

Paweł Wolak*

BADANIA NAD POLIKONDENSACJĄ 3-MERKAPTOPROPYLOTRIETOKSYLANU Z TETRAETOKSYLANEM

1. Wstęp

Ciągły rozwój różnego rodzaju technik jonitowych wywołuje niejednokrotnie konieczność prowadzenia przemysłowych procesów technologicznych z udziałem jonitów w podwyższonej temperaturze. Taki sposób postępowania może wynikać z przesłanek zarówno technologicznych, jak i ekonomicznych. Jedną z nich może być podgrzanie cieczy podawanej do kolumny w poprzednich procesach lub operacjach technologicznych.

Szczególne znaczenie stabilność termiczna jonitów nabiera w przypadku zastosowania ich jako katalizatorów. Opracowano wiele syntez różnego rodzaju produktów chemicznych z użyciem jonitów. Wśród nich wymienić można tak ważne produkty przemysłu chemicznego, jak: dian, nonylofenol, etery (dodatki do paliw silnikowych) czy biodiesel [Sherington, Hodge 1988; Dorfner 1991]. Do zalet wykorzystania wymienniczy jonowych jako katalizatorów zaliczyć można: eliminację korozji aparatury, łatwość oddzielenia od mieszaniny poreakcyjnej, zmniejszenie ilości ścieków, możliwość pełnej automatyzacji procesu itp. [Bogoczek 1978a].

Stosowanie wymienniczy jonowych jako katalizatorów ma również pewne ograniczenia. Podstawową ich cechą, którą należy uwzględnić przy projektowaniu procesów technologicznych, jest ich wytrzymałość termiczna. Dla większości jonitów maksymalne temperatury użytkowania są stosunkowo niskie. Zależą z jednej strony od cech samego jonitu (m.in. struktury, mocy jako elektrolitu, formy jonowej), a z drugiej od charakteru środowiska reakcyjnego [Bogoczek 1978b; Dorfner 1991].

Wykorzystanie w warunkach podwyższonej temperatury znanych, sprawdzonych w praktyce przemysłowej, organicznych wymienniczy jonowych o dużej aktywności może być znacznie utrudnione. Ulegają one wówczas mniej lub bardziej posuniętym procesom destrukcji, co znacznie ogranicza ich przydatność technologiczną [Tulupov 1984; Dorfner 1991].

*Katedra Technologii Chemicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, 53-345 Wrocław, ul. Komandorska 118/120.

Wzrost zapotrzebowania na stabilne termicznie jonity, charakteryzujące się ponadto dużą zdolnością jonowymienną, spowodował rozwój prac nad syntezą tego typu materiałów. Znane właściwości wielkocząsteczkowych polimerów krzemoorganicznych zwróciły uwagę na możliwość ich wykorzystania w syntezie materiałów jonowymiennych [Ergozin, Menligaziev 1986].

W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano wiele produktów, które pod względem stabilności termicznej znacznie przewyższają znane syntetyczne jonity organiczne [Ergozin, Menligaziev 1986; Bogoczek 1985]. Dzięki specyficznym właściwościom mogą one znaleźć szerokie zastosowanie w wielu procesach technologicznych. Łączą bowiem w sobie chemiczną reaktywność organicznych grup funkcyjnych z atrakcyjnymi cechami nieorganicznej struktury polimerów siloksanowych (stabilność struktury, duża powierzchnia właściwa, uporządkowana wielkość porów o małym rozrzucie ich wielkości itp.) [Yang L.M. i in. 2005].

Gwałtowny rozwój prac nad syntezą tego typu materiałów jonowymiennych nastąpił stosunkowo późno, bo w latach 90. XX wieku. Było to skutkiem, z jednej strony, opracowania i wdrożenia na skalę przemysłową wydajnych i stosunkowo tanich metod otrzymywania trialkoksylanów (w tym 3-merkaptopropylotrietoksylosilanu). Są one coraz powszechniej wykorzystywane jako środki wiążące w chemii i przetwórstwie polimerów oraz do modyfikacji powierzchni nieorganicznych wypełniaczy i nośników [Marciniec, Guliński 1995]. Z drugiej strony impulsem do badań było opracowanie teoretyczne i praktyczne techniki hydrolitycznej polikondensacji alkoksylosilanów metodą zol-żel [Wilkes i in. 1990].

