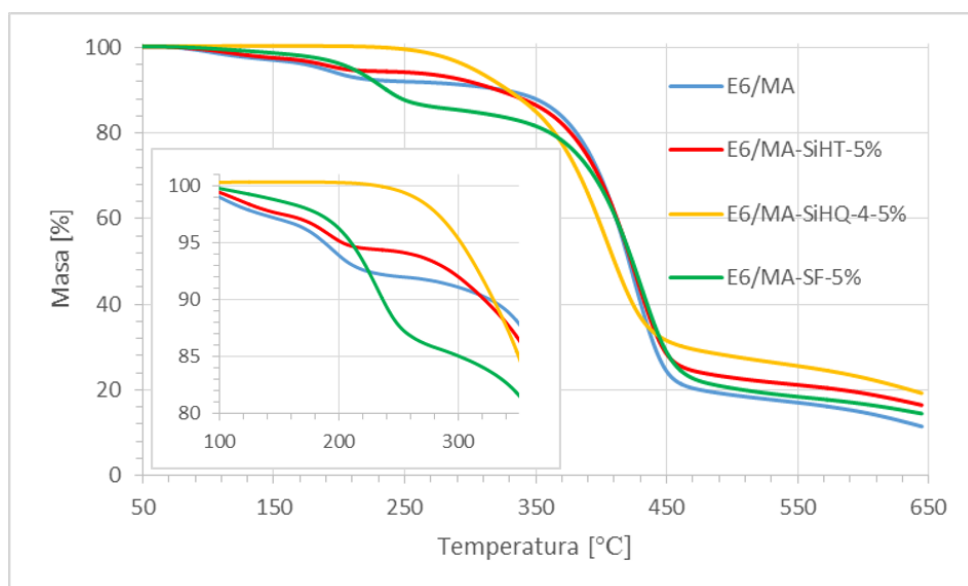


Rys.157. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/MA z dodatkiem 1 % niefunkcjonalizowanych napełniaczy.

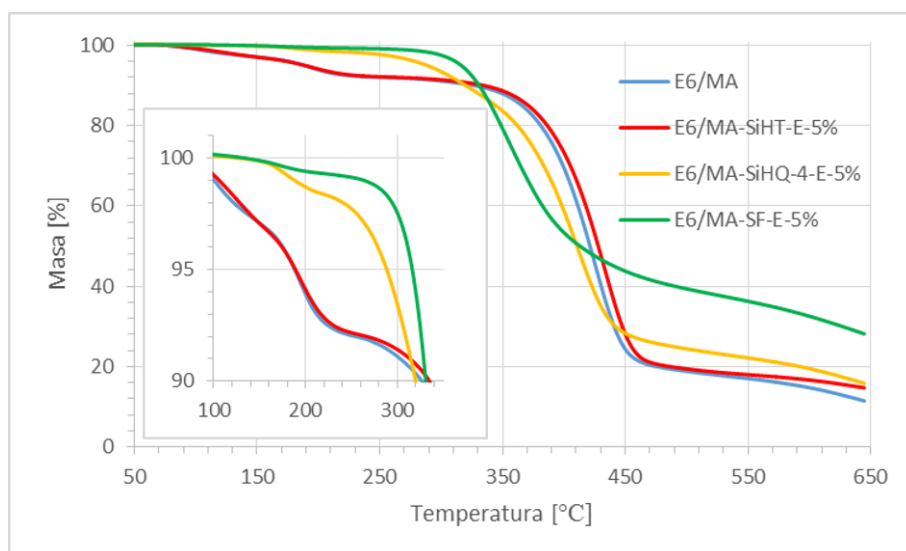


Rys.158. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/MA z dodatkiem 1 % funkcjonalizowanych napełniaczy.

Do podobnych wniosków prowadzi analiza wyników krzywych termograwimetrycznych otrzymanych dla kompozytów wytworzonych z 5 % udziałem niefunkcjonalizowanych napełniaczy. Na jej podstawie stwierdzić można, że analogicznie jak w przypadku 1 % napełnienia kompozytów wprowadzenie żywicy SiHQ-4 w ilości 5 % wagowych powoduje wyraźne zwiększenie stabilności termicznej. Dla pozostałych kompozytów nie obserwuje się istotnych zmian. Istotną zmianę zaobserwowano także w przypadku użycia żywicy SiHQ-4-E w ilości 5 % wagowych porównując przebiegi krzywych TG próbek kompozytów zawierających napełniacze funkcjonalizowane grupami epoksydowymi. Aczkolwiek dla tej serii kompozytów najlepszy wynik w postaci zwiększenia odporności termicznej otrzymano dla funkcjonalizowanego silseskwiksanu (SF-E).



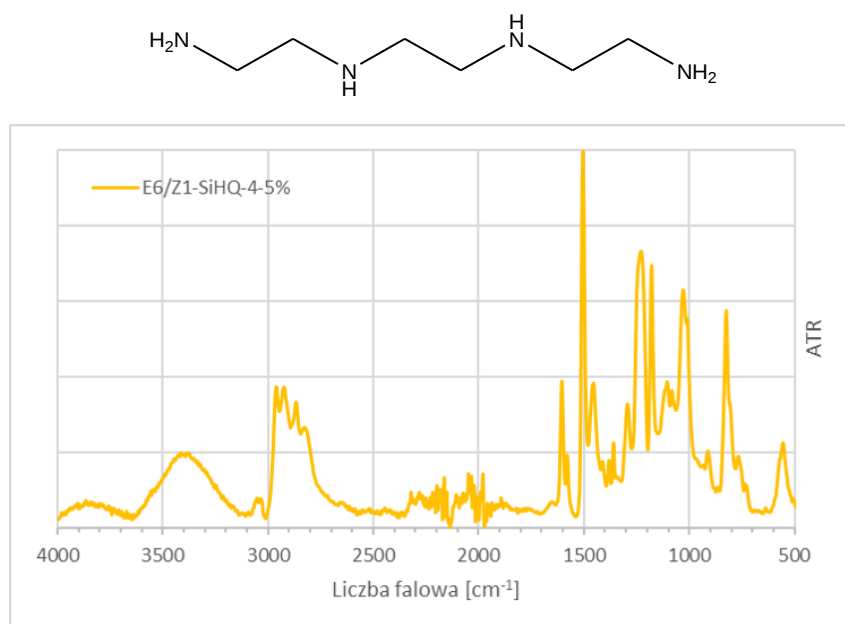
Rys.159. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/MA z dodatkiem 5 niefunkcjonalizowanych napełniaczy.



Rys.160. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/MA z dodatkiem 5 % funkcjonalizowanych napełniaczy.

4.4.2.5. Kompozyty na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzane komercyjnym utwardzaczem Z1

W badaniach dotyczących syntezy i określenia wpływu struktury napełniaczy na stabilność termiczną kompozytów epoksydowych wykorzystano także komercyjnie dostępny utwardzacz Z1, którego wzór przedstawiono na rysunku 161.



Rys.161. Wzór stosowanego utwardzacza: trietylenotetraaminy (Z1) oraz przykładowe widmo FT-IR kompozytu na bazie żywicy epoksydowej.

Syntezę kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6) utwardzanych trietylenotetraaminą (Z1) prowadzono według procedury opisanej dla procesu utwardzania żywicy Epidian 6 4,4'-diaminodifenylometanem (rozdział 4.4.2.1.), z tą różnicą, że ilość stosowanego utwardacza (Z1) wynosiła 0,26 g na 2 g żywicy epoksydowej oraz proces wstępnego utwardzania prowadzono w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin. Otrzymane kompozyty charakteryzowały się wysoką twardością. Materiały te posiadały barwę od pomarańczowej do jasno brązowej. Próbki zawierające komponenty z wiązaniami Si-H uległy lekkiemu spienieniu w trakcie utwardzania co może świadczyć o wydzielaniu się gazowego wodoru potwierdzając zakładany proces sieciowania przedstawiony na rysunku 147 w rozdziale 4.4.2.2..

Na rysunku 161 przedstawiono przykładowe widmo FT-IR kompozytu na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6/DA-SiHQ-4-5%) otrzymanego według powyżej procedury. Charakterystyczny jest pełny zanik sygnałów pochodzących od wiązań N-H przy liczbie falowej około 3360 i 3300 cm^{-1} obecnych w trietylenotetraaminie i występowanie intensywnego pasma przy liczbie falowej około 3400 cm^{-1} pochodzącego od wiązań O-H oraz brak występującego sygnału przy liczbie falowej około 2170 cm^{-1} pochodzącego od wiązań Si-H co świadczy o pełnym związaniu żywicy epoksydowej wraz z utwardzaczem i napełniaczem.

4.4.2.6. Analiza termograwimetryczna kompozytów E6/Z1

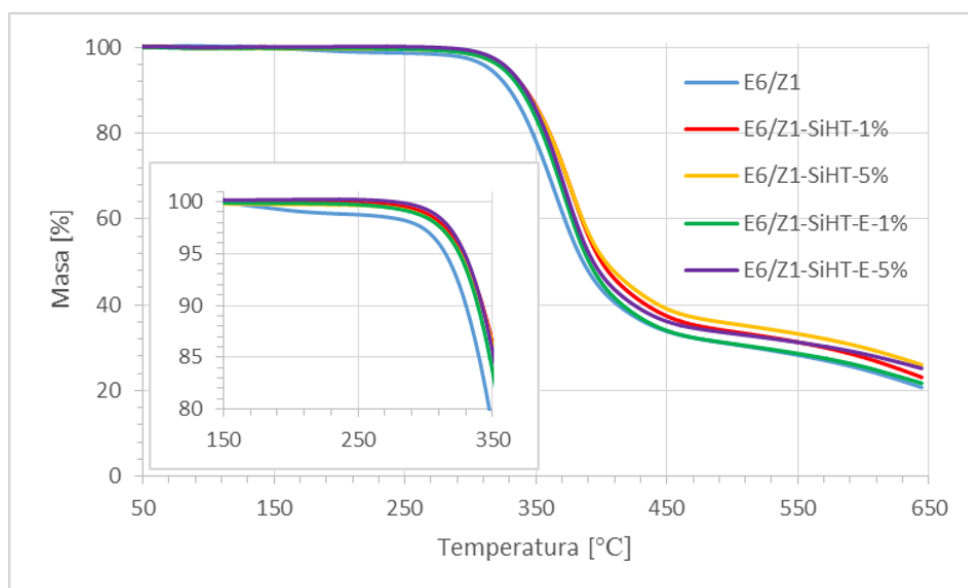
Otrzymane kompozyty na bazie żywicy epoksydowej utwardzanej trietylenotetraaminą z różną zawartością procentową napełniaczy poddano badaniom termograwimetrycznym w celu określenia wpływu struktury danego dodatku i jego zawartości na stabilność termiczną uzyskanych materiałów.

Na podstawie analiz TG przeprowadzonych w zakresie temperatur 25-650 °C ustalono, że proces degradacji w atmosferze powietrza przebiega dwuetapowo. Główny proces dekompozycji ma miejsce w zakresie temperatur od 250 do 450 °C, podobnie jak miało to miejsce w przypadku poprzednio opisywanych kompozytów. Analiza otrzymanych krzywych TG wykazała znacznie mniejszy wpływ struktury i rodzaju dodatku napełniacza na właściwości termiczne przygotowanych kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6) utwardzanej trietylenotetraaminą w porównaniu z omawianymi wcześniej kompozytami epoksydowymi. Efekt wpływu struktury komponentów i ich zawartości obrazują wyznaczone wartości liczbowe w postaci temperatur 1, 5 i 10 % ubytku masy, przedstawione w tabeli 17. Natomiast na rysunkach 162-164 przedstawiono nałożone na siebie krzywe TG ukazujące przebieg procesów termicznej degradacji badanych kompozytów.

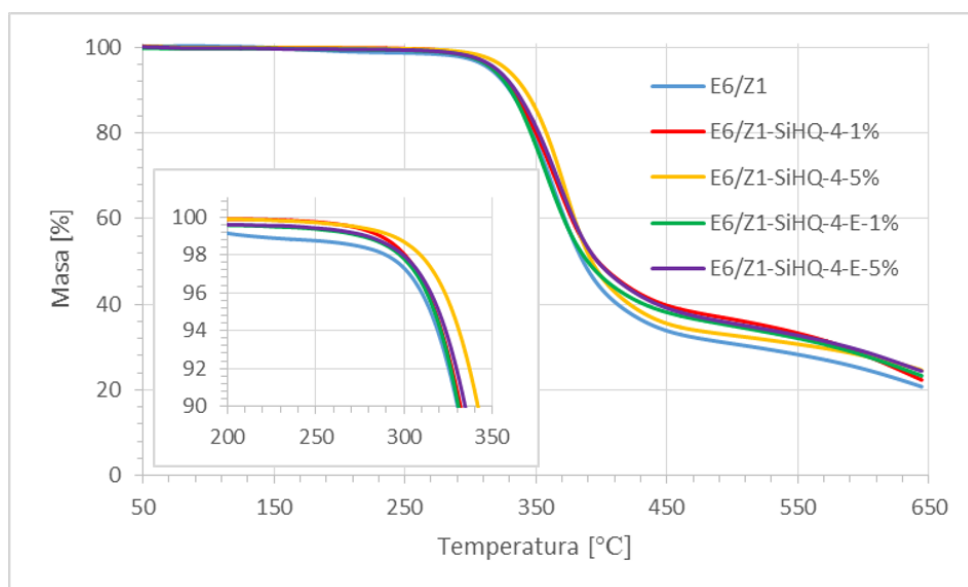
Tab.17. Wyniki analiz termograwimetrycznych kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 6 utwardzanych komercyjnym utwardzaczem Z1.

Kompozyt	Temperatura ubytku procenta masy [°C]					
	1%	ΔT	5%	ΔT	10%	ΔT
E6/Z1	212	-	315	-	330	-
E6/Z1-SiHT-1%	298	86	327	12	342	12
E6/Z1-SiHT-5%	291	79	325	10	341	11
E6/Z1-SiHT-E-1%	289	77	325	10	338	8
E6/Z1-SiHT-E-5%	304	92	329	14	342	12
E6/Z1-SiHQ-4-1%	286	74	317	2	332	2
E6/Z1-SiHQ-4-5%	293	81	327	12	342	12
E6/Z1-SiHQ-4-E-1%	275	63	317	2	330	0
E6/Z1-SiHQ-4-E-5%	279	67	320	5	334	4
E6/Z1-SF-1%	296	84	322	7	335	5
E6/Z1-SF-5%	189	-23	311	-4	331	1
E6/Z1-SF-E-1%	261	49	287	-28	301	-29
E6/Z1-SF-E-5%	264	52	316	1	331	1

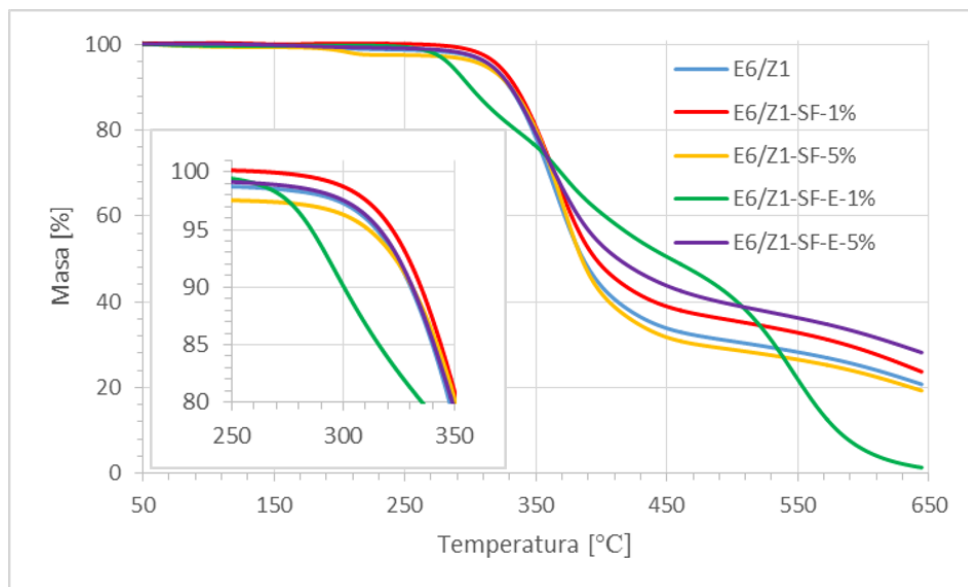
Obserwując przebieg krzywych TG wszystkich otrzymanych próbek kompozytów przedstawionych na rysunkach 162-164 można stwierdzić, że wszystkie stosowane napełniacze znacząco wpływają na opóźnienie początku procesu degradacji kompozytów (z wyjątkiem silseskwioksanu SF w ilości 5 %). Objawia się to podniesieniem temperatur 1 % ubytku masy od 49 do 92 °C w stosunku do próbki referencyjnej E6/Z1. Analizując wyniki wartości uzyskanych temperatur 5 i 10 % ubytku masy obserwowano niewielki wpływ struktury napełniacza na ich zmiany. Jedyną istotną różnicę uzyskano dla próbki E6/Z1-SF-E-1%, dla której wyznaczone temperatury są niższe odpowiednio aż o 28 i 29 °C. Biorąc pod uwagę przebieg wszystkich krzywych TG oraz wartości temperatur 1, 5 i 10 % ubytku masy uznać należy, że najwyższą stabilnością termiczną charakteryzowała się próbka E6/Z1-SiHT-E-5% zawierająca 5 % wagowych napełniacza w postaci żywicy SiHT funkcjonalizowanej grupami epoksydowymi.