Wiele prac poświęcono syntezie i zastosowaniu produktów zawierających merkaptopropylowe grupy funkcyjne. Zdaniem ich autorów mogą one znaleźć szerokie zastosowanie w praktyce jako:

- sorbenty jonów metali ciężkich (Hg, Cd, Pb, Zn, Ni, Cr) z roztworów technologicznych i ścieków [Lee i in. 2001; Lim i in. 1998; Liu i in. 2000; Tavlarides, Deorkar 1997; 2000; Yang Q. i in. 2005],
- sorbenty protein [Mansur i in. 2004],
- katalizatory (po utlenieniu grupy sulfhydrylowej do sulfonowej) charakteryzujące się wyższą termostabilnością, wydajnością i selektywnością w odniesieniu do jonitów opartych na styrenowo-diwinylbenzenowym szkielecie makrocząsteczki [Bossaert i in. 1999; Das i in. 2001; Mbaraka i in. 2003; Van Rhijn i in. 1998; Yang Q. i in. 2005],
- sorbenty związków siarki z rozpuszczalników i paliw (forma srebrza pochodnej sulfonowej) [Yang L.M. i in. 2005].

Jednakże z dokonanego przeglądu literaturowego wynika, że ta grupa jonitów nie została dotychczas dostatecznie poznana. Prezentowane prace z tego zakresu koncentrują się głównie na badaniu struktury przestrzennej otrzymywanych produktów. Mniejszą uwagę poświęcają ich właściwości ważnym z punktu widzenia technologicznego (w tym stabilności chemicznej i termicznej). Istnieją ciągle duże możliwości zarówno w syntezie, jak i w badaniu właściwości oraz poszukiwaniu zastosowań sulfhydrylowych krzemoorganicznych wymieniaczy jonowych.

2. Cel i zakres pracy

Polisiloksany zawierające sulhydrylowe grupy funkcyjne mogą być otrzymywane różnymi metodami, takimi jak:

1. Modyfikacja powierzchni krzemionki za pomocą merkaptopropylotrietoksylanów [Bossaert i in. 1999; Das i in. 2001; 2004; Liu i in. 2000; Mbaraka i in. 2003; Melero i in. 2002; Tavlarides, Deorkar 1997; Van Rhijn i in. 1998; Yang L.M. i in. 2005].

2. Modyfikacja chemiczna poli(3-chloropropylsiloksanu) [Bogoczek, Wolak 1992].

3. Polikondensacja merkaptopropylotrietoksylanów z tetraalkoksylanem w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych [Bogoczek, Wolak 1985; Ergozin, Menligaziev 1986] oraz metodą zol-żel [Ganesan, Walcarius 2004; Lee i in. 2001; Lim i in. 1998; Mansur i in. 2004; Margolese i in. 2000; Tavlarides, Deorkar 2000; Yang J.J. i in. 1996; Yang Q. i in. 2005].

Pierwszy ze sposobów był jak dotychczas najczęściej wykorzystywany. Jego zaletą jest możliwość zastosowania krzemionki o ściśle zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych oraz równomierne rozmieszczenie grup funkcyjnych na jej powierzchni, co istotnie wpływa na procesy sorpcji. Niemniej jednak metoda ta ma wiele wad. Do najistotniejszych zaliczyć można:

- stosunkowo małą zawartość grup funkcyjnych limitowaną liczbą wolnych grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki,
- długi czas procesu,
- konieczność prowadzenia procesu w autoklawie lub rozpuszczalnikach organicznych,
- niekorzystny wpływ nieprzereagowanych grup hydroksylowych na procesy sorpcji jonów metali ciężkich [Lee i in. 2001].

W szeregu przemian chemicznych polegających na reakcji poli(3-chloropropylsiloksanu) z tiomocznikiem z późniejszą hydrolizą soli izotiurowniowej otrzymano produkt zawierający grupy -SH. Niemniej jednak otrzymany kationit zawierał jeszcze znaczną ilość nieprzereagowanego chloru. Stopień przemiany w optymalnych warunkach nie przekraczał 60% [Bogoczek, Wolak 1992].