Rys.162. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/Z1 z różnym dodatkiem procentowym żywicy SiHT oraz SiHT-E.



Rys.163. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/Z1 z różnym dodatkiem procentowym żywicy SiHQ-4 oraz SiHQ-4-E.



Rys.164. Krzywe termograwimetryczne kompozytów E6/Z1 z różnym dodatkiem procentowym silseskwioksanów SF i SF-E.

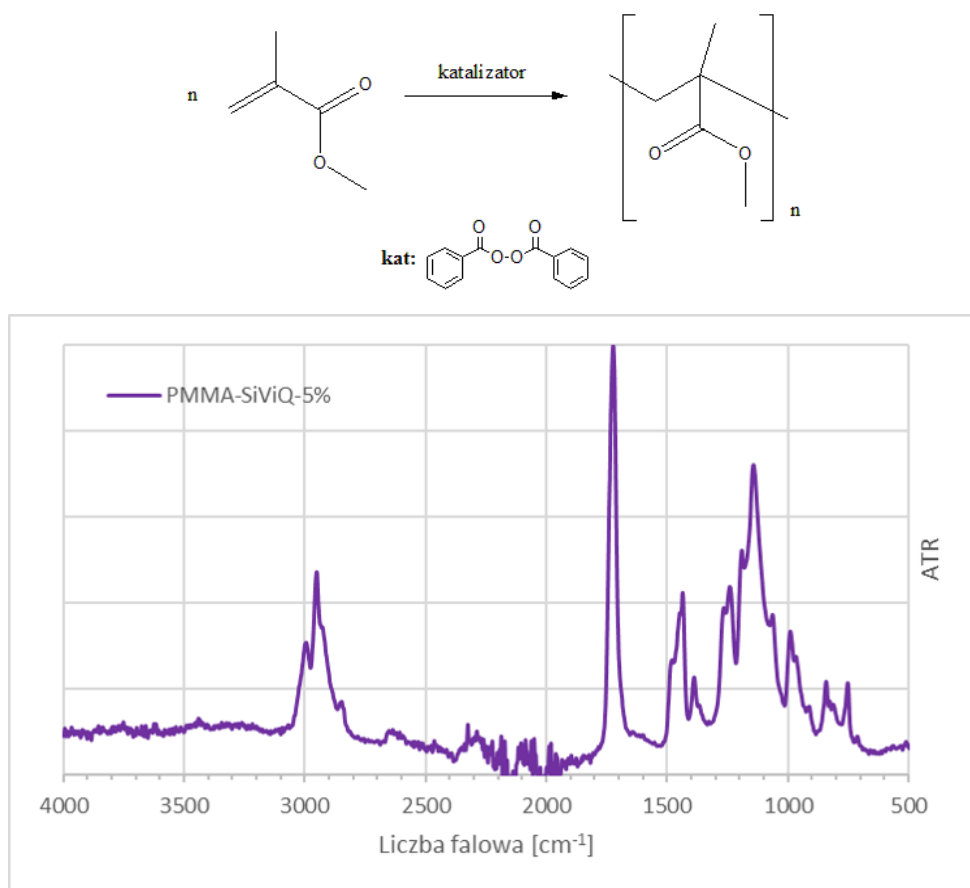
4.4.3. Kompozyty na bazie polimetakrylanu metylu

Polimetakrylany (PMA) stanowią grupę typowych polimerów amorficznych otrzymywanych na drodze polimeryzacji rodnikowej lub polimeryzacji katalizowanej światłem UV monomerów metakrylanowych domieszkowanych monomerami dimetakrylanowymi, których dodatek ma na celu usieciowanie łańcuchów polimetakrylowych zwiększając w ten sposób ich twardość i odporność mechaniczną. PMA są szeroko stosowane w bardzo wielu branżach przemysłu z powodu swoich właściwości, takich jak dobra elastyczność, wysoka wytrzymałość i doskonała stabilność biologiczna, stabilność wymiarowa oraz relatywnie niska cena produkcji. Jednakże PMA są bardzo łatwopalne, a zatem zmniejszenie palności tej grupy materiałów staje się konieczne by móc w pełni wykorzystywać ich właściwości. Wprowadzenie napełniaczy do matrycy polimerowej (w tym przypadku PMA) jest jedną z najskuteczniejszych metod poprawy ognioodporności i stabilności termicznej. Ze względu na uwarunkowania środowiskowe oraz uregulowania prawne stosowane uniepalniacze powinny być pozbawione atomów halogenowców, ponieważ takie dodatki poddane działaniu wysokich temperatur powodują powstawanie w trakcie degradacji toksycznych gazów [214-216]. Na tle tych informacji można stwierdzić, że żywice siloksanowo-silsekwioxanowe zawierające grupy winylowe powinny spełnić się w roli komponentów podnoszących odporność termiczną polimetakrylanu metylu jak i czynników sieciujących łańcuchy polimerowe PMMA.

4.4.3.1. Synteza kompozytów polimetakrylanu metylu

Syntezę kompozytów na bazie polimetakrylanu metylu prowadzono według następującej procedury:

Do fiolki o pojemności 15 mL wyposażonej w mieszadełko magnetyczne wprowadzono 4 g metakrylanu metylu i odpowiednią ilość winylowego związku krzemoorganicznego (1, 3 lub 5 % wagowych). Całość dokładnie wymieszano do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie wprowadzono 20 mg nadtlenu benzoilu (0,5 % wagowego) jako katalizatora polimeryzacji rodnikowej. Fiolkę umieszczano w łaźni wodnej o temperaturze 80 °C i roztwór lub zawiesinę intensywnie mieszano. Proces polimeryzacji prowadzono przez 4 godziny. W wyniku reakcji uzyskano twarde, w niektórych przypadkach lekko spienione ciała stałe, transparentne lub białe w zależności od typu użytego napełniacza. Reakcja polimeryzacji metakrylanu metylu przebiegała według schematu przedstawionego na rysunku 165.



Rys.165. Schemat ogólny polimeryzacji metakrylanu metylu oraz przykładowe widmo FT-IR otrzymanego kompozytu polimetakrylanowego.

Jako napełnicze do wytworzenia materiałów hybrydowych na bazie polimetakrylanu metylu wykorzystano:

- SiViQ – żywicę siloksanowo-silseskwioxanową z grupami winylowymi,
- ViSF – oktakis(dimetylowinylosiloksy)oktasilseskwioxan,
- ViDS – tetrametylodiwinylodisiloksan.

Analiza widma FT-IR przykładowego kompozytu przedstawiona na rysunku 165 potwierdza wytworzenie wiązań chemicznych pomiędzy napełniaczem i osnową polimerową. Do najważniejszych zmian zaobserwowanych na widmie FT-IR należy zaliczyć brak sygnałów występujących przy liczbie falowej około 3050 cm⁻¹, pochodzących od wiązań =C-H oraz sygnałów przy liczbie falowej około 1600 cm⁻¹, pochodzących od wiązań C=C.

4.4.3.2. Analiza termograwimetryczna kompozytów na bazie PMMA

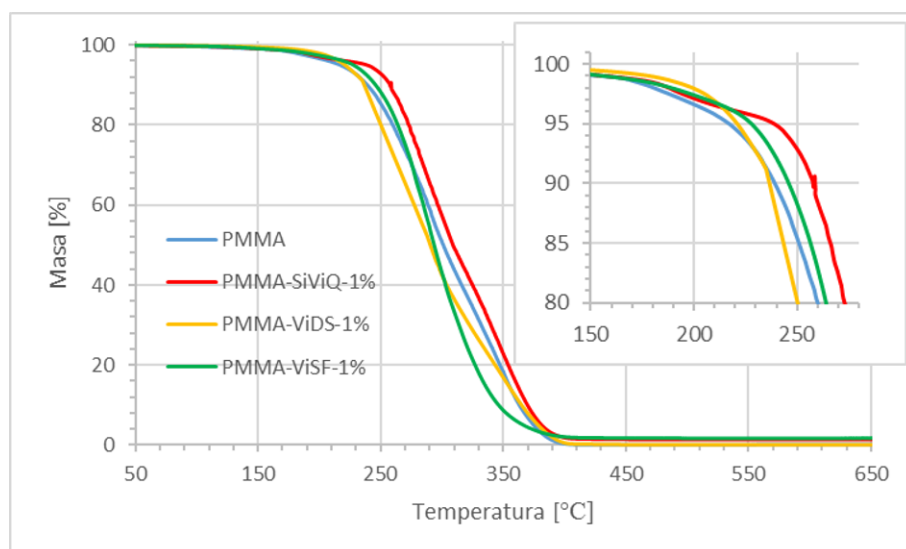
Otrzymane kompozyty z różną zawartością procentową dodatków krzemoorganicznych zostały poddane badaniom termograwimetrycznym w celu ustalenia

wpływu struktury danego dodatku i jego zawartości na właściwości stabilności termicznej uzyskanych materiałów. Na podstawie przebiegu krzywych TG (rysunki 166-168) oraz wyznaczonych temperatur 1, 5 i 10 % ubytku masy (tabela 18) ustalono, że ogólny proces degradacji w atmosferze powietrza przebiega w jednym etapie, który rozpoczyna się w temperaturze bliskiej 150 °C, a kończy się w okolicach 400 °C. Analiza otrzymanych krzywych TG potwierdza wpływ struktury i rodzaju dodatku krzemoorganicznego na właściwości termiczne otrzymanych kompozytów na bazie polimetakrylanu metylu (PMMA).

Tab.18. Wyniki analiz termograwimetrycznych kompozytów na bazie polimetakrylanu metylu.

Kompozyt	Temperatura procentu ubytku masy [°C]					
	1%	ΔT	5%	ΔT	10%	ΔT
PMMA	157	-	217	-	239	-
PMMA-SiViQ-1%	157	0	239	22	257	18
PMMA -SiViQ-3%	158	1	245	28	262	23
PMMA -SiViQ-5%	172	15	246	29	265	26
PMMA -ViSF-1%	158	1	228	11	246	7
PMMA -ViSF-3%	185	28	229	12	247	8
PMMA -ViSF-5%	158	1	228	11	248	9
PMMA -ViDS-1%	179	22	221	4	237	-2
PMMA -ViDS-3%	182	25	223	6	238	-1
PMMA -ViDS-5%	180	23	224	7	241	2

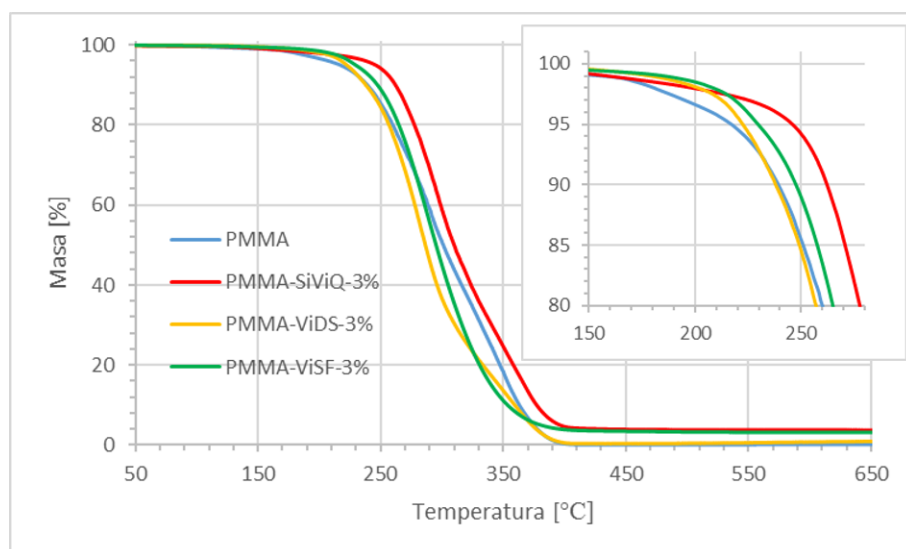
Porównując wpływ 1 % dodatku winylowych pochodnych związków krzemoorganicznych na stabilność termiczną kompozytów otrzymanych na bazie polimetakrylanu metylu (rysunek 166) stwierdzić można, że najlepiej na opóźnienie procesu dekompozycji badanych próbek wpływa dodatek tetrametylodiwinylodisiloksanu (ViDS), podnosząc temperaturę 1 % ubytku masy o 22 °C w porównaniu z niemodyfikowanym polimerem. Jednak z dalszego przebiegu krzywej TG wynika, że temperatura 5 % ubytku masy tego kompozytu jest tylko o 4 °C wyższa, a 10 % ubytku masy o 2 °C niższa od temperatur obserwowanych dla PMMA. Odwrotnie kształtują się zależności w przypadku PMMA domieszkowanego żywicą siloksanowo-silseskwioksanową z grupami winylowymi SiViQ. W tym przypadku nie obserwuje się wzrostu temperatury 1 % ubytku masy, jednak temperatury 5 i 10 % ubytku masy obserwowane są w temperaturach o 22 i 18 °C wyższych. Podobny efekt obserwowany jest dla krzywej TG kompozytu zawierającego oktakis(dimetylowinylosiloksy)oktasilseskwioksan. W początkowej fazie rozkładu efekt obecności modyfikatora jest znikomy i powoduje wzrost temperatury 1 % ubytku masy o jedynie 1 °C (w porównaniu do PMMA). Jednak dla temperatur 5 i 10 % ubytku masy obserwowany jest wzrost o 11 i 7 °C.



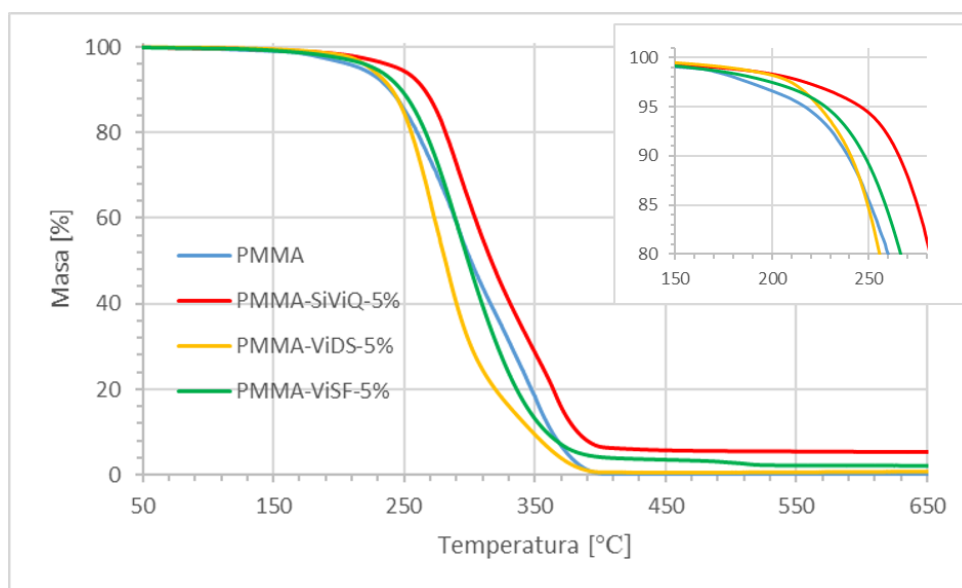
Rys.166. Porównanie krzywych termograwimetrycznych kompozytów PMMA z 1% komponentów krzemoorganicznych zawierających wiązania winylowe.

Obserwując przebiegi krzywych TG kompozytów polimetakrylanowych z 3 i 5 % krzemoorganicznych dodatków sieciujących można zauważyć, że zwiększanie stopnia napełnienia polimeru żywicą SiViQ wpływa na systematyczne podnoszenie temperatur 1, 5 i 10 % ubytku masy kompozytów. Trend ten nie jest obserwowany natomiast dla pozostałych kompozytów. Zwiększanie zawartości procentowej modyfikatorów (ViDS i ViSF) nie znajduje swojego odzwierciedlenia w przebiegu krzywych i poprawie stabilności termicznej.

Obserwując przebieg krzywych TG umieszczonych na rysunkach 166-168 oraz biorąc pod uwagę powyżej umówione wyniki analizy termograwimetrycznej uznać należy, że poprawę stabilności termicznej obserwowano jedynie w przypadku kompozytu PMMA zawierającego żywicę siloksanowo-silsekwioxsanową SiViQ.



Rys.167. Porównanie krzywych termograwimetrycznych kompozytów polimetakrylanu metylu z 3 % komponentów krzemoorganicznych zawierających wiązania winylowe.



Rys.168. Porównanie krzywych termograwimetrycznych kompozytów polimetakrylanu metylu z 5% komponentów krzemoorganicznych zawierających wiązania winylowe.

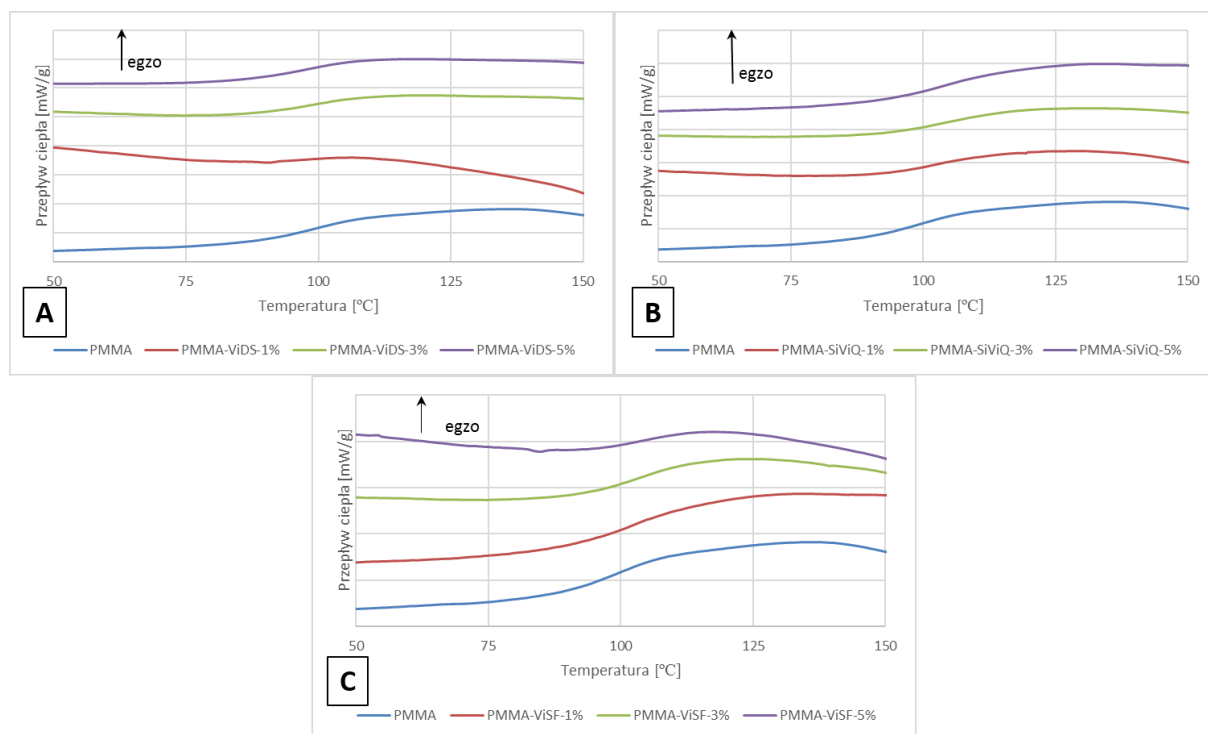
4.4.3.3. Analiza DSC kompozytów na bazie polimetakrylanu metylu

Otrzymane kompozyty z różną zawartością procentową krzemoorganicznych czynników sieciujących zostały także poddane badaniom analizy termicznej z wykorzystaniem techniki skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w celu ustalenia wpływu rodzaju dodatku i jego zawartości na temperatury zeszklenia uzyskanych materiałów. Otrzymane krzywe DSC dla drugiego przebiegu chłodzenia zostały przedstawione na rysunku 169, a uzyskane wartości temperatur zeszklenia i ich porównanie z wartością wyznaczoną dla czystego PMMA zostały zebrane w tabeli 19.

Wprowadzone związki krzemoorganiczne wpłynęły na zmianę temperatur zeszklenia w zakresie kilku do kilkunastu stopni Celsjusza. Domieszki żywicy siloksanowo-silseskwioxanowej SiViQ spowodowały wzrost temperatury T_g o 3,36–4,36 °C, natomiast wprowadzenie do matrycy polimetakrylanu metylu ViDS powoduje obniżenie temperatury zeszklenia o 2,5–3,8 °C. Obserwowane przesunięcie temperatur zeszklenia kompozytów PMMA domieszkowanych ViDS jest charakterystyczne dla pochodnych siloksanowych posiadających zazwyczaj temperatury zeszklenia w zakresie niskich temperatur. Zastosowanie oktakis(dimetylowinylosiloksy)oktasilseskwioxanu w ilości 3 i 5 % masowych skutkuje minimalnym podniesieniem temperatury zeszklenia o odpowiednio 1,16 i 1,13 °C. Natomiast domieszka 1 % ViSF powoduje znaczące obniżenie tej wartości, do poziomu 87,52 °C, czyli o 12,17 °C poniżej wartości wyznaczonej dla czystego PMMA. Tak mocno odbiegająca od pozostałych wyników dla danej serii kompozytów wartość T_g może być spowodowana niejednorodnością pobranej próbki.

Tab.19. Temperatury zeszklenia (witryfikacji) kompozytów na bazie polimetakrylanu metylu.

Kompozyt	Temperatura zeszklenia - T_g [°C]	Różnica temperatur względem PMMA [°C]
PMMA	99,69	-
PMMA -SiViQ-1%	103,05	3,36
PMMA -SiViQ-3%	104,05	4,36
PMMA -SiViQ-5%	103,05	3,36
PMMA -ViSF-1%	87,52	-12,17
PMMA -ViSF-3%	100,85	1,16
PMMA -ViSF-5%	100,82	1,13
PMMA -ViDS-1%	95,88	-3,8
PMMA -ViDS-3%	95,84	-3,8
PMMA -ViDS-5%	97,16	-2,5

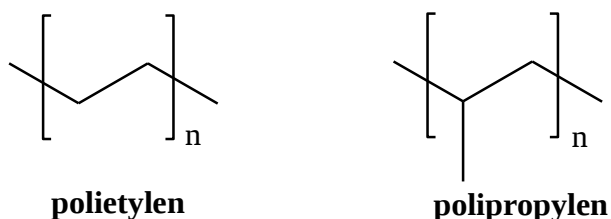


Rys.169. Krzywe DSC przedstawiające proces zeszklenia dla kompozytów na bazie PMMA z różnym dodatkiem procentowym ViDS (A), SiViQ (B) oraz ViSF (C).

4.4.4. Kompozyty na bazie poliolefin

Poliolefiny to bardzo obszerna grupa powszechnie stosowanych polimerów termoplastycznych z bardzo szeroką paletą aplikacji. Roczne światowe zużycie materiałów wytwarzanych na bazie poliolefin przekracza setki milionów ton o wartości rynkowej przekraczającej sto miliardów dolarów, a popyt na rynku światowym tego typu materiałów wciąż rośnie. Spośród omawianej grupy materiałów największe znaczenie mają te wytwarzane na bazie polietylenu, polichlorku winylu oraz polipropylenu, które stanowią łącznie około 80 % światowej produkcji poliolefin.

Polietylen wysokiej gęstości (HDPE) jest polimerem termoplastycznym, o prostej budowie chemicznej zbudowanym, z połączonych ze sobą łańcuchów węglowodorowych o wysokiej masie cząsteczkowej (rysunek 170). Polietylen otrzymywany jest na drodze przekształceń metanu w etylen, a następnie polimeryzacji w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury. Długości łańcuchów polimerowych obecnych w polietylenie mogą posiadać nawet od 500 000 do 1 000 000 jednostek węglowych. HDPE charakteryzuje się zazwyczaj liniową strukturą, niekiedy słabo rozgałęzioną. HDPE wykazuje relatywnie wysoką odpornością chemiczną na działanie wielu rozpuszczalników organicznych co przekłada się na szerokie możliwości jego zastosowań. Polipropylen (PP) jest polimerem o podobnej do PE strukturze. Jedyną różnicę stanowi obecność w łańcuchu głównym polimeru związanych z co drugim atomem węgla wiszących grup metylowych (rysunek 170). Niemniej obecność wspomnianych grup metylowych i wynikająca z ich obecności niewielka zmiana w strukturze polimeru skutkuje zmianą wielu istotnych właściwości fizyko-chemicznych w stosunku do polietylenu. PP jak i HDPE są jak wspomniano polimerami termoplastycznymi co pozwala po ich ogrzaniu powyżej temperatury mięknienia na ich uplastycznienie i przetwarzanie (modyfikację) oraz formowanie z wykorzystaniem technik przetwórczych [82, 217-220].



Rys.170. Wzory ogólne polietylenu oraz polipropylenu

4.4.4.1. Otrzymywanie kompozytów na bazie poliolefin

Kompozyty na bazie polipropylenu (PP) oraz polietylenu dużej gęstości (HDPE) wykonano w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego pod kierownictwem Pani prof. dr hab. inż. Krystyny Czaji we współpracy z Panią dr Katarzyną Dziubek.

Do wytworzenia kompozytów na osnowie polietylenu (HDPE) oraz polipropylenu (PP) wykorzystano w roli napelniaczy:

- SiHQ-4 - żywicę siloksanowo-silsekwioksanową SiHQ-4 z wiązaniami Si-H,
- SiHQ-4-O - żywicę siloksanowo-silsekwioksanową SiHQ-4 z grupami oktylowymi
- SiHQ-4-OD - żywicę siloksanowo-silsekwioksanową SiHQ-4 z grupami oktadecylowymi

oraz w roli osnów polimerowych:

- granulát polietylenu o wysokiej gęstości HDPE Hostalen GC 7260
- granulát polipropylenu Moplen HP 400R

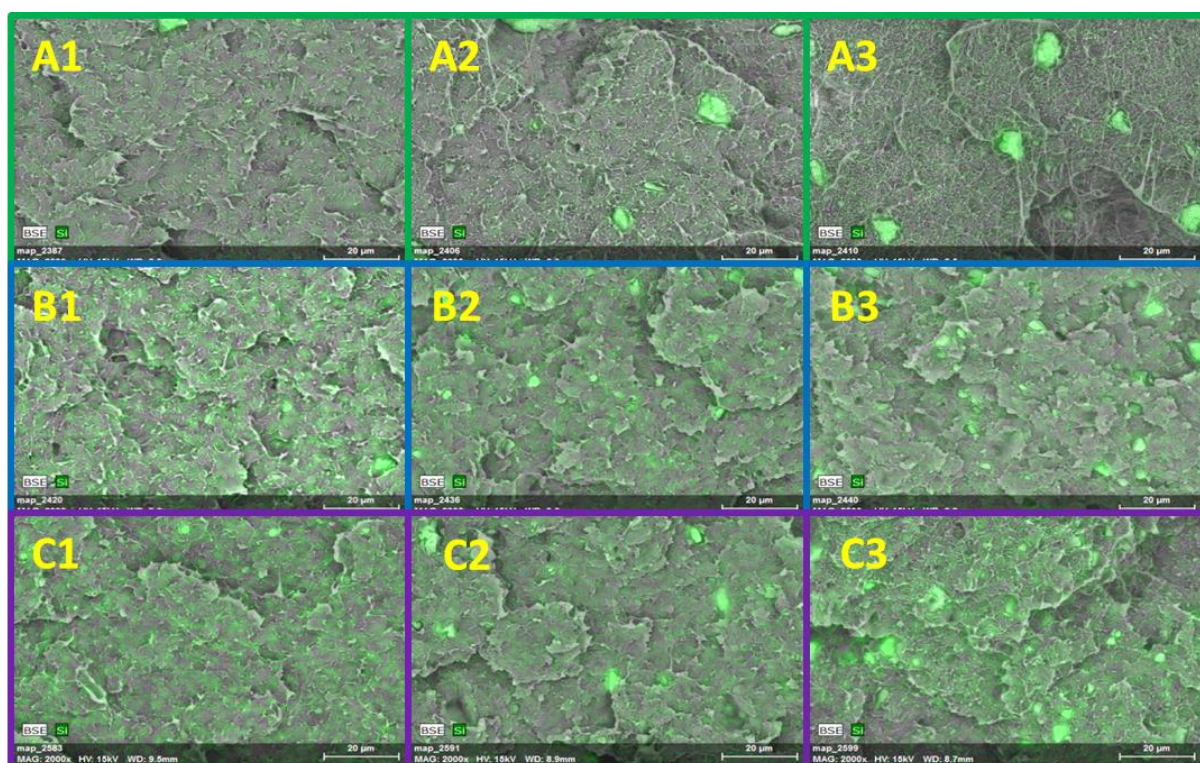
Próbki kompozytów na osnowie HDPE i PP z użyciem żywic siloksanowo-silsekwioksanowych przygotowano na drodze mieszania w stopie z wykorzystaniem wyciarkarki jednoślímakowej W25-30D. W pierwszym etapie przygotowano przedmieszki odpowiednich żywic z polietylenem dużej gęstości oraz polipropylem o stopniu napełnienia 20 % wagowych w formie granulátów. Koncentraty HDPE-SiHQ-4, HDPE-SiHQ-4-O, HDPE-SiHQ-4-OD oraz PP-SiHQ-4, PP-SiHQ-4-O, PP-SiHQ-4-OD wykorzystano następnie do przygotowania kompozytów o zawartości 1, 5 i 10 % wagowych napełniacza poprzez ich zmieszanie w odpowiednim stosunku wagowym z czystym granulatem HDPE Hostalen GC 7260 lub PP Moplen HP 400R. Próbki materiałów kompozytowych o zadanej zawartości żywic otrzymano metodą wyciarkania i wtysku, z wykorzystaniem mikrowyciarkarki laboratoryjnej firmy Zamak, typ IM-15 oraz mikrowtryskarki laboratoryjnej firmy Zamak, typ IMM-5.