Kationit polisiloksanowy o mieszanych grupach funkcyjnych (sulhydrylowych i sulfonowych) otrzymano, wykorzystując jako monomer 3-chloropropylotrietoksylan. W pierwszym etapie przeprowadzono jego chemiczną modyfikację do pochodnej sulhydrylowej. Otrzymany produkt bez wyodrębniania z mieszaniny reakcyjnej poddano kondensacji. Uzyskany produkt nie zawierał chloru. Wydajność procesu w przeliczeniu na użyty 3-chloropropylotrietoksylan wynosiła 70% [Bogoczek, Wolak 1994].

Opracowanie wydajnej i taniej metody otrzymywania 3-merkaptopropylotrietoksylanu oraz wprowadzenie jej do praktyki przemysłowej pozwoliło na wykorzystanie go w syntezie jonitów.

Celem pracy było uzyskanie optymalnych parametrów reakcji polikondensacji 3-merkaptopropylotrietoksylanu z tetraetoksylanem, w trakcie której otrzymuje się produkty o właściwościach pozwalających na zastosowanie ich jako stabilnych termicznie kationitów sulfhydrylowych, a także w perspektywie półproduktów do otrzymywania kationitów sulfonowych oraz produktów o mieszanych grupach funkcyjnych. Zmiana (w szerokim zakresie) warunków hydrolitycznej polikondensacji miała na celu uzyskiwanie produktów o powtarzalnej zawartości grup funkcyjnych oraz nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych i roztworach mocnych zasad. Zmiana stosunku molowego monomerów w założeniu miała doprowadzić do otrzymania produktów o różnej zawartości grup funkcyjnych, a co za tym idzie – o różnym potencjalnym zastosowaniu.

3. Część doświadczalna

3.1. Charakterystyka surowców

We wstępnych pracach badawczych wykorzystano 3-merkaptopropylotrietoksylan i tetraetoksylan o czystości technicznej produkcji Zakładu Fizycznej Chemii Nieorganicznej UAM w Poznaniu. W dalszych pracach stosowano silany firmy Fluka o czystości cz. i cz.d.a.. Zamiennie w syntezach używano również pochodnych metoksylowych silanów. W dalszych pracach przewiduje się zastosowanie produktów technicznych stosowanych jako promotory adhezji.

Ponadto zarówno w syntezie polimerów, jak i do celów analitycznych stosowano wiele rozpuszczalników i odczynników chemicznych produkowanych przez POCh Gliwice.

3.2. Sposób przeprowadzenia reakcji

Stosowano kilka wariantów hydrolitycznej polikondensacji 3-merkaptopropylotrietoksylanu (MPTES) z tetraetoksylanem (TES), wzorując się na syntezach polimerów alkilo- i arylosiloksanowych:

- wkraplanie mieszaniny silanów do wody,
- wkraplanie wody do roztworu silanów w toluenie,
- wkraplanie wody do roztworu silanów w mieszaninie toluen-dioksan (1:1),
- wstępną hydrolizę grup alkoksylowych w mieszaninie silanów z późniejszym żelowaniem w środowisku alkalicznym (metoda zol-żel).

W trakcie badań próbom kondensacji poddano mieszaniny 3-merkaptopropylotrietoksylanu z tetraetoksylanem, stosując przy tym stosunek molowy reagentów od 1:1 do 1:5. Do badań używano od 0,1 do 1 mola pochodnych surfhydrylowych.

Otrzymywane w reakcjach hydrolitycznej polikondensacji polimery rozdrabnia- no i zalewano 1M roztworem HCl. Po 24 godzinach przemywano wodą aż do momentu uzyskania nieobecności chlorków w wycieku, po czym suszono do stałej masy w temperaturze 80°C w suszarce próżniowej.