Otrzymane próbki kompozytów o różnym stopniu napełnienia poddano ocenie wpływu ilości i typu użytego napełniacza na ich morfologię oraz analizie termogravimetrycznej.

4.4.4.2. Analiza mikroskopowa kompozytów poliolefinowych

Otrzymane zgodnie z opisaną w powyższym punkcie procedurą kompozyty poliolefinowe poddano badaniom mikroskopowym z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) w połączeniu z mikroanalizą rentgenowską (EDS) w celu oceny stopnia dyspersji napełniacza w masie badanych próbek.

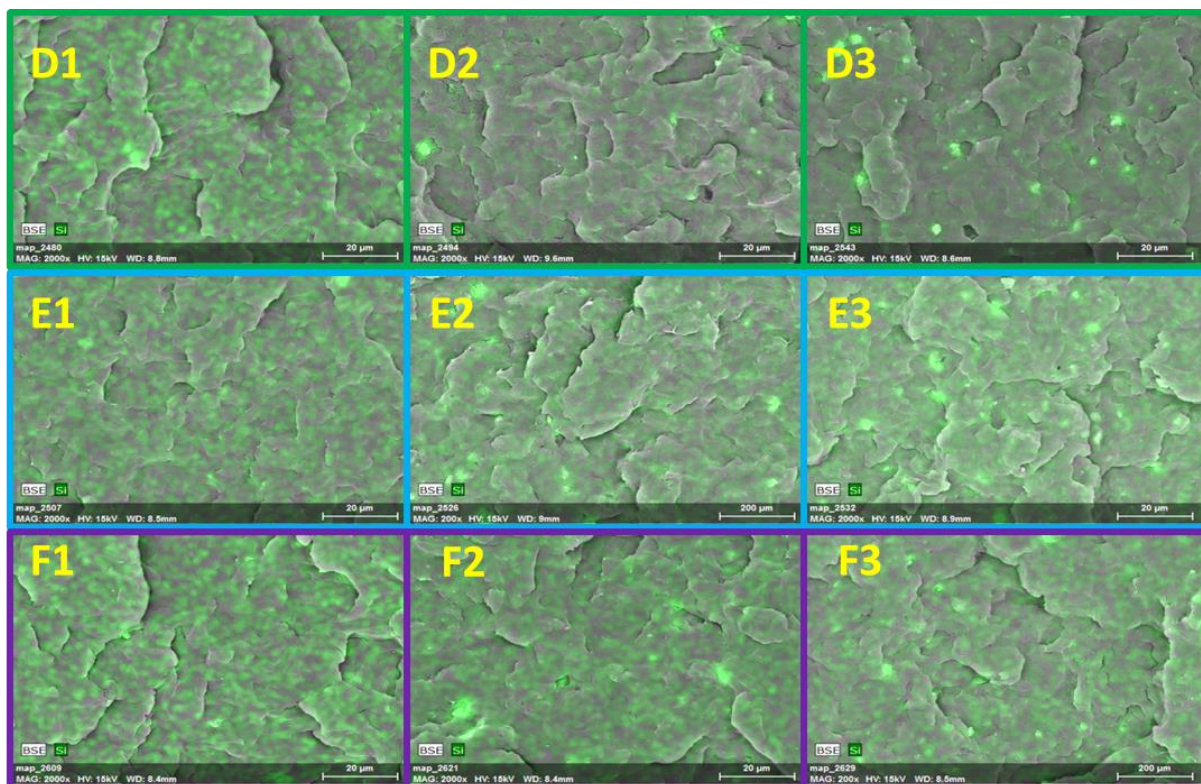
Na podstawie analizy obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego z mapowaniem atomów krzemu wykonanych dla kompozytów na osnowie polietylenu wysokiej gęstości napełnianych żywicami siloksanowo-silsekwioksanowymi, przedstawionych na rysunku 171 stwierdzić można, że na obrazach mikroskopowych materiałów zawierających żywicę SiHQ-4 widoczne jest tworzenie większych aglomeratów i niezbyt równomierną dyspersję napełniacza w osnowie polimerowej. Stopień dyspersji napełniacza w kompozytach HDPE-SiHQ-4-O oraz HDPE-SiHQ-4-OD jest wyraźnie większy, a obserwowane aglomeraty napełniacza charakteryzują się znacznie mniejszymi rozmiarami. Świadczy to o wyraźnym, korzystnym wpływie obecności łańcuchów alkilowych (oktylowych lub oktadecylowych) obecnych w strukturze stosowanych napełniaczy na proces wytwarzania kompozytów i ich jednorodność.



Rys.171. Mapy SEM/EDS powierzchni przełomów próbek kompozytów na osnowie HDPE z żywicami siloksanowo-silsekwioxsanowymi SiHQ-4 (A), SiHQ-4-O (B) oraz SiHQ-OD (C). Od lewej napełnienia 1, 5 i 10 %.

Wyniki analizy mikroskopowej SEM-EDS próbek kompozytów na osnowie PP przedstawione na poniższym rysunku także wykazały wysoki stopień dyspersji napełniaczy w badanych próbkach. Nie obserwowano także zasadniczych zmian stopnia dyspersji ze wzrostem stopnia napełnienia kompozytów. Na obrazach próbek kompozytów o stopniu napełnienia 5 i 10 % wagowych pojawiają się co prawda pojedyncze aglomeraty napełniacza jednak ich rozmiar nie przekracza 5 µm.

Ponadto w odróżnieniu od kompozytów wytworzonych na bazie HDPE tworzenia aglomeratów nie obserwowano na obrazach kompozytów PP wytworzonych z udziałem niemodyfikowanej żywicy SiHQ-4.



Rys.172. Mapy SEM/EDS powierzchni przełomów próbek kompozytów na osnowie PP z żywicami siloksanowo-silsekwioksanowymi SiHQ-4 (D), SiHQ-4-O (E) oraz SiHQ-OD (F). Od lewej napełnienia 1, 5 i 10 %.

4.4.4.3. Analiza termograwimetryczna kompozytów poliolefinowych

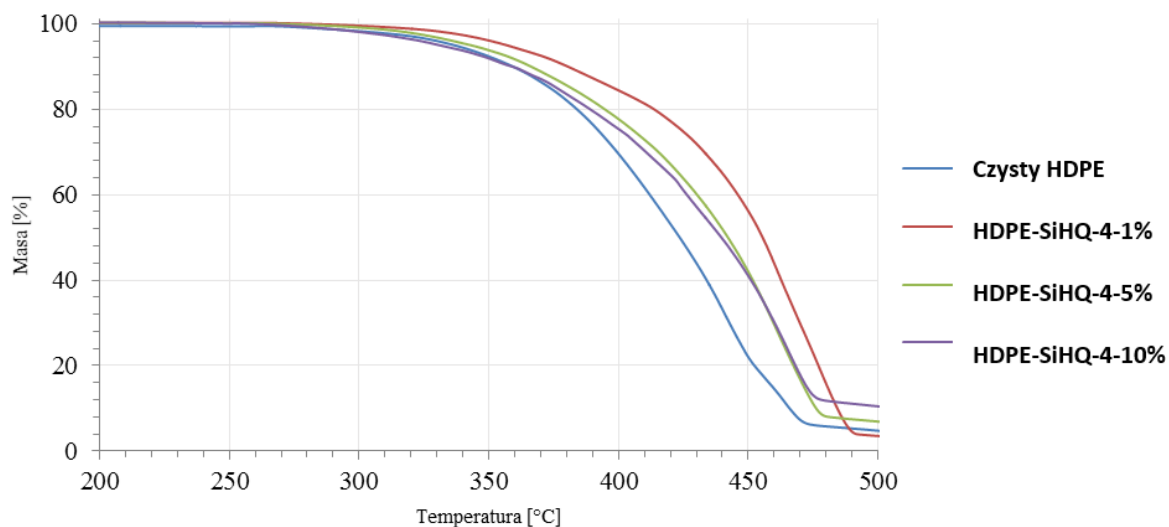
Otrzymane kompozyty z różną zawartością procentową napełniaczy poddane zostały badaniom termograwimetrycznym w celu ustalenia wpływu struktury napełniacza i jego zawartości na stabilność termiczną uzyskanych materiałów. Przebieg uzyskanych krzywych TG wskazuje, że proces degradacji kompozytów polietylenowych i polipropylenowych w atmosferze powietrza przebiega jednoetapowo w zakresie temperatur odpowiednio od 280 do 480 °C dla kompozytów na osnowie HDPE oraz od 250 do około 410 °C. dla kompozytów na osnowie PP.

Analiza przebiegu otrzymanych krzywych TG potwierdza wpływ struktury i rodzaju użytego napełniacza na stabilność termiczną przygotowanych kompozytów. Wyniki analizy termograwimetrycznej w postaci temperatur 5, 25 i 50 % ubytku masy oraz ich zmiany w stosunku do niemodyfikowanych polimerów przedstawiono w tabeli 20 oraz 21. W zestawieniu zostały pominięte kompozyty zawierające 10 % komponentów krzemooorganicznych ponieważ wyniki uzyskiwane dla nich prawie we wszystkich wypadkach pokrywały się z wynikami uzyskiwanymi dla kompozytów zawierających 5 % domieszki. Natomiast na rysunkach 173-178 przedstawiono nałożone na siebie krzywe TG ukazujące różne zależności.

Tab.20. Wyniki analizy termograwimetrycznej kompozytów na bazie HDPE.

Kompozyt	Temperatura procenta ubytku masy [°C]					
	5%	ΔT	25%	ΔT	50%	ΔT
HDPE	336,8	-	392,2	-	423,4	-
HDPE - SiHQ-4-1%	356,8	20	424,4	32,2	455,5	32,1
HDPE - SiHQ-4-5%	343,1	6,3	404,6	12,4	442,1	18,7
HDPE - SiHQ-4-O-1%	360	23,2	412,9	20,7	439,2	15,8
HDPE - SiHQ-4-O-5%	348,8	12	409,2	17	436,7	13,3
HDPE - SiHQ-4-OD-1%	383,2	46,4	427,9	35,7	451,3	27,9
HDPE - SiHQ-4-OD-5%	344,8	8	407	14,8	436,3	12,9

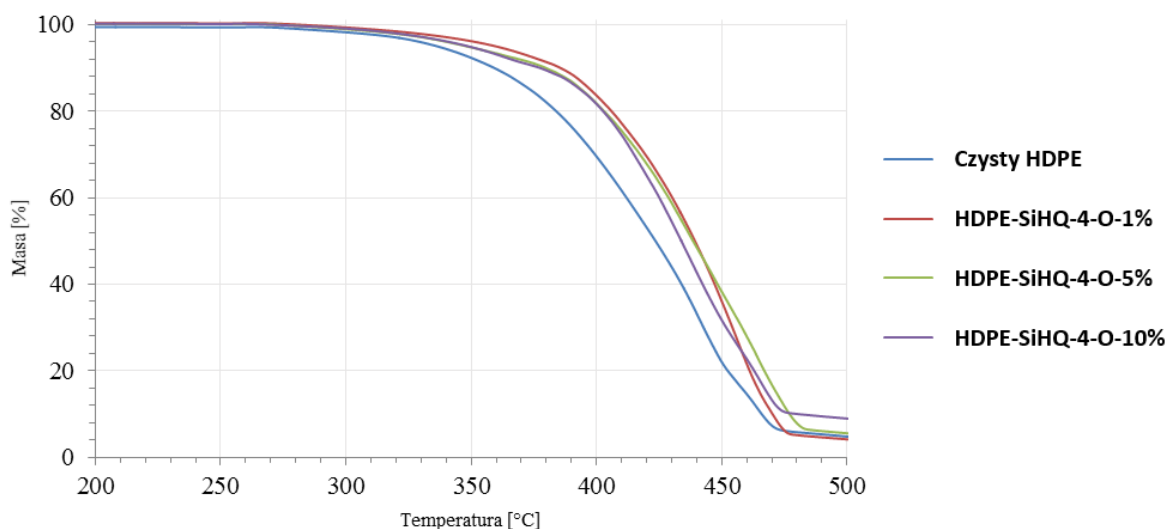
Analizując przebieg krzywych TG kompozytów wytworzonych z udziałem polietylenu dużej gęstości oraz żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej SiHQ-4 przedstawionych na rysunku 173 łatwo spostrzec, że zdecydowanie najlepiej na poprawę stabilności termicznej osnowy polimerowej wpływa 1 % dodatek wspomnianego napełniacza. Obserwowana temperatura 5 % ubytku masy kompozytu jest o 20 °C wyższa niż dla czystego HDPE. Także temperatury 25 i 50 % ubytku masy są zdecydowanie wyższe i wynoszą odpowiednio 424 i 456 °C, co jest w obu przypadkach wynikiem wyższym o 32 °C względem HDPE. Zwiększenie stopnia napełnienia kompozytów do 5 i 10 % wagowych nie wpływa pozytywnie na dalsze zwiększenie ich odporności termicznej, co więcej wprowadzenie 5 lub 10 % masowych SiHQ-4 obniża wartości temperatur 5, 25 i 50 % ubytku masy w porównaniu do HDPE-SiHQ-4-1%.



Rys.173. Krzywe TG kompozytów HDPE z udziałem żywicy SiHQ-4 jako napełniacza.

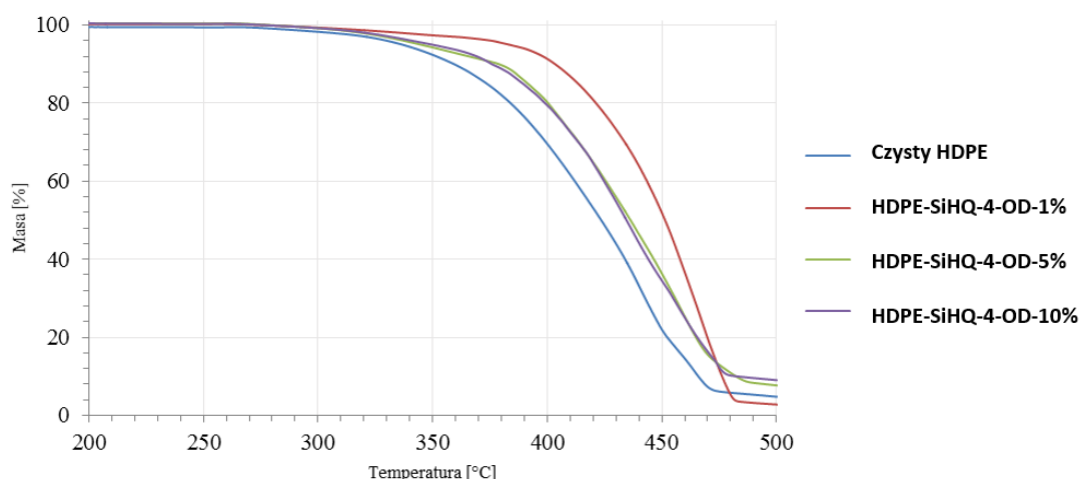
Przebieg krzywych TG kompozytów wytworzonych z udziałem polietylenu dużej gęstości oraz żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej SiHQ-4-O zawierającej grupy oktylowe (przedstawionych na rysunku 174) pozwala stwierdzić, że efekt wprowadzenia funkcjonalizowanego grupami oktylowymi napełniacza jest bardzo zbliżony do tego

obserwowanego dla kompozytów zawierających żywicę SiHQ-4. Również w tym przypadku widoczny jest największy wpływ dodatku 1 % napelnacza na poprawę stabilności termicznej badanych kompozytów. Niemniej różnice w przebiegu krzywych TG zarejestrowanych dla kompozytów o różnej zawartości napelnacza SiHQ-4-O są znacznie mniejsze w porównaniu do tych obserwowanych dla kompozytów z udziałem żywicy SiHQ-4.



Rys.174. Nałożone krzywe TG kompozytów HDPE domieszkowanych żywicą SiHQ-4-O.

Spośród kompozytów HDPE napelnionych żywicą siloksanowo-silsekwioxsanową SiHQ-4-OD zawierającą w swojej strukturze grupy oktadecylowe podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych kompozytów HDPE najwyższą stabilnością termiczną charakteryzował się ten o najniższym, 1 % stopni napelnienia. Temperatura, w której obserwuje się 5 % ubytek masy wynosi 383 °C, czyli jest aż o 46 °C wyższa od temperatury 5% ubytku masy czystego HDPE. Podobnie temperatury 25 i 50 % ubytku masy są zdecydowanie wyższe i wynoszą odpowiednio 428 i 451 °C czyli są o 36 i 28 °C wyższe niż dla czystego polietylenu. Zwiększanie ilości napelnacza do 5 i 10 % nie wpływa na poprawę stabilności termicznej próbek w porównaniu do próbki kompozytu HDPE-SiHQ-4-OD-1 %, a wręcz wpływa na jej pogorszenie.



Rys.175. Nałożone krzywe TG kompozytów polietylenowych domieszkowanych żywicą siloksanowo-silseskwioxsanową SiHQ-4-OD zawierającą grupy oktadecylowe.

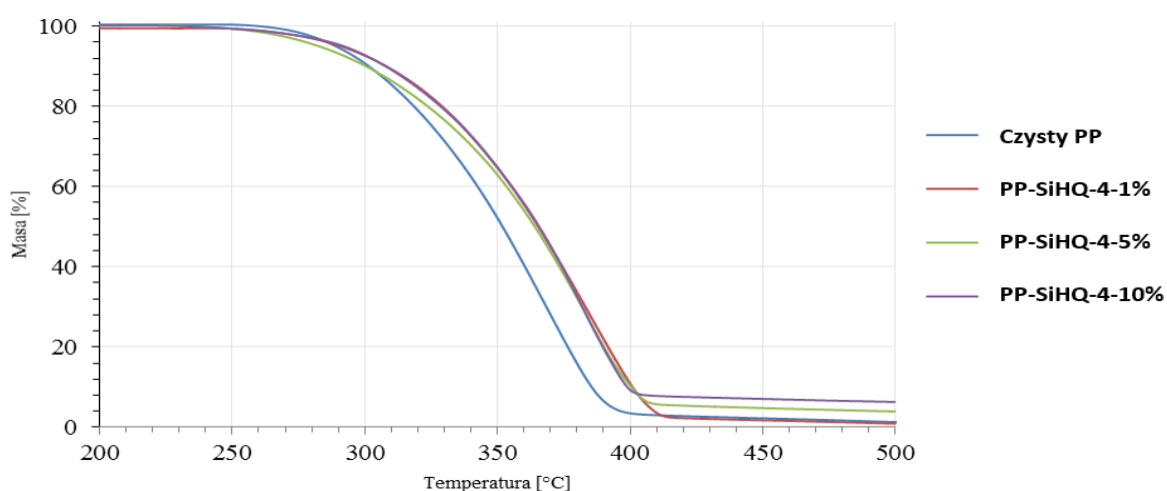
Rozważając wyniki analizy termicznej uzyskane dla wszystkich kompozytów na osnowie polietylenu dużej gęstości wytworzonych z udziałem żywic SiHQ-4, SiHQ-4-O oraz SiHQ-4-OD stwierdzić należy, że we wszystkich przypadkach najwyraźniejszą poprawę stabilności termicznej obserwowano dla próbek zawierających jedynie 1 % wagowy napełniaczy. Zwiększenie stopnia napełnienia nie wpływało na dalszy wzrost odporności termicznej. Największe przesunięcie temperatur rozkładu termicznego względem czystego HDPE następowało przy najmniejszej ilości wprowadzanego komponentu krzemoorganicznego. Spośród kompozytów zawierających 1 % napełniaczy najwyższą stabilnością termiczną charakteryzowała się próbka HDPE-SiHQ4-OD zawierająca żywicę siloksanowo-silseskwioxsanową funkcjonalizowaną oktadecenem.

Jak wspomniano na wstępie niniejszego rozdziału stabilność termiczna kompozytów polipropylenowych otrzymanych z wykorzystaniem żywicy SiHQ-4 oraz jej funkcjonalizowanych oktenem i oktadecenem odpowiedników charakteryzowały się znacznie niższą stabilnością termiczną w porównaniu z serią kompozytów otrzymanych na bazie polietylenu, co wynika z właściwości samej osnowy polimerowej. Wyniki analizy termogravimetrycznej przedstawiono w poniższej tabeli.

Tab.21. Wyniki analizy termogravimetrycznej kompozytów na bazie PP.

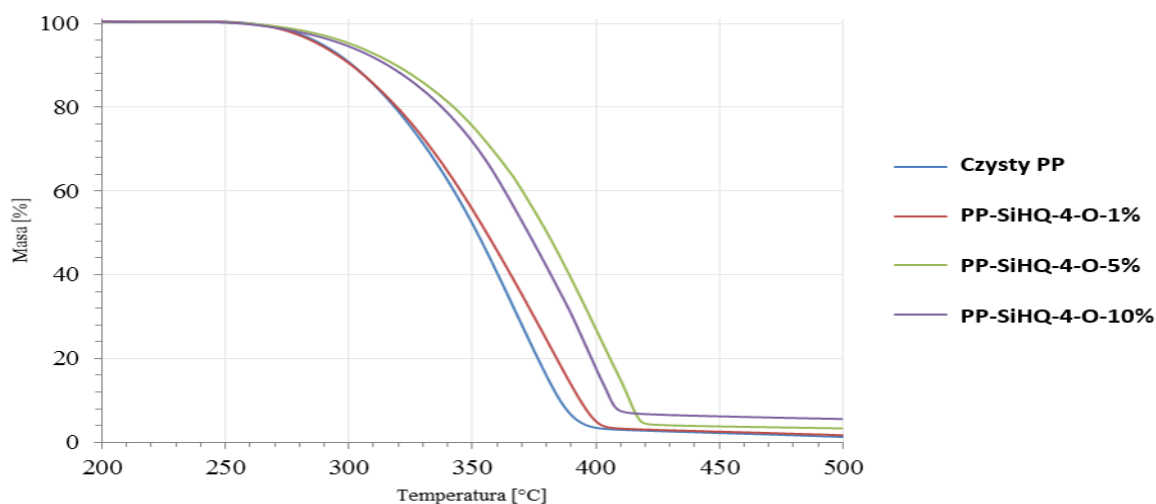
Kompozyt	Temperatura procenta ubytku masy [°C]					
	5%	ΔT	25%	ΔT	50%	ΔT
PP	289,1	-	325,4	-	351,8	-
PP- SiHQ-4-1%	290,9	1,8	336,8	11,4	365,3	13,5
PP- SiHQ-4-5%	282,8	-6,3	332,6	7,2	363,9	12,1
PP- SiHQ-4-O-1%	287,9	-1,2	326,8	1,4	355,7	3,9
PP- SiHQ-4-O-5%	301,5	12,4	350,7	25,3	380,2	28,4
PP- SiHQ-4-OD-1%	298,4	9,3	347,6	22,2	379,6	27,8
PP- SiHQ-4-OD-5%	298	8,9	346	20,6	376,7	24,9

Na podstawie analizy przebiegu krzywych TG kompozytów na osnowie polipropylenowej zawierających jako napełniacz żywicę siloksanowo-silsekwioksanową SiHQ-4 (krzywe przedstawione na rysunku 176) można wnioskować, że wprowadzenie tego napełniacza w ilości 1 % wagowego nie powoduje istotnego opóźnienia procesu dekompozycji. Natomiast wprowadzenie żywicy w ilości 5 % wagowych przyspiesza proces rozkładu w jego początkowym etapie. Aczkolwiek obecność tego napełniacza w osnowie polipropylenowej ma wpływ na zwiększenie temperatur 25 i 50 % ubytku masy kompozytów, odpowiednio o 11 i 14 °C dla PP-SiHQ-4-1% oraz 7 i 12 °C dla PP-SiHQ-4-5% względem czystego PP. Przebieg krzywej TG kompozytu PP-SiHQ-4-10% jest identyczny z przebiegiem krzywej TG uzyskanej dla PP-SiHQ-4-1%.



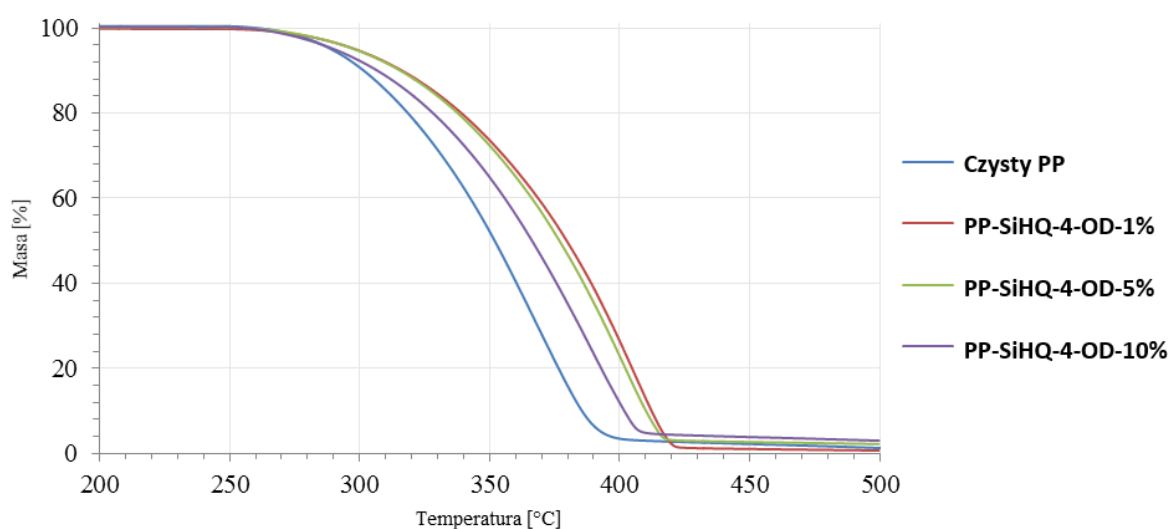
Rys.176. Nałożone krzywe TG kompozytów polipropylenowych domieszkowanych żywicą siloksanowo-silsekwioksanową SiHQ-4.

Z przebiegu krzywych TG dla kompozytów polipropylenowych zawierających żywicę siloksanowo-silsekwioksanową funkcjonalizowaną grupami oktylowymi SiHQ-4-O przedstawionych na rysunku 177 wnioskuje się, że stabilność termiczną kompozytu w największym stopniu poprawia 5 % udział omawianego napełniacza. Z analizy krzywej TG dla PP-SiHQ-4-O-5% wynika, że zastosowana żywica wyraźnie zwiększa stabilność termiczną, podwyższając temperatury ubytku 5, 25 i 50 % masy kompozytu o odpowiednio 12, 25 i 28 °C względem czystego PP. Wpływ 1 % SiHQ-4-O na zwiększenie odporności termicznej jest znikomy (maksymalnie 4 °C dla 50 % ubytku masy). Zwiększenie stopnia napełnienia do poziomu 10 % nie wpływa na dalsze podniesienie odporności termicznej. Natomiast w przeciwieństwie do kompozytów otrzymanych z żywicą SiHQ-4 1 % dodatek żywicy SiHQ-4-O nie wpływa zasadniczo na zmianę stabilności termicznej badanej próbki.



Rys.177. Krzywe TG kompozytów polipropylenowych domieszkowanych żywicą siloksanowo-silseskwioksanową SiHQ-4-O.

Na podstawie analizy przebiegu krzywych TG kompozytów na osnowie polipropylenowej zawierających żywicę siloksanowo-silseskwioksanową z grupami oktadecylowymi SiHQ-4-OD można wnioskować, że zarówno 1 jak i 5 % wprowadzonego napełniacza podnosi stabilność termiczną materiału i to praktycznie w jednakowym stopniu. Przebiegi oby krzywych TG (rysunek 178) właściwie nakładają się na siebie, a największa różnica temperatur pomiędzy nimi, w przedziale od początku przebiegu do 50 % utraty masy, wynosi zaledwie 3 °C. Kompozyt PP-SiHQ-4-OD-1% posiada temperatury 5, 25 i 50 % ubytku masy wyższe od czystego PP odpowiednio o 9, 22 oraz 28 °C. Najmniejszy efekt zwiększenia odporności termicznej obserwowany jest dla kompozytu PP-SiHQ-4-OD-10%.



Rys.178. Krzywe TG kompozytów polipropylenowych domieszkowanych żywicą siloksanowo-silseskwioksanową SiHQ-4-OD.

Rozpatrując wyniki analizy termicznej uzyskane dla kompozytów na osnowie polipropylenowej wytworzonych z udziałem żywic SiHQ-4, SiHQ-4-O oraz SiHQ-4-OD stwierdzić należy, że zdecydowanie największy wpływ na podniesienie ich odporności termicznej miał dodatek 5 % żywicy SiHQ-4-O. Jednakże zarówno 1 jak i 5 % dodatek żywicy SiHQ-4-OD daje bardzo zbliżone wyniki. Najmniejszy wpływ na wzrost stabilności termicznej miał dodatek 5 % żywicy SiHQ-4 oraz 1 % żywicy SiHQ-4-O, które obniżyły temperatury 5 % ubytku masy kompozytów odpowiednio o 6 i 1 °C względem PP. Podobnie jak w przypadku kompozytów na bazie polietylenu dużej gęstości (HDPE) także i dla tych kompozytów zauważalny jest wpływ funkcjonalizacji żywic siloksanowo-silseskwioxanowych grupami alkilowymi oraz długości łańcuchów węglowodorowych na zmiany stabilności termicznej kompozytów na osnowie PP. Funkcjonalizacja żywicy SiHQ-4 powoduje wyraźne polepszenie stopnia mieszalności napełniacza z osnową polimerową i poprawę parametrów termicznych kompozytów.