3.3. Określenie właściwości otrzymanych produktów

Jako że przeprowadzone badania miały charakter wstępny, nie określano szczegółowo właściwości uzyskiwanych produktów. Ograniczono się do analizy zawartości siarki oraz przeprowadzenia analizy termicznej wybranych próbek. Badano też rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Przeprowadzono również wstępne badania nad stabilnością chemiczną otrzymanych produktów.

Analizę zawartości siarki wykonało Laboratorium Chemicznej Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej. Analiza termiczna wykonana została w Zespole Badawczym ZB-17 Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Prowadzono ją przy użyciu aparatu Paulika-Erdey a Derivatograph typ 3427 produkcji węgierskiej (Mom, Budapeszt). Rozkład termiczny wszystkich prób prowadzono w takich samych następujących warunkach:

- atmosfera – powietrze,
- szybkość ogrzewania – 10/min,
- zakres temperatur – 20-1000°C,
- czułość: DTA – 1/10, DTG – 1/5.

4. Wyniki badań i ich omówienie

W celu uzyskania produktów o właściwościach pozwalających na zastosowanie ich jako wymienniczy jonowych stosowano różne warianty hydrolitycznej polikondensacji, wzorując się na syntezie polimerów alkilosiloksanowych. Wykorzystano przy tym własne doświadczenia związane z syntezą tego typu polimerów.

Stwierdzono, że prowadzenie procesu hydrolitycznej polikondensacji w wodzie (przez wkraplanie zarówno mieszaniny silanów do wody, jak i wody do mieszaniny silanów) prowadzi do otrzymania produktów ciekłych o dużej lepkości. Właściwości tych produktów wynikają prawdopodobnie z tworzenia polimerów drabinowych [Rościszewski i in. 2006]. Próby uzupełniającej kondensacji z zastosowaniem fluoru sodowego jako katalizatora (metoda stosowana w syntezie wysokocząsteczkowej żywicy polifenylosiloksanowej [Bogoczek, Wolak 1991]) nie doprowadziły również do otrzymania produktów usieciowanych, stałych oraz nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych.

W podobny sposób przebiegały syntezy prowadzone z użyciem toluenu jako rozpuszczalnika mieszaniny silanów. Przez odparowanie rozpuszczalnika i wody otrzymano produkty o właściwościach przedstawionych powyżej. Również w tym przypadku próby uzupełniającej kondensacji nie przyniosły zadowalających rezultatów.

Najlepsze rezultaty osiągnięto, prowadząc proces kondensacji metodą zol-żel. Metoda ta bazuje zasadniczo na dwóch procesach [Wilkes i in. 1990; Kickelbik 2007]:

- hydrolizie grup alkoksylowych do hydroksylowych, przeprowadzanej najczęściej za pomocą roztworów mocnych kwasów (solnego, azotowego),
- kondensacji grup hydroksylowych do siloksanowych.

Jej zastosowanie pozwala na wyeliminowanie w trakcie syntezy toksycznych rozpuszczalników organicznych. Ponadto może być ona prowadzona w temperaturze pokojowej lub nieznacznie podwyższonej. Właściwości otrzymanywanych produktów (struktura polimeru, powierzchnia właściwa, rodzaj i wielkość porów, dystrybucja grup funkcyjnych itp.) mogą być zmieniane w szerokich granicach [De Witte i in. 1996; Gnado i in. 1996; Hook 1996; Mendez-Vivar, Mendoza-Bandala 2000; Tillotson i in. 2004].

Metoda zol-żel może być prowadzona dwoma sposobami. W pierwszym z nich (jednostopniowym) mieszanina silanów poddawana jest hydrolizie, a następnie żelowaniu przez dodatek odpowiednich katalizatorów [Ganesan, Walcarius 2004; Jarzębski, Pająk 1996; Lim i in. 1998; Mansur i in. 2004; Yang J.J. i in. 1996; Yang Q. i in. 2005].

W drugim wariacie monomery są hydrolizowane i poddawane wstępnej kondensacji.

W następnym etapie uzyskane prepolimery są ze sobą mieszane, po czym prowadzi się proces dalszej kondensacji do uzyskania struktury usieciowanej [Lee i in. 2001; Margolese i in. 2000; Mendez-Vivar, Mendoza-Bandala 2000; Tavlarides, Deorkar 2000]. Ten wariant syntezy ma za zadanie utworzenie struktury makroporowatej, co może mieć znaczenie w zastosowaniu ich jako katalizatorów.