5. Podsumowanie wyników badań i wnioski

- ✚ W wyniku prac badawczych prowadzonych w trakcie realizacji niniejszej pracy doktorskiej opracowano metodę syntezy nowych żywic siloksanowo-silsekwioksanowych, w których cząsteczki silsekwioksanów pełniące rolę węzłów sieci połączone są ze sobą łańcuchami polisiloksanowymi o różnej długości i różnym stopniu funkcjonalizacji grupami Si-H lub winylowymi. Opracowane metody syntezy pozwalają na otrzymanie omawianych żywic z wysoką wydajnością w relatywnie krótkim czasie. Ponadto istotnymi zaletami opracowanych materiałów, odróżniającymi je od typowych napełniaczy tlenkowych jest także zdefiniowana struktura silsekwioksanowych jednostek budulcowych Q⁸ oraz możliwość modyfikacji na drodze procesów katalitycznych wieloma typami grup funkcyjnych, czyniące z nich znakomitą alternatywę dla molekularnych pochodnych silsekwioksanów. Na atrakcyjność otrzymanych materiałów wpływa także znacząco niższy koszt ich syntezy w porównaniu z odpowiednimi pochodnymi silsekwioksanów.
- ✚ W trakcie realizacji badań otrzymano również serię żywic silsekwioksanowych o nieuporządkowanej strukturze posiadających reaktywne wiązania Si-H umożliwiające, podobnie jak w przypadku żywic siloksanowo-silsekwioksanowych ich katalityczną funkcjonalizację w oparciu o procesy hydrosililowania olefin.
- ✚ Otrzymane żywice siloksanowo-silsekwioksanowe oraz żywicę silsekwioksanową o nieuporządkowanej strukturze scharakteryzowano z wykorzystaniem metod spektroskopowych (FT-IR, ²⁹Si SP/MAS NMR oraz XRD), mikroskopowych (SEM-EDS), analizy termicznej (TGA) oraz metod sorpcyjnych. Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na jednoznaczne potwierdzenie struktury otrzymywanych materiałów oraz wykazały wyraźną zależność pomiędzy strukturą a ich morfologią, stabilnością termiczną i właściwościami teksturalnymi. Szczególnie dobrze zależność tą zaobserwować można na podstawie różnic w wielkości powierzchni właściwych syntezowanych materiałów. Dla żywic typu SiHQ wahała się ona w przedziale od 3,4 do 293 m²/g, a dla żywicy SiHT powierzchnia właściwa wynosiła aż 874 m²/g, co klasyfikuje ją jako napełniacz o nadzwyczaj wysokiej powierzchni właściwej (UHSAS - ang. ultra-high surface area silica).
- ✚ W ramach dalszych etapów badań prowadzonych w ramach realizacji pracy doktorskiej potwierdzono podatność obu typów żywic silsekwioksanowych (SiHQ oraz SiHT) zawierających reaktywne wiązania Si-H na funkcjonalizację w procesie hydrosililowania olefin, otrzymując 36 nowych, funkcjonalizowanych żywic typu SiHQ oraz 8 nowych, organo-funkcyjnych żywic typu SiHT z 8 różnymi typami grup funkcyjnych. Warto podkreślić, że dla funkcjonalizowanych żywic typu SiHQ obserwowano każdorazowo

100 % konwersję wiązań Si-H, a w przypadku funkcjonalizacji żywic SiHT konwersja przekraczała 50 %.

- ✚ Otrzymane w trakcie realizacji badań funkcjonalizowane żywice silseskwioxanowe wykorzystano z powodzeniem jako napełniacze w syntezie kompozytów polimerowych na osnowie poliuretanu (PU), żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6), polimetakrylanu metylu (PMMA) oraz poliolefin (HDPE oraz PP). Dobór stosowanych napełniaczy podyktowany był zgodnością chemiczną (kompatybilnością) lub reaktywnością w stosunku do konkretnej osnowy polimerowej lub reagentów (komonomerów) użytych do jej wytworzenia w aspekcie obecnych w ich strukturze grup funkcyjnych. Wybór reaktywnych grup funkcyjnych zapewnić miał wytworzenie kompozytów, w których użyty napełniacz połączony będzie z osnową polimerową za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych. Do wytworzenia wymienionych powyżej kompozytów wykorzystano odpowiednio pochodne hydroksypropylowe, glicydyloksypropylowe, winylowe oraz alkilowe (oktylowe i oktadecylowe) pochodne żywic. W efekcie badań przygotowano próbki 78 kompozytów o różnym stopniu napełnienia, na osnowie 5 polimerów z udziałem 17 różnych napełniaczy.

W oparciu o wyniki analizy FT-IR otrzymanych kompozytów wykazano skuteczne wytworzenie wiązań chemicznych pomiędzy napełniaczem i osnową polimerową. Analiza termiczna (TGA, DSC) oraz morfologiczna (SEM-EDS) próbek kompozytów potwierdziły wpływ struktury i rodzaju zastosowanych żywic na obserwowane właściwości materiałów. Zazwyczaj już w przypadku 1 % dodatku żywic do masy polimeru obserwowano znaczącą poprawę stabilności termicznej kompozytów, zmiany temperatur topnienia i krystalizacji lub zeszklenia, a także wzrost stopnia ich dyspersji w osnowie polimerowej. W przypadku niektórych kompozytów otrzymano poprawę stabilności termicznej objawiającą się wzrostem temperatury 1 % ubytku masy nawet o 164 °C.

Wagę otrzymanych wyników podkreśla fakt, że mierzone parametry dla kompozytów wytworzonych z udziałem żywic silseskwioxanowych przewyższały te obserwowane dla kompozytów wytworzonych z udziałem molekularnych pochodnych silseskwioxanów, przygotowanych w celach porównawczych.

- ✚ Na podstawie przeprowadzonych badań i wyciągniętych z nich wniosków można z pełną stanowczością stwierdzić, że otrzymane i opisane w niniejszej pracy doktorskiej żywice silseskwioxanowe (typu SiHQ oraz SiHT), stanowią pełnowartościową alternatywę dla molekularnych pochodnych silseskwioxanów. Ich krótki czas syntezy i relatywnie tanie substraty pozwalają myśleć o nich jako o napełniaczach, które mogą w przyszłości być stosowane na większą skalę. Wielką zaletą omawianych materiałów jest również łatwość wprowadzania do ich struktury szerokiej palety organicznych grup funkcyjnych na drodze reakcji hydrosilowania, co z kolei pozwala na ich pełną kompatybilizację z matrycą polimerową lub wiązanie z nią poprzez wytworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy grupą funkcyjną a osnową polimerową. Ich kolejnym atutem jest także możliwość wytwarzania kompozytów o mniejszym stopniu napełnienia z zachowaniem wyraźnej poprawy parametrów fizykochemicznych niż w

przypadku wykorzystania molekularnych pochodnych silseskwioksanów. Wprowadzenie żywic silseskwioksanowych do matryc polimerowych nie zaburza też w większym stopniu temperatur topnienia, krzepnięcia oraz zeszklenia kompozytów, co nie utrudnia dodatkowo późniejszych procesów przetwórczych.

6. Literatura

- [1] Scott D. W., *Journal of the American Chemical Society* 68, 356, **1946**.
- [2] Lickiss P.D., Rataboul F., *Advances in Organometallic Chemistry* 57, 1, **2008**.
- [3] Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F., *Chemical Reviews* 110(4), pp. 2081-2173, **2010**.
- [4] Feher F. J., Budzichowski T. A., *Polyhedron* 14(22), pp. 3239-3253, **1995**.
- [5] Voronkov M. G., Lavrent'yev V. I., *Topics in Current Chemistry* 102, 199, **1982**.
- [6] Hybrid Plastics strona domowa, <http://www.hybridplastics.com> , wejście: 26.05.2017
- [7] Kuo, S.-W., Chang, F.-C., *Progress in Polymer Science (Oxford)* 36(12), pp. 1649-1696, **2011**.
- [8] Tanaka, K., Chujo, Y., *Journal of Materials Chemistry* 22(5), pp. 1733-1746, **2012**.
- [9] Wang, F., Lu, X., He, C., *Journal of Materials Chemistry* 21(9), pp. 2775-2782, **2011**.
- [10] Ghanbari, H., Cousins, B.G., Seifalian, A.M., *Macromolecular Rapid Communications* 32(14), pp. 1032-1046, **2011**.
- [11] Tanaka, K., Ishiguro, F., Chujo, Y., *Journal of the American Chemical Society* 132(50), pp. 17649-17651, **2010**.
- [12] Wu, M., Wu, R., Li, R., (...), Zhang, Z., Zou, H., *Analytical Chemistry* 82(13), pp. 5447-5454, **2010**.
- [13] Zhang, W., Li, X., Guo, X., Yang, R., *Polymer Degradation and Stability* 95(12), pp. 2541-2546, **2010**.
- [14] Chujo, Y., Tanaka, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 88(5), pp. 633-643, **2015**.
- [15] Fabritz, S., Hörner, S., Avrutina, O., Kolmar, H., *Organic and Biomolecular Chemistry* 11(14), pp. 2224-2236, **2013**.
- [16] Tanaka, K., Chujo, Y., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 86(11), pp. 1231-1239, **2013**.
- [17] Ro, H.W., Soles, C.L., *Materials Today* 14(1-2), pp. 20-33, **2011**.
- [18] Raftopoulos, K.N., Pielichowski, K., *Progress in Polymer Science* 52, pp. 136-187, **2016**.
- [19] Baney, R.H., Itoh, M., Sakakibara, A., Suzuki, T., *Chemical Reviews* 95(5), pp. 1409-1430, **1995**.
- [20] Liu, H., Kondo, S.-I., Takeda, N., Unno, M., *Journal of the American Chemical Society* 130(31), pp. 10074-10075, **2008**.
- [21] Agaskar, P.A., *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 20(4), pp. 483-493, **1990**.

- [22] Clark, J.C., Saengkerdsub, S., Eldridge, G.T., Campana, C., Barnes, C.E., *Journal of Organometallic Chemistry* 691(15), pp. 3213-3222, **2006**.
- [23] Xie, P., Zhang, R., *Polymers for Advanced Technologies* 8(11), pp. 649-656, **1997**.
- [24] Choi, S.-S., Lee, A.S., Lee, H.S., (...), Choi, D.H., Hwang, S.S., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 49(23), pp. 5012-5018, **2011**.
- [25] Soo Lee, A.S., Lee, J.H., Lee, J.-C., (...), Hwang, S.S., Koo, C.M., *Journal of Materials Chemistry A* 2(5), pp. 1277-1283, **2014**.
- [26] Zak, P., Dudziec, B., Dutkiewicz, M., (...), Marciniec, B., Nowicki, M., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 54(8), pp. 1044-1055, **2016**.
- [27] Zak, P., Majchrzak, M., Wilkowski, G., (...), Dutkiewicz, M., Marciniec, B., *RSC Advances* 6(12), pp. 10054-10063, **2016**.
- [28] Mihelčič, M., Francetič, V., Pori, P., (...), Kovač, J., Orel, B., *Applied Surface Science* 313, pp. 484-497, **2014**.
- [29] Bai, H., Zheng, Y., Yang, R., Zhang, A., Wang, N., *Polymer Composites* 38(4), pp. 691-698, **2017**.
- [30] Bai, H., Zheng, Y., Li, P., Zhang, A., *Chemical Research in Chinese Universities* 31(3), pp. 484-488, **2015**.
- [31] Gerritsen, G., Duchateau, R., Van Santen, R.A., Yap, G.P.A., *Organometallics* 22(1), pp. 100-110, **2003**.
- [32] Dobrzyńska-Mizera, M., Dutkiewicz, M., Sterzyński, T., Di Lorenzo, M.L., *European Polymer Journal* 85, pp. 62-71, **2016**.
- [33] Dobrzyńska-Mizera, M., Dutkiewicz, M., Sterzyński, T., Di Lorenzo, M.L., *Journal of Applied Polymer Science* 133(22), 43476, **2016**.
- [34] Laine, R.M., Sulaiman, S., Brick, C., (...), Rand, S.C., Li, Y., *Journal of the American Chemical Society* 132(11), pp. 3708-3722, **2010**.
- [35] Iacono, S.T., Budy, S.M., Mabry, J.M., Smith Jr., D.W., *Polymer* 48(16), pp. 4637-4645, **2007**.
- [36] Koizumi, R., Kimura, T., Nakabayashi, K., Mori, H., *Polymer (United Kingdom)* 110, pp. 260-272, **2017**.
- [37] Takeuchi, H., Konno, T., Mori, H., *Reactive and Functional Polymers* 115, pp. 43-52, **2017**.
- [38] Gunji, T., Kaburagi, H., Tsukada, S., Abe, Y., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 75(3), pp. 564-573, **2015**.
- [39] Marciniec, B., Dutkiewicz, M., Maciejewski, H., Kubicki, M., *Organometallics* 27(4), pp. 793-794, **2008**.

- [40] Szwarc-Rzepka, K., Ciesielczyk, F., Zawisza, M., (...), Maciejewski, H., Jesionowski, T., *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 48(2), pp. 619-630, **2012**.
- [41] Mehta, A., Tembe, G., Bialek, M., Parikh, P., Mehta, G., *Polymers for Advanced Technologies* 24(5), pp. 441-445, **2013**.
- [42] Kettwich, S.C., Pierson, S.N., Peloquin, A.J., Mabry, J.M., Iacono, S.T., *New Journal of Chemistry* 36(4), pp. 941-946, **2012**.
- [43] Araki, H., Naka K., *Polymer Journal* 44, pp. 340-346, **2012**.
- [44] Żak, P., Frąckowiak, D., Grzelak, M., (...), Kubicki, M., Marciniak, B., *Advanced Synthesis and Catalysis* 358(20), pp. 3265-3276, **2016**.
- [45] Liu, N., Li, L., Wang, L., Zheng, S., *Polymer (United Kingdom)* 109, pp. 254-265, **2017**.
- [46] Filho N. L. D., de Aquino H. A., Pires G., Caetano L.: *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17, pp. 533, **2006**.
- [47] Handke, M., Handke, B., Kowalewska, A., Jastrzebski, W., *Journal of Molecular Structure* 924-926(C), pp. 254-263, **2009**.
- [48] Feher, F.J., Terroba, R., Ziller, J.W., *Chemical Communications* (22), pp. 2309-2310, **1999**.
- [49] Feher, F.J., Phillips, S.H., Ziller, J.W., *Chemical Communications* (9), pp. 829-830, **1997**.
- [50] Feher, F.J., Soulivong, D., Nguyen, F., *Chemical Communications* (12), pp. 1279-1280, **1998**.
- [51] Liu, N., Zheng, S., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 54(18), pp. 2949-2961, **2016**.
- [52] Liu, N., Wei, K., Wang, L., Zheng, S., *Polymer Chemistry* 7(5), pp. 1158-1167, **2016**.
- [53] Huang, J., Jiang, P., Wen, Y., Deng, J., He, J., *RSC Advances* 6(73), pp. 69521-69529, **2016**.
- [54] Wei, K., Wang, L., Li, L., Zheng, S., *Polymer Chemistry* 6(2), pp. 256-269, **2015**.
- [55] Wang, L., Zhang, C., Zheng, S., *Journal of Materials Chemistry* 21(48), pp. 19344-19352, **2011**.
- [56] Wei, K., Wang, L., Zheng, S., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 51(19), pp. 4221-4232, **2013**.
- [57] Zhang, C., Liu, N., Li, L., Wang, L., Zheng, S., *Polymer Composites* 38(5), pp. 827-836, **2017**.
- [58] Akbari, A., Aarsalani, N., *Polymer - Plastics Technology and Engineering* 55(15), pp. 1586-1594, **2016**.
- [59] Kanamori, K., *Journal of Materials Research* 29(23), pp. 2773-2786, **2014**.
- [60] Loh, T.C., Ng, C.M., Kumar, R.N., Ismail, H., Ahmad, Z., *Journal of Applied Polymer Science* 134(37), 45285, **2017**.

- [61] Wang, D., Feng, S., Liu, H., *Chemistry - A European Journal* 22(40), pp. 14319-14327, **2016**.
- [62] Zhang, C., Babonneau, F., Bonhomme, C., (...), Hristov, H.A., Yee, A.F., *Journal of the American Chemical Society* 120(33), pp. 8380-8391, **1998**.
- [63] Naga, N., Oda, E., Toyota, A., Furukawa, H., *Macromolecular Chemistry and Physics* 208(21), pp. 2331-2338, **2007**.
- [64] Naga, N., Nagino, H., Furukawa, H., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 54(14), pp. 2229-2238, **2016**.
- [65] Guo, S., Okubo, T., Kuroda, K., Shimojima, A., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 79(2), pp. 262-269, **2016**.
- [66] Zhang, A., Gao, H., Li, W., (...), Zhou, X., Li, L., *Polymer (United Kingdom)* 101, pp. 388-394, **2016**.
- [67] Liu, C., Li, Z., Wang, Y., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 81(2), pp. 593-599, **2017**.
- [68] Wang, H., Han, S., Hu, Y., Qi, Z., Hu, C., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 517, pp. 84-95, **2017**.
- [69] Cheng, C.-C., Chang, F.-C., Dai, S.A., Lin, Y.-L., Lee, D.-J., *RSC Advances* 5(110), pp. 90466-90472, **2015**.
- [70] Guo, H., Meador, M.A.B., McCorkle, L., (...), Cakmak, M., Sprowl, G., *ACS Applied Materials and Interfaces* 3(2), pp. 546-552, **2011**.
- [71] Li, H., Zhang, J., Xu, R., Yu, D., *Journal of Applied Polymer Science* 102(4), pp. 3848-3856, **2006**.
- [72] Gunji, T., Shioda, T., Tsuchihira, K., (...), Kajiwara, T., Abe, Y., *Applied Organometallic Chemistry* 24(8), pp. 545-550, **2010**.
- [73] Pawlak, T., Kowalewska, A., Zgardzińska, B., Potrzebowski, M.J., *Journal of Physical Chemistry C* 119(47), pp. 26575-26587, **2015**.
- [74] Zhou, Y., Huang, F., Du, L., Liang, G., *Polymer Engineering and Science* 55(2), pp. 316-321, **2015**.
- [75] Hosegawa I., Nakane Y., Takayama T., *Applied Organometallic Chemistry* 13(4), pp. 273-277, **1999**.
- [76] Handke, M., Kowalewska, A., *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 79(4), pp. 749-757, **2011**.
- [77] Franczyk, A., Stefanowska, K., Dutkiewicz, M., Frąckowiak, D., Marciniec, B., *Dalton Transactions* 46(1), pp. 158-164, **2017**.
- [78] Walczak, M., Januszewski, R., Majchrzak, M., (...), Dudziec, B., Marciniec, B., *New Journal of Chemistry* 41(9), pp. 3290-3296, **2017**.

- [79] Rozga-Wijas, K., Michalski, A., *European Polymer Journal* 84, pp. 490-501, **2016**.
- [80] Maciejewski, H., Karasiewicz, J., Dutkiewicz, M., Marciniak, B., *Silicon* 7(2), pp. 201-209, **2015**.
- [81] Dutkiewicz, M., Szotyga, M., Maciejewski, H., Marciniak, B., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117(1), pp. 259-264, **2014**.
- [82] Barczewski, M., Dobrzyńska-Mizera, M., Dutkiewicz, M., Szotyga, M., *Polymer International* 65(9), pp. 1080-1088, **2016**.
- [83] Rzonkowska, M., Dudziec, B., Marciniak, B., *Dalton Transactions* 45(43), pp. 17187-17194, **2016**.
- [84] Zak, P., Majchrzak, M., Wilkowski, G., (...), Dutkiewicz, M., Marciniak, B., *RSC Advances* 6(12), pp. 10054-10063, **2016**.
- [85] Zak, P., Dudziec, B., Kubicki, M., Marciniak, B., *Chemistry - A European Journal* 20(30), pp. 9387-9393, **2014**.
- [86] Zak, P., Kubicki, M., Marciniak, B., (...), Pietraszuk, C., Frąckowiak, D., *Dalton Transactions* 43(21), pp. 7911-7916, **2014**.
- [87] Ferrer-Ugalde, A., Juárez-Pérez, E.J., Teixidor, F., Viñas, C., Núñez, R., *Chemistry - A European Journal* 19(50), pp. 17021-17030, **2013**.
- [88] Araki, H., Naka, K., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 50(20), pp. 4170-4181, **2012**.
- [89] Cheng, G., Vautravers, N.R., Morris, R.E., Cole-Hamilton, D.J., *Organic and Biomolecular Chemistry* 6(24), pp. 4662-4667, **2008**.
- [90] Morgan, J., Chen, T., Hayes, R., (...), Ulrich, T., Brook, M.A., *Polymer Chemistry* 8(18), pp. 2743-2746, **2017**.
- [91] Zhang, J., Chen, Y., Sewell, P., Brook, M.A., *Green Chemistry* 17(3), pp. 1811-1819, **2015**.
- [92] Grande, J.B., Ulrich, T., Dickie, T., Brook, M.A., *Polymer Chemistry* 5(23), pp. 6728-6739, **2014**.
- [93] Grande, J.B., Fawcett, A.S., McLaughlin, A.J., (...), Bender, T.P., Brook, M.A., *Polymer (United Kingdom)* 53(15), pp. 3135-3142, **2012**.
- [94] Kamino, B.A., Mills, B., Reali, C., (...), Brook, M.A., Bender, T.P., *Journal of Organic Chemistry* 77(4), pp. 1663-1674, **2012**.
- [95] Sodkhomkhum, R., Ervithayasuporn, V., *Polymer (United Kingdom)* 86, pp. 113-119, **2016**.
- [96] Forouharshad, M., Putti, M., Basso, A., Prato, M., Monticelli, O., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 3(11), pp. 2917-2924, **2015**.

- [97] Xu, J., Zhang, W., Jiang, Q., Mu, J., Jiang, Z., *Polymer (United Kingdom)* 62, pp. 77-85, **2015**.
- [98] Marciniak, B., Guliński J., Urbaniak W., Kornetka Z. W., *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press **1992**.
- [99] Marciniak, B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P., *Hydrosilylation - A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer **2009**.
- [100] Kuciński, K., Hreczycho, G., *Journal of Organometallic Chemistry* 846, pp. 321-325, **2017**.
- [101] Yiğit, B., Yiğit, M., Özdemir, İ., *Inorganica Chimica Acta* 467, pp. 75-79, **2017**.
- [102] Chibac, A.L., Simionescu, M., Sacarescu, G., Buruiana, E.C., Sacarescu, L., *European Polymer Journal* 95, pp. 82-92, **2017**.
- [103] Kaynak, B., Alpan, C., Kratzer, M., (...), Teichert, C., Kern, W., *Applied Surface Science* 416, pp. 824-833, **2017**.
- [104] Carroll, H.K., Parlane, F.G.L., Reich, N., Jelier, B.J., Montgomery, C.D., *Inorganica Chimica Acta* 465, pp. 78-83, **2017**.
- [105] Tondreau, A.M., Atienza, C.C.H., Weller, K.J., (...), Delis, J.G.P., Chirik, P.J., *Science* 335(6068), pp. 567-570, **2012**.
- [106] Malacea, R., Poli, R., Manoury, E., *Coordination Chemistry Reviews* 254(5-6), pp. 729-752, **2010**.
- [107] Troegel, D., Stohrer, J., *Coordination Chemistry Reviews* 255(13-14), pp. 1440-1459, **2011**.
- [108] Cheng, C., Hartwig, J.F., *Chemical Reviews* 115(17), pp. 8946-8975, **2015**.
- [109] Manna, K., Zhang, T., Greene, F.X., Lin, W., *Journal of the American Chemical Society* 137(7), pp. 2665-2673, **2015**.
- [110] Nakajima, Y., Shimada, S., *RSC Advances* 5(26), pp. 20603-20616, **2015**.
- [111] Greenhalgh, M.D., Jones, A.S., Thomas, S.P., *ChemCatChem* 7(2), pp. 190-222, **2015**.
- [112] [Marciniak, B., Kownacka, A., Kownacki, I., Hoffmann, M., Taylor, R., *Journal of Organometallic Chemistry* 791, pp. 58-65, **2015**.
- [113] Zaraneek, M., Marciniak, B., Pawluć, P., *Organic Chemistry Frontiers* 3(10), pp. 1337-1344, **2016**.
- [114] Januszewski, R., Kownacki, I., Maciejewski, H., Marciniak, B., Szymańska, A., *European Journal of Inorganic Chemistry* 2017(4), pp. 851-856, **2017**.
- [115] Januszewski, R., Kownacki, I., Maciejewski, H., Marciniak, B., *Journal of Organometallic Chemistry* 846, pp. 263-268, **2017**.
- [116] Szwarc-Rzepka, K., Marciniak, B., Jesionowski, T., *Adsorption* 19(2-4), pp. 483-494, **2013**.

- [117] Marciniec, B., Kownacka, A., Kownacki, I., Taylor, R., *Applied Catalysis A: General* 486, pp. 230-238, **2014**.
- [118] Hreczycho, G., Kuciński, K., Pawluć, P., Marciniec, B., *Organometallics* 32(17), pp. 5001-5004, **2013**.
- [119] Szubert, K., Marciniec, B., Dutkiewicz, M., Potrzebowski, M.J., Maciejewski, H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 391(1), pp. 150-157, **2014**.
- [120] Dutkiewicz, M., Maciejewski, H., Marciniec, B., *Synthesis* (12),T22708SS, pp. 2019-2024, **2009**.
- [121] Akbari, A., Aarsalani, N., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 26(3), pp. 536-544, **2016**.
- [122] Forouharshad, M., Putti, M., Basso, A., Prato, M., Monticelli, O., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 3(11), pp. 2917-2924, **2015**.
- [123] Li, S., Yan, H., Tang, C., Niu, S., Jia, Y., *Journal of Polymer Research* 23(11),238, **2016**.
- [124] Kaneshiro, T.L., Wang, X., Lu, Z.-R., *Molecular Pharmaceutics* 4(5), pp. 759-768, **2007**.
- [125] Tong, C., Tian, Z., Chen, C., (...), Modzelewski, T., Allcock, H.R., *Macromolecules* 49(4), pp. 1313-1320, **2016**.
- [126] Chimjarn, S., Kunthom, R., Chancharone, P., (...), Sangtrirutnugul, P., Ervithayasuporn, V., *Dalton Transactions* 44(3), pp. 916-919, **2014**.
- [127] Grubbs, R.H., Chang, S., *Tetrahedron* 54(18), pp. 4413-4450, **1998**.
- [128] Schwab, P., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., *Journal of the American Chemical Society* 118(1), pp. 100-108, **1996**.
- [129] Garber, S.B., Kingsbury, J.S., Gray, B.L., Hoveyda, A.H., *Journal of the American Chemical Society* 122(34), pp. 8168-8179, **2000**.
- [130] Grubbs, R.H., *Tetrahedron* 60(34), pp. 7117-7140, **2004**.
- [131] Connon, S.J., Blechert, S., *Angewandte Chemie - International Edition* 42(17), pp. 1900-1923, **2003**.
- [132] Chatterjee, A.K., Choi, T.-L., Sanders, D.P., Grubbs, R.H., *Journal of the American Chemical Society* 125(37), pp. 11360-11370, **2003**.
- [133] Nicolaou, K.C., Bulger, P.G., Sarlah, D., *Angewandte Chemie - International Edition* 44(29), pp. 4490-4527, **2005**.
- [134] Fustero, S., Simón-Fuentes, A., Barrio, P., Haufe, G., *Chemical Reviews* 115(2), pp. 871-930, **2015**.
- [135] Koh, M.J., Khan, R.K.M., Torker, S., (...), Mikus, M.S., Hoveyda, A.H., *Nature* 517(7533), pp. 181-186, **2015**.

- [136] Jimenez-Aleman, G.H., Seçinti, S., Boland, W., *Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences* 72(7-8), pp. 285-292, **2017**.
- [137] Eivgi, O., Sutar, R.L., Reany, O., Lemcoff, N.G., *Advanced Synthesis and Catalysis* 359(14), pp. 2352-2357, **2017**.
- [138] Sánchez-Roselló, M., Miró, J., Del Pozo, C., *Synthesis (Germany)* 49(13), pp. 2787-2802, **2017**.
- [139] Keraani, A., Nasser, G., Shahane, S., (...), Rabiller-Baudry, M., Fischmeister, C., *Comptes Rendus Chimie* 20(7), pp. 717-723, **2017**.
- [140] Lu, X., Fan, L., Phelps, C.B., Davie, C.P., Donahue, C.P., *Bioconjugate Chemistry* 28(6), pp. 1625-1629, **2017**.
- [141] Lee, J., Grandner, J.M., Engle, K.M., Houk, K.N., Grubbs, R.H., *Journal of the American Chemical Society* 138(22), pp. 7171-7177, **2016**.
- [142] Vougioukalakis, G.C., Grubbs, R.H., *Chemical Reviews* 110(3), pp. 1746-1787, **2010**.
- [143] Marciniak, B., *Applied Organometallic Chemistry* 14(10), pp. 527-538, **2000**.
- [144] Itami, Y., Marciniak, B., Kabicki, M., *Chemistry - A European Journal* 10(5), pp. 1239-1248, **2004**.
- [145] Marciniak, B., *Accounts of Chemical Research* 40(10), pp. 943-952, **2007**.
- [146] Marciniak, B., Kownacki, I., Kubicki, M., *Organometallics* 21(15), pp. 3263-3270, **2002**.
- [147] Marciniak, B., Kujawa, M., Pietraszuk, C., *Organometallics* 19(9), pp. 1677-1681, **2000**.
- [148] Pawluć, P., Prukala, W., Marciniak, B., *European Journal of Organic Chemistry* (2), pp. 219-229, **2010**.
- [149] Pawluć, P., Hreczycho, G., Szudkowska, J., Kubicki, M., Marciniak, B., *Organic Letters* 11(15), pp. 3390-3393, **2009**.
- [150] Marciniak, B., Walczuk-Guściora, E., Pietraszuk, C., *Catalysis Letters* 55(2), pp. 125-127, **1998**.
- [151] Marciniak, B., Guliński, J., *Journal of Organometallic Chemistry* 266(2), pp. c19-c21, **1984**.
- [152] Szudkowska-Frątczak, J., Marciniak, B., Hreczycho, G., Kubicki, M., Pawluć, P., *Organic Letters* 17(10), pp. 2366-2369, **2015**.
- [153] Szudkowska-Frątczak, J., Hreczycho, G., Pawluć, P., *Organic Chemistry Frontiers* 2(6), pp. 730-738, **2015**.
- [154] Tsukada, S., Wada, K., Miura, H., (...), Abe, R., Inoue, M., *Research on Chemical Intermediates* 41(12), pp. 9575-9586, **2015**.
- [155] Brook, M.A., Grande, J.B., Ganachaud, F., *Advances in Polymer Science* 235, pp. 161-183, **2011**.