W przeprowadzonych syntezach zastosowano oba warianty metody zol-żel. W wyniku badań stwierdzono, że metoda jednostopniowa daje lepszą powtarzalność wyników, jeżeli chodzi o zawartość siarki w otrzymanywanych produktach. Dlatego też stosowano ją w dalszych pracach.

W etapie żelowania można wykorzystać różne katalizatory:

- kwasy nieorganiczne [De Witte i in. 1996; Hook 1996; Prabakar, Assink 1997; Yang J.J. i in. 1996],
- związki cynoorganiczne [Yang J.J. i in. 1996; 1997],
- aminy alifatyczne i aromatyczne [Ganesan, Walcarius 2004; Jarzębski, Pająk 1996; Lee i in. 2001; Tavlarides, Deorkar 2000; Yoda i in. 1996],
- fluorki litowców [Jarzębski, Pająk 1996; Jones 2001],
- wodorotlenki litowców [Tillotson i in. 2004; Suda i in. 1996].

Zastosowanie katalizatorów kwasowych (HCl, HNO₃) przedłużało znacznie czas żelowania (do kilkudziesięciu godzin). Ponadto otrzymanywane polimery były rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Z kolei zastosowanie amin (etylo- i etanoloaminy) oraz fluorków litowców drastycznie skracało czas żelowania (do kilku minut). W rezultacie uzyskiwano małą powtarzalność zawartości siarki w używanych produktach.

Najlepsze rezultaty uzyskano, stosując NaOH jako katalizator procesu żelowania. Tym samym potwierdziły się doniesienia [Suda i in. 1996], że zasada sodowa pełni w pewnym stopniu funkcję inhibitora kondensacji oraz czynnika ułatwiającego sieciowanie. W rezultacie przeprowadzonych badań zaproponowano następującą metodę kondensacji 3-merkaptopropylotrietoksylanu z tetraetoksysilanem. Do

mieszaniny silanów dodawano 0,3-molowy roztwór HCl (tak, aby ilość dozowanej w ten sposób wody odpowiadała liczbie grup alkoksylowych). Działanie kwasu prowadziło do wstępnej hydrolizy grup alkoksylowych do grup silanolowych. Ten wstępny etap trwał godzinę. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkraplano 1 M roztwór NaOH. Stwierdzono, że proces kondensacji rozpoczyna się przy pH = 8,5-9,0 utworzeniem półprzezroczystego żelu, którego dojrzewanie kończy się po upływie ok. 0,5 godz. wydzieleniem cieczy międzycząsteczkowej. Otrzymywane produkty rozdrabniano, po czym umieszczano je na 1 dobę w 1M roztworze HCl. Po tym czasie przemywano je wodą do momentu uzyskania nieobecności chlorków w wycieku i suszono do stałej masy w temp. 80°C w suszarce próżniowej.

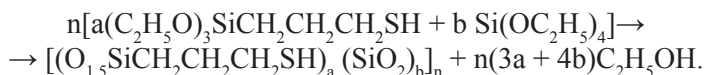
Uzyskane w ten sposób polimery nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Wykazują przy tym znaczną odporność chemiczną. W temperaturze pokojowej odporne są na działanie stężonych kwasów: siarkowego i solnego oraz dość stężonych roztworów wodorotlenku sodowego (5 M). W wyniku oddziaływania mocnych czynników utleniających (stężony kwas azotowy, stężone roztwory nadtlenku wodoru) następuje destrukcja produktów, której ulegają zarówno grupy funkcyjne, jak i wiązania siloksanowe. Destrukcja matrycy następuje również pod wpływem stężonych roztworów mocnych zasad w podwyższonej temperaturze.

Właściwości uzyskanych produktów pozwalają w zasadzie na ich zastosowanie jako kationitów sulfhydrylowych i do dalszej modyfikacji chemicznej. Niemniej jednak wydajności reakcji polikondensacji prowadzonych w wyżej wymienionych warunkach przekraczały założenia teoretyczne. Prawdopodobną przyczyną takiego stanu rzeczy była niepełna kondensacja grup silanolowych. Przypuszczenie to zostało potwierdzone w trakcie analizy termicznej otrzymanych polimerów.

Z interpretacji uzyskanych danych wynika, że do temperatury ok. 200°C następuje dodatkowa kondensacja grup silanolowych. W dodatkowych badaniach stwierdzono ponadto, że zawartość siarki wzrasta bez naruszenia grup sulfhydrylowych. Powyżej tej temperatury rozpoczyna się proces destrukcji termicznej. W pierwszym etapie następuje utlenianie grup funkcyjnych. Stwierdzono, że produkty ogrzewane w temperaturze 200°C w ciągu 24 godz. zawierają grupy tiolowe (ok. 65%) i grupy sulfonowe (ok. 25%). Pozostała ilość siarki wchodzi prawdopodobnie w skład połączeń disiarczkowych. Przy dalszym ogrzewaniu następuje destrukcja matrycy, której produktem końcowym jest ditlenek krzemu.

Przeprowadzone badania trwałości termicznej pozwoliły na wyznaczenie parametrów uzupełniającej polikondensacji. W tym celu produkty poddano 48-godzinnemu ogrzewaniu w temperaturze 150°C. Stwierdzono, że w tych warunkach utlenianie grup tiolowych praktycznie nie następuje.

Reakcję otrzymywania omawianych produktów można w uproszczeniu przedstawić poniższym równaniem:



Wyniki badań zawartości siarki w otrzymywanych produktach przedstawiono poniżej:

a / b		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
S, %	analiza elementarna	16,02-16,22	12,37-12,42	10,40-10,58	8,52-8,69	7,08-7,14
	wyliczono	17.11	12.95	10.42	8.72	7.49

Przedstawione wyniki zawartości siarki w otrzymanych polimerach są wartościami skrajnymi, uzyskanymi w wielokrotnie prowadzonych syntezach. Okazało się, że praktycznie cała siarka występuje w postaci grup sulfhydrylowych. Jak widać, powtarzalność wyników w zaproponowanej metodzie polikondensacji jest bardzo dobra i zgodna z założeniami. Stwierdzono przy tym, że podobne rezultaty uzyskuje się, wykorzystując w procesach polikondensacji pochodne metoksyłowe silanów i mieszaniny metoksyłowo-etoksyłowe (3-merkaptopropylotrimetoksylosilan z tetraetoksylosilanem i odwrotnie).

Przeprowadzono również wstępne badania nad wykorzystanych polimerów w syntezie kationitów sulfonowych. Kontaktując je z rozcieńczonymi roztworami nadtlenu wodoru, uzyskano produkty o sulfonowych lub mieszanych grupach funkcyjnych.

5. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań udało się opracować metodę hydrolitycznej polikondensacji mieszaniny 3-merkaptopropylotrietoksylosilanu z tetraetoksylosilanem. Uzyskane dzięki niej produkty charakteryzują się właściwościami pozwalającymi na ich zastosowaniem jako kationitów sulfhydrylowych oraz jako półproduktów do otrzymywania kationitów sulfonowych. Wszystkie uzyskane produkty charakteryzują się podwyższoną stabilnością termiczną w porównaniu z klasycznymi kationitami organicznymi.

Literatura

- Bogoczek R., Surowiec J.: *Obecny stan rozwoju wymienniczy jonowych*, Przem. Chem. 1978b nr 57, s. 51-56.
- Bogoczek R., Surowiec J.: *Procesy jonitowe w technologii chemicznej*, Przem. Chem. 1978a nr 57, s. 217-221.
- Bogoczek R., Wolak P.: *Badania nad syntezą i modyfikacją chemiczną poli(3-chloropropylsiloksanu)*, Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu nr 626, Technologia, AE, Wrocław 1992, s. 93-108.
- Bogoczek R., Wolak P.: *Krzemoorganiczne wymiennicze jonowe*, Przem. Chem. 1985 nr 64, s. 518-521.
- Bogoczek R., Wolak P.: *Synteza i badanie właściwości sulfonowego kationitu polifenylosiloksanowego*, Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu nr 605, Technologia, AE, Wrocław 1991, s. 45-58.

- Bogoczek R., Wolak P.: *Sulfhydrylowy krzemoorganiczny kationit o podwyższonej aktywności i stabilności termicznej*, Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu nr 675, Technologia, AE, Wrocław 1994, s. 45-52.
- Bossaert W.B., De Vos D. E., Van Rhijn W.M., Bullen J., Grobet P.J., Jacobs P.A.: *Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides*, J. Catal. 1999 nr 182, s. 156-164.
- Das D., Lee J., Cheng S.: *Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups*, J.Catal. 2004 nr 223, s. 152-160.
- Das D., Lee J., Cheng S.: *Sulfonic acid functionalized mesoporous MCM-41 silica as a convenient catalyst for Bisphenol-A synthesis*, Chem. Commun. 2001, s. 2178-2179.
- De Witte B.M., Commers D., Uytterhoeven J.B.: *Distribution of organic groups in silica gels prepared from organo-alkoxysilanes*, J. Non-Cryst. Solids 1996 nr 202, s. 35-41.
- Dorfner K. (red.): *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter, Berlin-Nowy Jork 1991.
- Ergozin E.E., Menligaziev E.Z.: *Polifunkcionalnyje ionoobmenniki*, Izd. Nauka Kz. SSR, Ałma-Ata 1986.
- Ganesan V., Walcarius A.: *Surfactant templated sulfonic acid functionalized silica microspheres as new efficient ion exchangers and electrode modifiers*, „Langmuir” 2004 nr 20, s. 3632-3640.
- Gnado J., Dhamelincourt P., Pelegrin C., Traisnel M., Le maguer Mayot A.: *Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation processes*, J. Non-Cryst. Solids 1996, s. 208, s. 247-258.
- Hook R.J.: *$A^{29}\text{Si}$ NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes*, J. Non-Cryst. Solids 1996 nr 195, s. 1-15.
- Jarzębski A.B., Pająk L.: *Structure of aerogels obtained from a single-step base catalyzed process boosted by fluorine anions*, J. Non-Cryst. Solids 1996 nr 204, s. 172-177.
- Jones S.M.: *Amine catalyzed condensation of tetraethylorthosilicate*, J. Non-Cryst. Solids 2001 nr 291, s. 206-210.
- Kickelbik G. (red.): *Hybrid Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KgaA, Weinheim 2007.
- Lee J.S., Gomez-Salazar S., Tavlarides L.L.: *Synthesis of thiol functionalized organo-ceramic adsorbent by sol-gel technology*, React. Funct. Polym. 2001 nr 49, s. 159-172.
- Lim M.H., Blanford Ch.F., Stein A.: *Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their application as solid acid catalysts*, Chem. Mater. 1998 nr 10, s. 467-470.
- Liu A.M., Hidajat K., Kawi S., Zhao D.Y.: *A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions*, Chem. Commun. 2000, s. 1145-1146.
- Mansur H.S., Vasconcelos W.L., Lenza R.F.S., Orefice R.L., Reis E.F., Lobato Z.P.: *Sol-gel based networks with controlled chemical properties*, J. Non-Cryst. Solids 2004 nr 350, s. 209-215.
- Marciniak B., Guliński J.: *Silanowe środki wiążące. Cz. IV. Siarkofunkcyjne silany*, „Polimery” 1995 nr 40, s. 77-82.
- Margolese D., Melero J.A., Christiansen S.C., Chmelka B.F., Stucky G.D.: *Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups*, Chem. Mater. 2000 nr 10, s. 2448-2459.
- Mbaraka I.K., Radu D.R., Lin V.S.-Y., Shanks B.H.: *Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid*, J. Catal. 2003 nr 219, s. 329-336.
- Melero J.A., Stucky G.D., Van Grieken R., Morales G.: *Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups*, J. Mater. Chem. 2002 nr 12, s. 1664-1670.
- Mendez-Vivar J., Mendoza-Bandala A.: *Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi(OR)₃ sols*, J. Non-Cryst. Solids 2000 nr 261, s. 127-136.
- Prabakar S., Assink R.A.: *Hydrolysis and condensation kinetics of two component organically modified silica sols*, J. Non-Cryst. Solids 1997 nr 211, s. 39-48.

- Rościszewski P., Kaźmierczak R., Sołtysiak J.: *Synteza silseskwioksanów z różnymi podstawnikami organicznymi*, „Polimery” 2006 nr 40, s. 311.
- Sherington D.C., Hodge P. (red.), *Syntheses and Separation Using Functional Polymers*, John Wiley & Sons Ltd., New York 1988.
- Suda S., Iwaida M., Yamashita K., Umegaki T.: *The effects of sodium ion on hydrolysis and condensation of diethoxydimethylsilane*, J. Non-Cryst. Solids 1996 nr 197, s. 65-72.
- Tavlarides L., Deorkar N.: *Organo-ceramic Composite Materials, Their Use as Adsorbents and Methods of Making the Same*, Patent PCT WO 00/69949 (2000).
- Tavlarides L., Deorkar N.: *Chemically Active Ceramic Composition with Thiol/or Amine Moiety*, Pat. US 5,616,533 (1997).
- Tillotson T.M., Foster K.G., Reynolds J.G.: *Structure and characterization of aerogel materials and oxidation products from the reaction of $(CH_3O)_4Si$ and $RSi(OCH_3)_3$* , J. Non-Cryst. Solids 2004 nr 350, s. 209-215.
- Tulupov P.E.: *Stojkost ionoobmiennych materialov*, Izd. Chimija, Moskwa 1984.
- Wilkes G.L., Huang H-H., Glaser R.H.: *New Inorganic-organic Hybrid Materials Through the Sol-gel Approach*, [w:] *Siliconbased Polymer Science. A Comprehensive Resource*, red. J.M. Zeigler, G.F.W. Fearon, American Chemical Society, Waszyngton 1990.
- Van Rhijn W.M., De Vos D.E., Bossaert W.D., Jacobs P.A.: *Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions*, Chem. Commun. 1998, s. 317-318.
- Yang J.J., El-Nahhal I.M., Maciel G.E.: *Synthesis and solid state NMR structural characterization of some functionalized polysiloxanes*, J. Non-Cryst. Solids 1996 nr 204, s. 105-117.
- Yang J.J., El-Nahhal I.M., Chuang J., Maciel G.E.: *Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amino ligands and their complexes*, J. Non-Cryst. Solids 1997 nr 209, s. 19-39.
- Yang L.M., Wang Y.J., Luo G.S., Dai Y.Y.: *Functionalization of SBA-15 mesoporous silica with thiol or sulfonic acid groups under the crystallization conditions*, Micropor. Mesopor. Mater. 2005 nr 84, s. 275-282.
- Yang Q., Lin J., Yang J., Zhang L., Feng Z., Zhang J., Li C.: *Acid catalyzed synthesis of bifunctionalized mesoporous organosilicas with large pore*, Micropor. Mesopor. Mater. 2005 nr 77, s. 257-264.
- Yoda S., Ohshikima S., Kamiya K., Kawai A., Uchida K., Gotoh A., Ikazaki F.: *Effects of ethanalamines catalysts on properties and microstructures of silica aerogels*, J. Non-Cryst. Solids 1996 nr 208, s. 191-1989.

THE INVESTIGATION OF POLYCONDENSATION OF 3-MERCAPTOPROPYLTRIETHOXYSILANE WITH TETRAETHOXYSILANE

Summary

The investigation showed that there is a considerable influence of the polycondensation reaction procedure on the properties of products obtained. Reactive products obtained at optimal conditions are soluble neither in water nor in organic solvents and thus they can be used, in their capacity, like ion- or electron-exchangers. The products were temperature-stable up to 200°C.

A series of products having different functional-groups-capacity could be obtained as a function of the molar-ratio of monomers used in polycondensation. To test alternative ways leading to strong acidic cationites, additional investigation was carried out, oxidizing thiolic groups to sulfonic groups.