- [156] Morgan, J., Chen, T., Hayes, R., (...), Ulrich, T., Brook, M.A., *Polymer Chemistry* 8(18), pp. 2743-2746, **2017**.
- [157] Zhang, J., Liang, S., Yu, L., (...), Adronov, A., Brook, M.A., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 54(15), pp. 2379-2385, **2016**.
- [158] Zhang, J., Chen, Y., Sewell, P., Brook, M.A., *Green Chemistry* 17(3), pp. 1811-1819, **2015**.
- [159] Grande, J.B., Ulrich, T., Dickie, T., Brook, M.A., *Polymer Chemistry* 5(23), pp. 6728-6739, **2014**.
- [160] Pan, D., Yi, E., Doan, P.H., (...), Goodson, T., Laine, R.M., *Journal of the Ceramic Society of Japan* 123(1441), pp. 756-763, **2015**.
- [161] Kamino, B.A., Grande, J.B., Brook, M.A., Bender, T.P., *Organic Letters* 13(1), pp. 154-157, **2011**.
- [162] Dervisevic, M., Dervisevic, E., Şenel, M., *Sensors and Actuators, B: Chemical* 254, pp. 93-101, **2018**.
- [163] Safaei-Ghomi, J., Tavazo, M., Mahdavinia, G.H., *Ultrasonics Sonochemistry* 40, pp. 230-237, **2018**.
- [164] Lee, C.-H., Soldatov, D.V., Tzeng, C.-H., Lai, L.-L., Lu, K.-L., *Scientific Reports* 7(1), 3649, **2017**.
- [165] Rosi, N.L., Mirkin, C.A., *Chemical Reviews* 105(4), pp. 1547-1562, **2005**.
- [166] Meldal, M., Tomøe, C.W., *Chemical Reviews* 108(8), pp. 2952-3015, **2008**.
- [167] Hoyle, C.E., Bowman, C.N., *Angewandte Chemie - International Edition* 49(9), pp. 1540-1573, **2010**.
- [168] Gao, C., Yan, D., *Progress in Polymer Science (Oxford)* 29(3), pp. 183-275, **2004**.
- [169] Novoselov, K.S., Fal'Ko, V.I., Colombo, L., (...), Schwab, M.G., Kim, K., *Nature* 490(7419), pp. 192-200, **2012**.
- [170] De Volder, M.F.L., Tawfick, S.H., Baughman, R.H., Hart, A.J., *Science* 339(6119), pp. 535-539, **2013**.
- [171] Xu, M., Liang, T., Shi, M., Chen, H., *Chemical Reviews* 113(5), pp. 3766-3798, **2013**.
- [172] Aida, T., Meijer, E.W., Stupp, S.I., *Science* 335(6070), pp. 813-817, **2012**.
- [173] Albanese, A., Tang, P.S., Chan, W.C.W., *Annual Review of Biomedical Engineering* 14, pp. 1-16, **2012**.
- [174] Georgakilas, V., Tiwari, J.N., Kemp, K.C., (...), Kim, K.S., Zboril, R., *Chemical Reviews* 116(9), pp. 5464-5519, **2016**.
- [175] Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A.M., (...), Khraisheh, M., Atieh, M.A., *Separation and Purification Technology* 157, pp. 141-161, **2016**.

- [176] Chen, W., Zhang, Q., *Journal of Materials Chemistry C* 5(6), pp. 1275-1302, **2017**.
- [177] Croissant, J.G., Fatieiev, Y., Khashab, N.M., *Advanced Materials* 29(9), 1604634, **2017**.
- [178] Zhang, W., Camino, G., Yang, R., *Progress in Polymer Science* 67, pp. 77-125, **2017**.
- [179] Ueda, K., Tanaka, K., Chujo, Y., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 90(2), pp. 205-209, **2017**.
- [180] Fan, X., Cao, M., Zhang, X., Li, Z., *Materials Science and Engineering C* 76, pp. 211-216, **2017**.
- [181] Wu, Y.-W., Ye, M.-F., Zhang, W.-C., Yang, R.-J., *Journal of Applied Polymer Science* 134(37), 45296, **2017**.
- [182] You, X., Ma, T., Su, Y., (...), Sun, G., Jiang, Z., *Journal of Membrane Science* 540, pp. 454-463, **2017**.
- [183] Carbonell, E., Bivona, L.A., Fusaro, L., Aprile, C., *Inorganic Chemistry* 56(11), pp. 6393-6403, **2017**.
- [184] Franz, A.K., Wilson, S.O., *Journal of Medicinal Chemistry* 56(2), pp. 388-405, **2013**.
- [185] Zhang, W., Müller, A.H.E., *Progress in Polymer Science* 38(8), pp. 1121-1162, **2013**.
- [186] Kunthom, R., Jaroentomeechai, T., Ervithayasuporn, V., *Polymer (United Kingdom)* 108, pp. 173-178, **2017**.
- [187] Białek, M., Pochwała, M., Franczyk, A., Czaja, K., Marciniec, B., *Polymer International* 66(6), pp. 960-967, **2017**.
- [188] Huang, H., Lin, H., Kershaw, S.V., (...), Choy, W.C.H., Rogach, A.L., *Journal of Physical Chemistry Letters* 7(21), pp. 4398-4404, **2016**.
- [189] Zhang, T., Wang, J., Zhou, M., (...), Chen, G., Li, Q., *Tetrahedron* 70(14), pp. 2478-2486, **2014**.
- [190] Wang, W., Sun, X., Huang, L., (...), Shen, L., Chen, J., *International Journal of Nanomedicine* 9(1), pp. 841-852, **2014**.
- [191] Kimoto, Y., Fujita, T., Furuta, N., Kitamura, A., Suzuki, H., *Journal of Spacecraft and Rockets* 53(6), pp. 1028-1034, **2016**.
- [192] John, Ł., Malik, M., Janeta, M., Szafert, S., *RSC Advances* 7(14), pp. 8394-8401, **2017**.
- [193] Dai, J., Zhang, T., Zhao, H., Fei, T., *Sensors and Actuators, B: Chemical* 242, pp. 1108-1114, **2017**.
- [194] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., (...), Rouquerol, J., Siemieniowska, T., *Pure and Applied Chemistry* 57(4), pp. 603-619, **1985**.
- [195] de Boer J. H.: „The Structure and Properties of Porous Materials”, Butterworth, Londyn **1958**.

- [196] Ren, Z., Sun, D., Li, H., (...), Zhang, J., Yan, S., *Chemistry - A European Journal* 18(13), pp. 4115-4123, **2012**.
- [197] S.-S. Choi, A.S. Lee, H.S. Lee, H.Y. Jeon, K.-Y. Baek, D.H. Choi, S.S. Hwang, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 49 (23) , pp. 5012-5018, **2011**.
- [198] Feher, F.J., Soulivong, D., Nguyen, F., Ziller, J.W., *Angewandte Chemie - International Edition* 37(19), pp. 2663-2666, **1998**.
- [199] Rozga-Wijas, K., Michalski, A., *European Polymer Journal* 84, pp. 490-501, **2016**.
- [200] Grell, K., *Olefin Metathesis, Theory and Practice*, Wiley **2014**.
- [201] Li, G., Wang, L., Ni, H., Pittman Jr., C.U., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* 11(3), pp. 123-154, **2001**.
- [202] Wheelwright, W., Cooney, R.P., Ray, S., Zujovic, Z., de Silva, K., *Ceramics International* 43(14), pp. 11495-11504, **2017**.
- [203] Buriak, J.M., *Chemical Reviews* 102(5), pp. 1271-1308, **2002**.
- [204] Saghatelian, A., Buriak, J., Lin, V.S.Y., Ghadiri, M.R., *Tetrahedron* 57(24), pp. 5131-5136, **2001**.
- [205] Buriak, J.M., *Chemistry of Materials* 26(1), pp. 763-772, **2014**.
- [206] Oprea, S., *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87(3), pp. 313-320, **2010**.
- [207] Kim, H., Miura, Y., MacOsco, C.W., *Chemistry of Materials* 22(11), pp. 3441-3450, **2010**.
- [208] Chattopadhyay, D.K., Webster, D.C., *Progress in Polymer Science (Oxford)* 32(3), pp. 352-418, **2007**.
- [209] Chattopadhyay, D.K., Webster, D.C., *Progress in Polymer Science (Oxford)* 34(10), pp. 1068-1133, **2009**.
- [210] Delebecq, E., Pascault, J.P., Boutevin, B., Ganachaud, F., *Chemical Reviews* 113(1), pp. 80-118, **2013**.
- [211] Chen, W., Liu, Y., Liu, Y., Wang, Q., *Journal of Applied Polymer Science* 134(48), 45552, **2017**.
- [212] Feng, Y., He, C., Wen, Y., (...), Xie, X., Mai, Y.-W., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 103, pp. 74-83, **2017**.
- [213] Zhou, L., Zhang, G., Li, J., (...), Qin, J., Feng, Y., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 129(3), pp. 1667-1678, **2017**.
- [214] Huang, G., Chen, S., Song, P., (...), Wu, C., Liang, H., *Applied Clay Science* 88-89, pp. 78-85, **2014**.
- [215] Gałka, P., Kowalonek, J., Kaczmarek, H., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(2), pp. 1387-1394, **2014**.

- [216] Wang, B., Zhou, K., Jiang, S., (...), Gui, Z., Hu, Y., *Materials Research Bulletin* 56, pp. 107-112, **2014**.
- [217] Gulrez, S.K.H., Ali Mohsin, M.E., Shaikh, H., (...), Qua, E.H.P., Al-Zahrani, S.M., *Polymer Composites* 35(5), pp. 900-914, **2014**.
- [218] Othman, M.H., Hasan, S., Wahab, M.S., *Applied Mechanics and Materials* 465-466, pp. 944-948, **2014**.
- [219] Kumar, S., Panda, A.K., Singh, R.K., *Resources, Conservation and Recycling* 55(11), pp. 893-910, **2011**.
- [220] Liu, P., Liu, W., Wang, W.-J., Li, B.-G., Zhu, S., *Macromolecular Reaction Engineering* 11(1), 1600012, **2017**.

7. Spis publikacji, patentów, zgłoszeń patentowych oraz wystąpień, których podstawą jest praca doktorska

Publikacje związane z pracą doktorską

Szołtyga, M., Dutkiewicz, M., Marciniak, B., Maciejewski, H., „*Synthesis of reactive siloxane-silsesquioxane resins* | [Synteza reaktywnych żywic siloksanowo-silseskwioksanowych]”, Polimery/Polymers 58(10), pp. 766-771, 2013

Szołtyga, M., Dutkiewicz, M., Marciniak, B., „*Polyurethane Composites Based on Silsesquioxane Derivatives of Different Structures*”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* – wysłane

Dutkiewicz, M., Szołtyga, M., Maciejewski, H., Marciniak, B., „*Thiirane functional spherosilicate as epoxy resin modifier: Synthesis and thermal stability*”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117(1), pp. 259-264, 2014

Patenty i zgłoszenia patentowe związane z pracą doktorską

Szołtyga M., Dutkiewicz M., Marciniak B., Maciejewski H., *Żywice siloksanowo-silseskwioksanowe oraz sposób ich otrzymywania*, PL222442 (B1) 2016-07-29

Szołtyga M., Dutkiewicz M., Marciniak B., Maciejewski H., *Żywice siloksanowo-silseskwioksanowe oraz sposób ich otrzymywania*, PL222441 (B1) 2016-07-29

Dutkiewicz M., Szołtyga M., Maciejewski H., Marciniak B., *Sposób modyfikacji żywic epoksydowych utwardzanych bezwodnikami kwasów karboksylowych*, PL222440 (B1) 2016-07-29

Szołtyga M., Dutkiewicz M., Marciniak B., Maciejewski H., *Sposób modyfikacji żywic epoksydowych utwardzanych bezwodnikami kwasów karboksylowych*, PL222439 (B1) 2016-07-29

Niemczyk A., Dziubek K., Czaja K., Sacher-Majewska B., Szołtyga M., Marciniak B.; *Kompozyty na osnowie poliolefin*; Zgł. Pat P.422798 2017-09-09,

Niemczyk A., Dziubek K., Czaja K., Sacher-Majewska B., Szołtyga M., Marciniak B.; *Sposób wytwarzania kompozytów na osnowie poliolefin*; Zgł. Pat. nr P 422797 2017-09-09

Wystąpienia konferencyjne

Szołtyga M., „*Synteza nowych funkcjonalizowanych polisiloksanów i oktasilseskwioksanów za pomocą reakcji substytucji nukleofilowej*”, **7 Kongres Technologii Chemicznej**, 8-12.07.2012, Kraków,

Szołtyga M., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B., „*Żywice siloksanowo-silseskwioksanowe jako komponenty materiałów hybrydowych – synteza, charakterystyka, zastosowanie*”, **Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce 2015**, Poznań 23.11.2015,

Szołtyga M., Niemczyk A., Czaja K., Dutkiewicz M., Marciniec B., „*HDPE and PP/siloxane-silsesquioxane resin composites – synthesis and characterization*”, **POLYMAT 2016**, 27-28.06.2016 Zabrze,

Dutkiewicz M., Dziubek K., Szołtyga M., Niemczyk A., Czaja K., Marciniec B., „*Functionalized Siloxane-silsesquioxane Resins as Fillers for Polyolefin Based Composites*”, **2017**

International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, 11-14 sierpnia 2017, Ji'nan, Chiny

8. Wykaz stosowanych skrótów

[Pt] – katalizator Karstedta

½-SiHQ - żywica siloksanowo-silseskwioksanowa z mieszanymi mostkami metylowodorosiloksanowymi oraz dimetylosiloksanowymi,

DA - 4,4'-diaminodifenylometan

E6 – żywica epoksydowa Epidian 6

HDI - 1,6-heksametylenodiizocyjanian

HDO - 1,6-heksanodiol

HDPE – polietylen dużej gęstości

MA – bezwodnik maleinowy

MeCN - acetonitryl

MeOH - metanol

PMA - polimetakrylany

PMMA – polimetakrylan metylu

PP - polipropylen

PU – poliuretany

SF – oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan

SF-E - oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksan

SF-OH - oktakis[(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioksan

SiHQ – ogólne określenie żywic siloksanowo-silseskwioksanowych (SiHQ-2, 4, 8, ½-SiHQ oraz SiViQ)

SiHQ-2 – żywica siloksanowo-silseskwioksanowa z najkrótszą liczbą mostków metylowodorosiloksanowych,

SiHQ-4 - żywica siloksanowo-silseskwioksanowa ze średnią liczbą mostków metylowodorosiloksanowych,

SiHQ-8 - żywica siloksanowo-silseskwioksanowa z najdłuższą liczbą mostków metylowodorosiloksanowych,

SiHQ-4-E – żywica SiHQ-4 funkcjonalizowana eterem allilowo-glicydylowym

SiHQ-4-O – żywica SiHQ-4 funkcjonalizowana 1-oktenem

SiHQ-4-OD – żywica SiHQ-4 funkcjonalizowana 1-oktadecenem

SiHQ-2-OH – żywica SiHQ-2 funkcjonalizowana alkoholem allilowym

SiHQ-4-OH – żywica SiHQ-4 funkcjonalizowana alkoholem allilowym
SiHQ-8-OH – żywica SiHQ-8 funkcjonalizowana alkoholem allilowym
SiHT = SiHT-3 – żywica silseskwioxanowa o nieuporządkowanej strukturze
SiHT-AMC – żywica SiHT-3 funkcjonalizowana metakrylanem allilu
SiHT-APD – żywica SiHT-3 funkcjonalizowana 3-alliloksy-1,2-propanediolem
SiHT-E = SiHT-Glic – żywica SiHT funkcjonalizowana eterem allilowo-glicydylowym
SiHT-Eug – żywica SiHT-3 funkcjonalizowana 4-allilo-2-metoksyfenolem
SiHT-EVCH – żywica SiHT-3 funkcjonalizowana 1,2-epoksy-4-winylocykloheksanem
SiHT-OH = SiHT-AllylOH – żywica SiHT funkcjonalizowana alkoholem allilowym
SiHT-Okten – żywica SiHT-3 funkcjonalizowana 1-oktenem
SiHT-PEG – żywica SiHT-3 funkcjonalizowana polieterem allilowym
SiViQ – żywica siloksanowo-silseskwioxanowa z mostkami metylowinylosiloksanowymi
ViDS – tetrametylodiwinylodisiloksan
ViSF – oktakis(dimetylowinylosiloksy)oktasilseskwioxan
Z1 – trietylenotetraamina



NARODOWE CENTRUM NAUKI



Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju



Program Badań Stosowanych

Badania wykonano w ramach realizacji projektu badawczo-rozwojowego Nr PBS3/A1/16/2015
 „Zaawansowane technologie syntezy funkcjonalizowanych silseskwioxanów do zastosowań w
 materiałach specjalnych” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w
 ramach Programu Badań Stosowanych.

oraz

projektu badawczego Nr UMO-2012/07/B/ST5/03042 „Silseskwioxany w polimeryzacji i
 kopolimeryzacji olefin jako komonomery i składniki metaloorganicznych układów katalitycznych”
 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki