

**General Electric Company, Global Research Center
One Research Circle, Niskayuna, NY 12309, USA**

Sławomir Rubinsztajn

**Nowe Procesy Prowadzące do Utworzenia Wiązania
Siloksanowego**

**Autoreferat
przedłożony Centralnej Komisji
do Spraw Stopni i Tytułów**

Niskayuna, NY, USA, 2012

Spis treści

I. Dane Personalne	4
II. Wykaz opublikowanych prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej	5
III. Komentarz do rozprawy habilitacyjnej	9
Omówienie celu naukowego patentów i publikacji stanowiących jednotematyczny cykl prac wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.	9
1. <i>Stosowane oznaczenia i skróty</i>	10
2. <i>Wprowadzenie.....</i>	11
3. <i>Najważniejsze problemy badawcze</i>	13
4. <i>Badania nad nową generacją katalizatorów oligochlorofosfazenowych polikondensacji i redystrybucji siloksanów.....</i>	14
4.1. <i>Motywacja i dane literaturowe do 1992 roku</i>	14
4.2. <i>Struktura LPNC w środowisku siloksanoli.....</i>	14
4.3. <i>Proces polikondensacji polidimetylosiloksanodioli</i>	18
4.4. <i>Proces redystrybucji polisiloksanów.....</i>	20
4.5. <i>Opracowane zastosowania.....</i>	24
4.5.1. <i>Otrzymywanie funkcyjnych olejów silikonowych</i>	24
4.5.2. <i>Otrzymywanie funkcyjnych żywic MQ.....</i>	25
4.5.3. <i>Otrzymywanie hydrofobowej krzemionki</i>	26
4.5.4. <i>Nowy sposób usuwania usieciowanych powłok silikonowych</i>	27
4.6. <i>Zalety nowej generacji katalizatorów oligofosfazenowych.....</i>	29
5. <i>Badania nad zastosowaniem tris(pentafluorofenylo)boranu jako katalizatora procesów prowadzących do tworzenia wiązań siloksanowych</i>	29
5.1. <i>Zastosowanie tris(pentafluorofenylo)boranu w chemii organicznej</i>	29
5.2. <i>Odkrycie reakcji kondensacji prowadzącej do utworzenia wiązania siloksanowego</i>	31
5.2.1. <i>Nowe możliwości syntetyczne polikondensacji z wydzieleniem węgłowodoru katalizowanej przez tris(pentafluorofenylo)boran</i>	32
5.2.1.1. <i>Otrzymywanie regularnych kopolimerów siloksanowych w procesach polikondensacji katalizowanych przez tris(pentafluorofenylo)boran</i>	32
5.2.1.2. <i>Samokondensacja monomerów posiadających funkcyjne grupy alkoksylowe i hydrosilanowe</i>	35
5.2.1.3. <i>Kondensacja dimetylochlorosilanu z alkoksylsilanami</i>	37
5.2.1.4. <i>Tworzenie usieciowanych powłok silikonowych</i>	38
5.2.1.5. <i>Kondensacja dwufunkcyjnych hydrosilanów w warunkach bezwodnych</i>	39
5.2.2. <i>Mechanizm polikondensacji z wydzieleniem węgłowodoru katalizowanej przez tris(pentafluorofenylo)boran.....</i>	39
5.3. <i>Nowa reakcja dysmutacji wiązań siloksanowych.....</i>	42
5.4. <i>Nowy proces polimeryzacji hexametylocyklotrisilokanu, D₃, inicjowanej przez hydrosilany.....</i>	44

5.5.	<i>Opracowanie nowego procesu syntezy żywic silikonowych zakończonych grupami alkoksylowymi</i>	46
5.6.	<i>Stan obecny i potencjalne zastosowania</i>	47
6.	<i>Podsumowanie.....</i>	48
7.	<i>Literatura</i>	49
IV.	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	52
V.	Wykaz osiągnięć naukowo-badawczych.....	59

I. Dane Personalne

Imię Nazwisko: Sławomir Rubinsztajn

Posiadane Dyplomy i Stopnie Naukowe

- 1979 - Mgr. Inż. Chemii. Praca dyplomowa „*Kopolimeryzacja kationowa kaprolaktamu z 5-t-butylo-kaprolatamem. Próby wyznaczenia współczynników reaktywności dla tego układu*” wykonana w Instytucie Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Łódzkiej.
- 1981 - Podporucznika wojsk chemicznych, stopień uzyskany w Wojskowej Szkole Chemicznej w Krakowie, Polska.
- 1986 - Doktorat nauk chemicznych. Praca doktorska „*Procesy Polikondensacji Grup Reaktywnych w Polisiloksanach*”, obroniona w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, Polska.

Informacje o Dotychczasowym Zatrudnieniu w Jednostkach Naukowych:

- 2002 - obecnie: Starszy Chemik – GE Global Research Center, Niskayuna, NY, USA
- 1998 - 2002: Główny Chemik i Kierownik Odpowiedzialny za Współpracę Naukową - GE Silicones, Waterford, NY, USA
- 1994 - 1998: Technolog - GE Silicones, Waterford, NY, USA
- 1992 - 1994: Chemik - GE Corporate Research & Development, Niskayuna, NY USA
- 1990 - 1992: Pracownik Naukowy - Biomaterials & Biomechanics Research Center, Indiana University-Purdue University, Indianapolis, IN, USA
- 1989 - 1990: Stażysta Podoktorski – Prof. Martel Zeldin, Department of Chemistry, Indiana University Purdue-University, Indianapolis, IN, USA
- 1987 - 1988: Adiunkt - Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, Polska
- 1983-1987: Starszy Asystent - Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, Polska
- 1979-1983: Asystent - Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, Polska

II. Wykaz opublikowanych prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej

Patenty Amerykańskie

- H 1. S. Rubinsztajn; "Catalysts for Polycondensation and Redistribution of Organosiloxane Polymers" US Patent No. 5,403,909, Kwiecień 1995; General Electric Company.
Mój udział w pracy 100%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do opracowanie nowej klasy oligofosfazenowych katalizatorów polikondensacji polidimetylosiloksanodioli i redystrybucji polidimetylolsiloksanów oraz zastosowania tych katalizatorów do otrzymywania linowych polidimetylolsiloksanów o małej zawartości związków cyklicznych.
- H 2. J. S. Razzano, D. P. Thompson, P. P. Anderson, S. Rubinsztajn; "Process for the Production of Linear Organosiloxane Polymers by Disproportionation" US Patent No. 5,420,221, Maj 1995; General Electric Company.
Mój udział w pracy 35%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do opracowanie nowej klasy oligofosfazenowych katalizatorów polikondensacji polidimetylosiloksanodioli i redystrybucji polidimetylolsiloksanów, jak również współautorstwa pomysłu zastosowania tych katalizatorów do otrzymywania linowych polidimetylolsiloksanów o małej zawartości związków cyklicznych oraz opracowanie metody termicznej dezaktywacji katalizatorów oligofosfazenowych.
- H 3. S. Rubinsztajn, J. H. Wengrovius; "Method of Functionalizing Organosiloxane Condensation Products" US Patent No. 5,510,430, Kwiecień 1996; General Electric Company.
Mój udział w pracy 70%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do opracowanie nowej klasy oligofosfazenowych katalizatorów polikondensacji polidimetylosiloksanodioli i redystrybucji polidimetylolsiloksanów oraz autorstwa pomysłu i wykonanie doświadczeń prowadzących do opracowania nowego procesu otrzymywania funkcyjnych żywic siloksanowych.
- H 4. J.A. Osaheni, S.T. Buddle, J.P. Benevivijs, S. Rubinsztajn, M.L White, L.A. Divins; "Method for Rendering Inorganic Powder Hydrophobic" US Patent No. 5,652,017, Lipiec 1997; General Electric Company.
Mój udział w pracy 30%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do opracowanie nowej klasy oligofosfazenowych katalizatorów polikondensacji polidimetylosiloksanodioli i redystrybucji polidimetylolsiloksanów oraz autorstwa pomysłu zastosowania tych katalizatorów w nowym procesie otrzymywania hydrofobowej krzemionki.
- H 5. S. Rubinsztajn, D.C. Gross; "Removing Silicone Coatings and Sealants from Electronic Devices via Depolymerization of Coating" US Patent No. 5,747,624, Maj 1998; General Electric Company.
Mój udział w pracy 80%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do opracowanie nowej klasy oligofosfazenowych katalizatorów polikondensacji polidimetylosiloksanodioli i redystrybucji polidimetylolsiloksanów, jak również współautorstwa pomysłu zastosowania tych katalizatorów w nowym procesie usuwania powłok silikonowych i wykonania wszystkich doświadczeń.

- H 6. S. Rubinsztajn, P.P. Anderson, D.P. Thompson; "Catalysts for Polycondensation and Redistribution of Organosiloxane Polymers" US Patent No. 6,136,996, Październik 2000; General Electric Company.
Mój udział w pracy 50%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do opracowanie nowej klasy oligofosfazenowych katalizatorów polikondensacji polidimetylosiloksanodioli i redystrybucji polidimetylolsiloksanów, jak również współautorstwa pomysłu zastosowania tych katalizatorów w nowym procesie otrzymywania linowych polidimetylolsiloksanów o niskiej zawartości związków cyklicznych oraz opracowanie metody ich dozowania bez udziału rozpuszczalników organicznych.
- H 7. S. Rubinsztajn, J. A. Cella; "Silicone condensation reaction" US Patent No. 7,064,173, Lipiec 2006; General Electric Company.
Mój udział w pracy 70%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do odkrycia reakcji kondensacji alkoksylanów z hydrosilanami wobec tris(pentafluorofenylo)boranu oraz przeprowadzenie szeregu eksperymentów zwiadowczych wskazujących na nowe zastosowania tej reakcji.
- H 8. S. Rubinsztajn, J.A. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata; "Process for synthesis of diorganosilanes by disproportionation of hydridosiloxanes" US Patent No. 7,148,370, Grudzień 2006; General Electric Company.
Mój udział w pracy 50%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów zwiadowczych prowadzących do odkrycia nowej reakcji redystrybucji organosiloksanów zakończonych grupą hydrosilanową katalizowanej przez tris(pentafluorofenylo)boran, ponadto byłem inicjatorem współpracy z grupa Prof. J. Chojnowskiego. W ramach współpracy aktywnie nadzorowałem badania i nadawałem im kierunek. Wspólnie z Prof. Chojnowskim ustalaliśmy tok doświadczeń i prowadziliśmy analizę otrzymanych wyników.
- H 9. S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Chojnowski, J. Kurjata; "Process for Making Siloxane Oligomers" US Patent Application No. 20060241271; General Electric Company.
Mój udział w pracy 40%, dotyczy współautorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów zwiadowczych prowadzących do odkrycia nowej reakcji polimeryzacji hexametylocyclotrisiloksanu inicjowanej SiH wobec tris(pentafluorofenylo)boran. Ponadto byłem inicjatorem współpracy z grupa Prof. J. Chojnowskiego. W ramach współpracy aktywnie nadzorowałem badania i nadawałem im kierunek. Wspólnie z Prof. Chojnowskim ustalaliśmy tok doświadczeń i prowadziliśmy analizę otrzymanych wyników kinetycznych.
- H 10. J. A. Cella, S. Rubinsztajn; "Silicone condensation reaction" US Patent No. 7,241,851, Lipiec 2007; Momentive Performance Materials.
Mój udział w pracy 40%, dotyczy współautorstwa pomysłu otrzymywania kopolimerów aryloksyliloksanowych przez kondensację makromerów zakończonych grupami fenylowymi lub ich eterami alkilowymi z segmentami siloksanowymi zakończonymi grupami hydrosilanowymi wobec tris(pentafluorofenylo)boranu oraz przeprowadzenie części eksperymentów prowadzących do opracowania tego nowego procesu.

Publikacje

- H 11. S. Rubinsztajn, J. Cella; "A New Polycondensation Process for the Preparation of Polysiloxane Copolymers", *Macromolecules*, **38**, 1061-1063 (2005).

Mój udział w pracy 70%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do odkrycia reakcji kondensacji alkoksylanów z hydrosilanami wobec tris(pentafluorofenylo)boranu, zastosowania tej nowej reakcji do syntezy szeregu nowych kopolimerów arylosiloksanowych oraz analizy otrzymanych kopolimerów.

- H 12. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J. Cella, W. Fortuniak, J. Kurjata, M. Cypryk, K. Kaźmierski; "Mechanism of the $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxysilanes. Kinetic and Spectroscopic Studies", *Organometallics*, **24**, 6077-6084 (2005).

Mój udział w pracy 30%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów prowadzących do odkrycia nowej reakcji kondensacji alkoksylanów z hydrosilanami katalizowanej przez tris(pentafluorofenylo)boran. Ponadto byłem inicjatorem współpracy naukowej z grupą Prof. J. Chojnowskiego, w której ramach aktywnie nadzorowałem badania i nadawałem im kierunek. Wspólnie z Prof. Chojnowskim ustalaliśmy tok doświadczeń i prowadziliśmy analizę wyników kinetycznych prowadzących do wyjaśnienia mechanizmu tej nowej reakcji.

- H 13. J. Chojnowski, J. Kurjata, W. Fortuniak, S. Rubinsztajn, J. Cella; "Oligomerization of Hydrosiloxanes in the Presence of Tris(pentafluorophenyl)borane", *Macromolecules*, **39**, 3802-3807 (2006).

Mój udział w pracy 40%, dotyczy autorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów zwiadowczych prowadzących do odkrycia nowej reakcji redystrybucji organosiloksanów zakończonych grupami hydrosilanowymi katalizowanej przez tris(pentafluorofenylo)boran. Ponadto byłem inicjatorem współpracy naukowej z grupą Prof. J. Chojnowskiego. W ramach współpracy aktywnie nadzorowałem badania i nadawałem im kierunek. Wspólnie z Prof. Chojnowskim ustalaliśmy tok doświadczeń i prowadziliśmy analizę wyników kinetycznych prowadzących do wyjaśnienia mechanizmu tego procesu.

- H 14. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata; "Oligomer and Polymer Formation in Hexamethylcyclotrisiloxane (D_3) – Hydrosilane Systems under Catalysis by Tris(pentafluorophenyl)borane", *J. Inorg. Organometal. Polym.*, **17**, 173 (2007).

Mój udział w pracy 40%, dotyczy współautorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów zwiadowczych prowadzących do odkrycia nowej reakcji polimeryzacji hexametylocyclotrisiloksanu inicjowanej SiH wobec tris(pentafluorofenylo)boranu. Ponadto w ramach współpracy naukowej z grupą Prof. J. Chojnowskiego aktywnie nadzorowałem badania i nadawałem im kierunek. Wspólnie z Prof. Chojnowskim ustalaliśmy tok doświadczeń i prowadziliśmy analizę wyników kinetycznych prowadzących do wyjaśnienia mechanizmu tego procesu.

- H 15. J. Cella, S. Rubinsztajn; "Preparation of Polyaryloxysilanes and Polyaryloxysiloxanes by $B(C_6F_5)_3$ Catalyzed Polyetherification of Dihydrosilanes and Bis-Phenols", *Macromolecules*, **41**, 6965-6971 (2008).

Mój udział w pracy 40%, dotyczy współautorstwa pomysłu otrzymywania kopolimerów aryloksyloksanowych przez kondensację makromerów zakończonych grupami fenylowymi lub ich eterami metylowymi z segmentami siloksanowymi zakończonymi grupami hydrosilanowymi wobec tris(pentafluorofenylo)boranu oraz przeprowadzenie części eksperymentów syntetycznych.

- H 16. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata; "Synthesis of Highly Branched Alkoxysiloxane-Dimethylsiloxane Copolymers by Nonhydrolytic Dehydrocarbon Polycondensation Catalyzed by Tris(pentafluorophenyl)borane", *Macromolecules*, **41**, 7352-7358 (2008).

Mój udział w pracy 40%, dotyczy współautorstwa pomysłu i wykonania eksperymentów zwiadowczych prowadzących do odkrycia nowego procesu syntezy silnie rozgałęzionych żywic siloksanowych wobec tris(pentafluorofenylo)boranu. Ponadto w ramach współpracy z grupa Prof. J. Chojnowskiego aktywnie nadzorowałem badania i nadawałem im kierunek. Wspólnie z Prof. Chojnowskim ustalaliśmy tok doświadczeń i prowadziliśmy analizę wyników kinetycznych prowadzących do opracowania tego nowego procesu i wyjaśnienia jego mechanizmu.

- H 17. J. Kurjata, W. Fortuniak, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski; “ $B(C_6F_5)_3$ Catalyzed Dehydrocarbon Polycondensation of $PhSiH_3$ with $(MeO)_4Si$ as Model Polyfunctional Comonomers in New Route to Hydrophobic Silicone TQ Resins” *European Polymer Journal*, **45**, 3372-3379, (2009).

Mój udział w pracy 30%, dotyczy współautorstwa pomysłu syntezy silnie rozgałęzionych żywic siloksanowych wobec tris(pentafluorofenylo)boranu. Ponadto w ramach współpracy z grupa Prof. J. Chojnowskiego aktywnie nadzorowałem badania i nadawałem im kierunek. Wspólnie z Prof. Chojnowskim ustalaliśmy tok doświadczeń i prowadziliśmy analizę wyników kinetycznych prowadzących do opracowania tego nowego procesu i wyjaśnienia jego mechanizmu.



III. Komentarz do rozprawy habilitacyjnej

**Omówienie celu naukowego patentów i publikacji stanowiących
jednotematyczny cykl prac wraz z omówieniem ich ewentualnego
wykorzystania**

1. Stosowane oznaczenia i skróty

AB_n – monomer zawierający dwa rodzaje grup funkcyjnych zdolnych do kondensacji

D – jednostka siloksanowa o strukturze Me₂SiO_{2/2}

D^H – jednostka siloksanowa o strukturze (H)MeSiO_{2/2}

D^{OR} – jednostka siloksanowa o strukturze (RO)MeSiO_{2/2}

DDS – dimetylodichlorsilan

GE – General Electric Company

^HM – jednostka siloksanowa o strukturze (H)Me₂SiO_{1/2}

IR – spektroskopia w podczerwieni

LPNC – linear phosphonitrilic chloride (Liniowe sole chlorofosfazeńskie)

M – jednostka siloksanowa o strukturze Me₃SiO_{1/2}

M_n – liczbowo średnia masa cząsteczkowa

M_w – wagowo średnia masa cząsteczkowa

MQ – żywice silikonowe zawierające jednostki silikonowe M and Q

Mt – metal

MTS – metylotrichlorosilan

NMR – magnetyczny rezonans jądrowy

ppm – stężenie wagowe liczone w częściach na milion

Ph – podstawnik fenyłowy

Q – jednostka siloksanowa o strukturze SiO_{4/2}

R – podstawnik alkilowy

Si-H – funkcyjna grupa hydrosilanowa

T – jednostka siloksanowa o strukturze MeSiO_{3/2}

T^{OR} – jednostka siloksanowa o strukturze (RO)SiO_{3/2}

TEOS – tetraetoksylsilan

T_g – temperatura zeszklenia

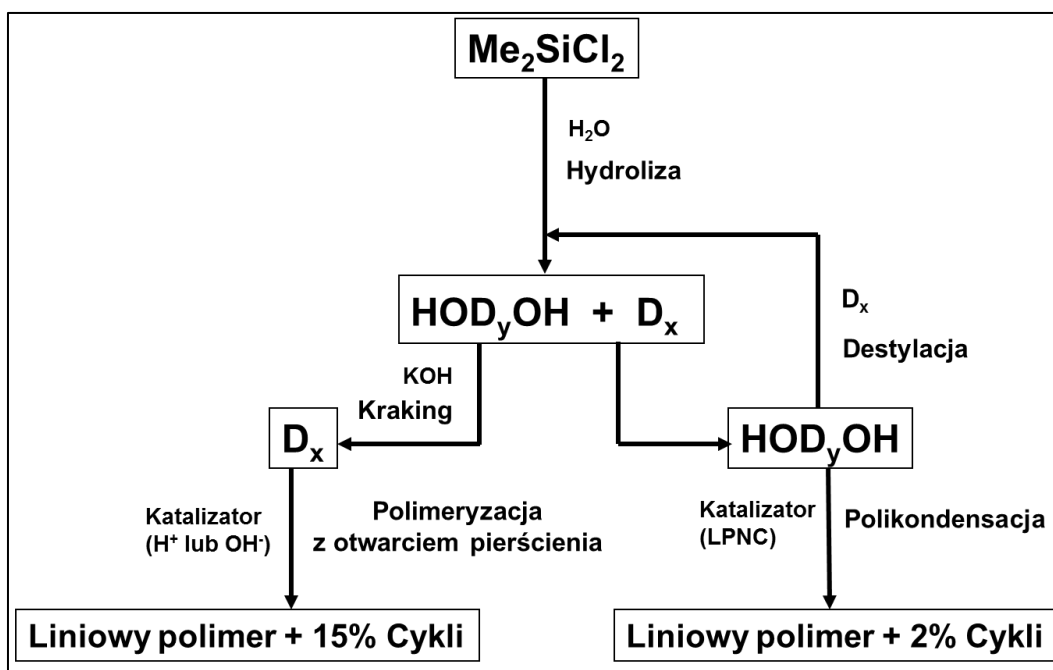
UV – spektroskopia w ultrafiolecie

Vi – grupa winylowa

X – halogen

2. Wprowadzenie

Liniowe polimery krzemoorganiczne, tzw. silikony, są ważnym produktem handlowym. Przełomowe odkrycie bezpośredniej metody syntezy dimetylodichlorosilanu (DDS) przez Eugene'a Rochowa [1] w USA i Richarda Müllera [2] w Niemczech w czasie drugiej wojny światowej umożliwiło produkcję silikonów na skalę przemysłową. Obecnie silikony są otrzymywane w wieloetapowym procesie (Schemat 1) [3].



Schemat 1. Uproszczony schemat przemysłowej produkcji polimerów krzemoorganicznych

Ciągła hydroliza DDS prowadzi do otrzymania mieszaniny cyklicznych i liniowych oligosiloksanów zakończonych grupami hydroksylowymi, która to mieszanina potocznie jest nazywana hydrolizatem. Hydrolizat jest następnie przetwarzany w liniowe polimery dimetylosiloksanowe w jednym z dwóch procesów przemysłowych:

- polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznych siloksanów
- polikondensacji liniowych oligosiloksanów zakończonych grupami hydroksylowymi.

Wybór procesu jest uzależniony od czystości dwufunkcyjnego monomeru DDS. Zanieczyszczenie DDS przez trójfunkcyjny metylotrichlorosilan (MTS) ma niekorzystny wpływ na mechaniczne własności końcowego polimeru i w ekstremalnym przypadku może doprowadzić do jego żelowania. Dlatego też, dodatkowy etap w procesie produkcyjnym, tzw. kraking, jest konieczny, jeśli wysoka czystość DDS nie została osiągnięta w procesie destylacji i zawartość MTS jest powyżej 0.01%. Hydrolizat w procesie krakingu w obecności silnej zasady jest przetworzony w mieszaninę cyklicznych monomerów, przede wszystkim

octametylocyclotetrasiloksanu (D₄) i decametylocyclopentasiloksanu (D₅), a trójfunkcyjne zanieczyszczenia pozostają na dnie reaktora jako produkty uboczne i są okresowo usuwane. Czyste cykliczne monomery są następnie poddane polimeryzacji z otwarciem pierścienia, dając mieszaninę liniowego polisiloksanu i około 15% cyklicznych oligomerów [3, 4]. Polimeryzacja cyklicznych siloksanów została opracowana w USA w latach pięćdziesiątych w General Electric Co. i Dow Corning [3, 5]. Ten proces jest szeroko stosowany do produkcji homopolimerów i statystycznych kopolimerów siloksanowych.

Jeśli przedestylowany DDS ma wysoką czystość, to liniowy wysokocząsteczkowy polimer można otrzymać przez bezpośrednią polikondensację liniowych oligosiloksanów. Ten proces został opracowany w Niemczech [6, 7] i jest stosowany na skalę przemysłową w firmie Wacker Chemie AG. Naukowcy pracujący w tej firmie odkryli w latach siedemdziesiątych, że oligomeryczne liniowe sole chlorofosfazeńskie (LPNC) są bardzo wydajnym katalizatorem reakcji polikondensacji liniowych siloksanodioli, która to reakcja prowadzi do liniowego polimeru posiadającego niską zawartość cyklicznych oligomerów [8].

Wiele innych reakcji kondensacji prowadzących do utworzenia wiązania siloksanowego zostało odkrytych na przestrzeni ostatnich sześćdziesięciu lat (Tabela 1).

Tabela 1. Reakcje kondensacji prowadzące do utworzenia wiązania siloksanowego [3]

Substraty	Produkty końcowe
$\equiv\text{Si-X} + \text{HO-Si}\equiv$; gdzie X= halogen	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{HX}$
$\equiv\text{Si-X} + \text{RO-Si}\equiv$; gdzie X= halogen	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{RX}$
$\equiv\text{Si-X} + \text{RC(O)O-Si}\equiv$; gdzie X= halogen	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{RC(O)X}$
$\equiv\text{Si-X} + \text{MtO-Si}\equiv$; gdzie X= halogen, Mt = Li, Na, K	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{MtX}$
$\equiv\text{Si-H} + \text{HO-Si}\equiv$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{H}_2$
$\equiv\text{Si-OR} + \text{HO-Si}\equiv$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{ROH}$
$\equiv\text{Si-O(O)CR} + \text{HO-Si}\equiv$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{RC(O)OH}$
$\equiv\text{Si-O(O)CR} + \text{RO-Si}\equiv$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{RC(O)OR}$
$\equiv\text{Si-NH}_2 + \text{HO-Si}\equiv$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{NH}_3$
$\equiv\text{Si-NR}_2 + \text{HO-Si}\equiv$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{HNR}_2$
$\equiv\text{Si-O(O)CCH}_3 + \text{MtO-Si}\equiv$; gdzie Mt = Li, Na, K	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{CH}_3\text{C(O)OMt}$

Pomimo istnienia tak wielu reakcji kondensacji, firmy produkujące silikony kontynuują prace badawcze mające na celu odkrycie nowych bardziej wydajnych i selektywnych procesów tworzenia polimerów krzemooorganicznych.

Niniejsze opracowanie obejmuje wyniki moich badań prowadzonych w General Electric Company, jak również we współpracy z grupą Prof. dr. hab. Juliana Chojnowskiego z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi,

które doprowadziły do szeregu ważnych technologicznie wynalazków w chemii silikonów. Niniejsze opracowanie składa się z dwóch części. Pierwsza z nich opisuje odkrycie nowej grupy katalizatorów polikondensacji, otrzymanych przez kontrolowaną konwersję LPNC i ich wielostronne zastosowania w chemii polimerów krzemoorganicznych. Druga jej część przedstawia szereg nowych reakcji katalizowanych przez tris(pentafluorofenylo)boran, nad którymi pracowałem przez ostatnie dziesięć lat. Do odkrytych reakcji zaliczam reakcję kondensacji alkoksylanów z hydrosilanami, proces redystrybucji hydrosiloksanów prowadzący do utworzenia nowego wiązania siloksanowego z wydzielaniem dimetylosilanu oraz proces polimeryzacji D_3 z otwarciem pierścienia w obecności hydrosilanu. Ponadto zostaną także przedstawione potencjalne możliwości wykorzystania omawianych reakcji.

3. *Najważniejsze problemy badawcze*

Do najważniejszych problemów badawczych, jakie postanowiłem rozwiązać podczas realizacji moich badań, należały:

- a. Zbadanie reakcji kondensacji polimerów siloksanowych zakończonych grupami hydroksylowymi w obecności tzw. katalizatora Wackera.
- b. Opracowanie nowej klasy oligofosfazenowych katalizatorów polikondensacji polidimetylosiloksanodiolu i redystrybucji polidimetylosiloksanów.
- c. Opracowanie technologicznych zastosowań tej nowej grupy katalizatorów.
- d. Zastosowanie odkrytej przeze mnie reakcji kondensacji hydrosilanu z alkoksylanem do syntezy polimerów krzemoorganicznych.
- e. Wyjaśnienie mechanizmu nowej reakcji kondensacji pomiędzy hydrosilanem i alkoksylanem w obecności tris(pentafluorofenylo)boranu.
- f. Opracowanie syntezy nowych kopolimerów siloksanowych zawierających bloki aromatyczne.
- g. Wyjaśnienie mechanizmu odkrytej przeze mnie reakcji redystrybucji oligosiloksanów zakończonych grupami Si-H i jej zastosowanie w syntezie reaktywnych oligosiloksanów i silanów.
- h. Opracowanie nowej metody polimeryzacji heksametylocyklotrisiloksanu inicjowanej przez hydrosilany w obecności tris(pentafluorofenylo)boranu i wyjaśnienie mechanizmu tej reakcji.
- i. Opracowanie nowej drogi do otrzymywania funkcyjnych żywic silikonowych w oparciu o odkrytą przeze mnie reakcję kondensacji hydrosilanów z alkoksylanami.

4. *Badania nad nową generacją katalizatorów oligochlorofosfazenowych polikondensacji i redystrybucji siloksanów*

4.1. *Motywacja i dane literaturowe do 1992 roku*

Jak już wspomniałem we wstępie, proces polikondensacji oligosiloksanów zakończonych grupami silanolowymi, katalizowanej przez liniowe sole chlorofosfazeńskie (LPNC) o wzorze ogólnym $\text{PCl}_3(\text{NPCl}_2)_n\text{NPCl}_3$ PCl_6 , tzw. „katalizator Wackera”, został opracowany w Niemczech w latach siedemdziesiątych [8]. Katalizator Wackera ma ciągle duże znaczenie technologiczne, gdyż pozwala na otrzymanie polimerów siloksanowych pozbawionych cyklicznych oligomerów w szybkim jednoetapowym procesie. GE Silicones zdecydowało się zbadać możliwości technologiczne tego procesu na początku lat dziewięćdziesiątych, kiedy główne patenty chroniące tę technologię wygasły. Pierwszym zadaniem badawczym postawionym przede mną w GE było zbadanie polikondensacji wobec katalizatora Wackera i potencjalne udoskonalenie tego procesu. Projekt rozpocząłem od przeglądu literatury w tej dziedzinie. Okazało się, że literatura omawiająca zastosowanie LPNC jako katalizatora w chemii polimerów jest bardzo ograniczona. Yamada opisał zastosowanie LPNC jako katalizatora do polimeryzacji THF [9] i zaproponował mechanizm tej reakcji. Wiele prac opisuje LPNC jako produkt przejściowy w polimeryzacji cyklicznych chlorofosfazenów [10, 11]. Poza szeregiem patentów Wackera [6, 7, 8, 12, 13] nie znalazłem żadnych prac omawiających zastosowanie tego typu związków w chemii siloksanów, jak również wyjaśniających mechanizm reakcji polikondensacji siloksanoli katalizowanej przez LPNC. Dlatego też moje prace doświadczalne rozpocząłem od zbadania struktury katalizatora w środowisku reakcji polikondensacji.

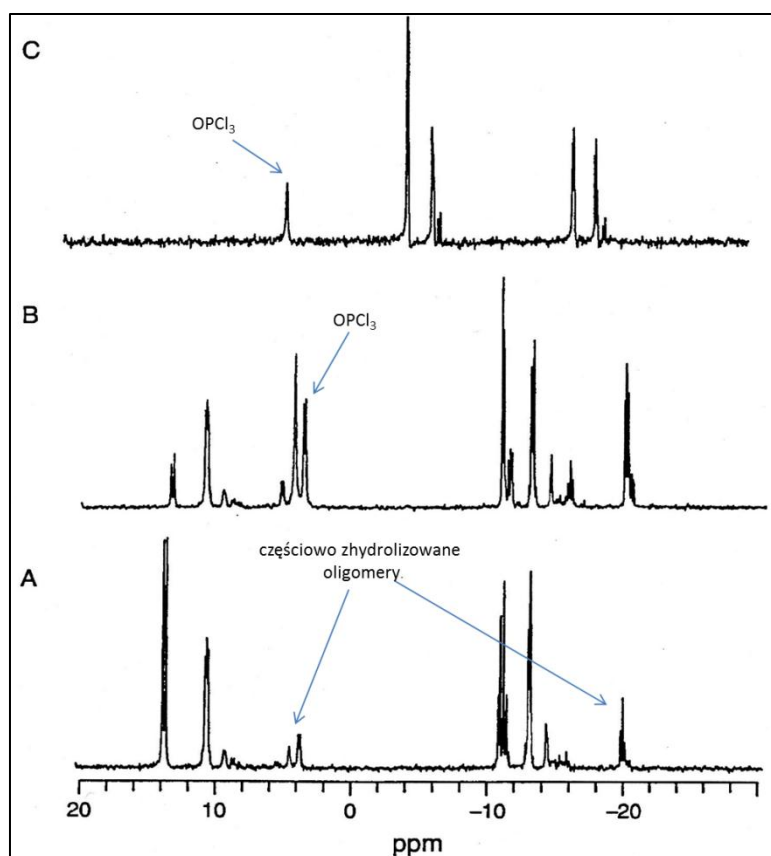
4.2. *Struktura LPNC w środowisku siloksanoli*

LPNC otrzymałem zgodnie z metodą zaproponowaną przez Lunda [14] w wyniku reakcji pięćchloru fosforu (PCl_5) z chlorkiem amonu (NH_4Cl) w tetrachloroetanie. LPNC został wyizolowany jako jasno żółty proszek przez wytrącenie z roztworu za pomocą nadmiaru heksanu. Jego strukturę potwierdziłem spektroskopowo w ^{31}P NMR. Sygnały charakterystyczne dla oligomerycznego kationu chlorofosfazeńowego, $[\text{PCl}_3(\text{NPCl}_2)_n\text{NPCl}_3]^+$, jak również dla przeciw jonu, PCl_6^- , zostały zidentyfikowane (Tabela 2) i są zgodne z wartościami podanymi w literaturze [15]. Otrzymane widmo (Rysunek 1A) odpowiada mieszaninie, zawierającej 60mol% związku (1), 30mol% związku (2) i około 10% częściowo zhydrolizowanych oligomerów.

Tabela 2. Sygnały ^{31}P NMR dla LPNC otrzymanego zgodnie z metodą Lunda

Związek	$\delta\text{PCl}_2/\text{ppm}$	$\delta\text{PCl}_3/\text{ppm}$	$\delta\text{PCl}_6/\text{ppm}$
$[\text{PCl}_3\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3]^+ \text{PCl}_6^-$ (1)	13.9 / d	-10.6 / t	-297
$[\text{PCl}_3(\text{NPCl}_2)_2\text{NPCl}_3]^+ \text{PCl}_6^-$ (2)	10.5 / dd	-12.8 / dd	-297

Tak otrzymany LPNC został rozpuszczony w CDCl_3 i zmieszany z oligodimetylosiloksanodiolem (PS 341, Hüls Corporation) o średniej liczbowo masie cząsteczkowej $M_n = 4000$ Da w stosunku molowym 1:2. Widmo ^{31}P NMR otrzymanej mieszaniny uległo dużym zmianom (Rysunek 1B), które są zgodne z widmem produktów hydrolizy związków **1** i **2** (Schemat 2) do $\text{PCl}_3(\text{NPCl}_2)_n\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ i OPCl_3 [16, 17].



Rysunek 1. Widma ^{31}P NMR [18]:

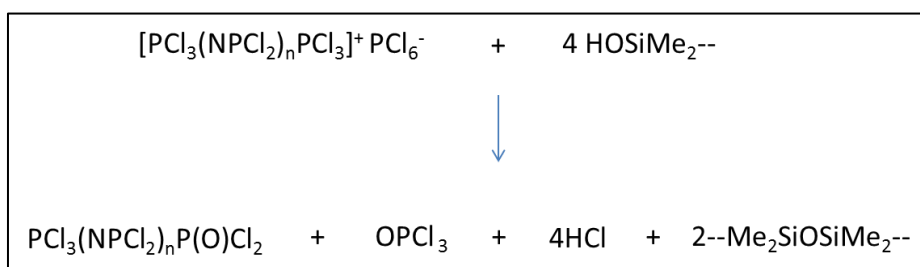
A – roztwór LPNC otrzymanego zgodnie z metodą Lunda w CDCl_3

B – Mieszaniny LPNC z 2 eq. oligosiloksanodiol

C – Mieszaniny LPNC z 10 eq. oligosiloksanodiol

Tworzenie $\text{PCl}_3\text{NPCl}_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**3**) w tych warunkach potwierdziłem przez niezależną syntezę tego związku, zgodnie z metodą opublikowaną przez L. Riesela [19] i jego widmem

^{31}P NMR (Tabela 3). Dodatkowy silny sygnał przy 4ppm, który pojawił się w mieszaninie reakcyjnej, przypisałem atomowi fosforu w OPCl_3 . [18]

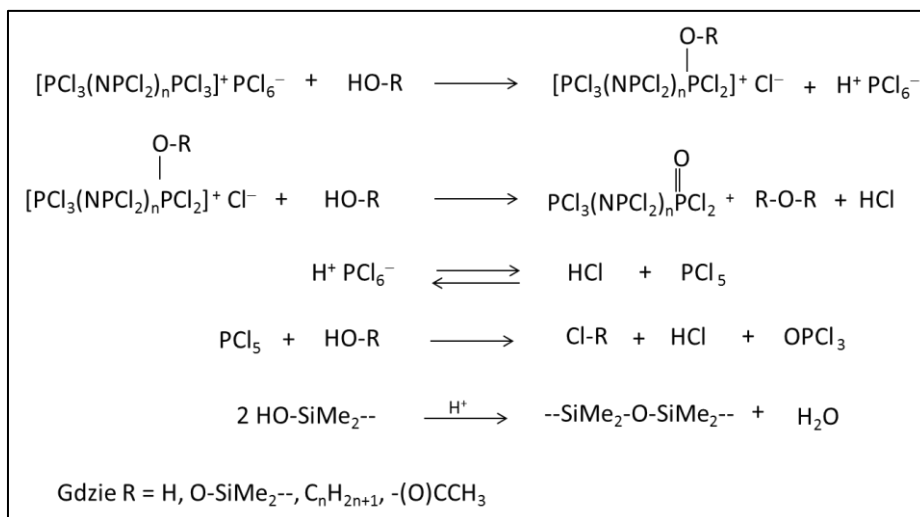


Schemat 2. Przebieg częściowej hydrolizy LPNC wobec 2 eq. Siloksanodiolu

Tabela 3. Sygnały ^{31}P NMR związku (3) otrzymanego zgodnie z metoda Riesla [19]

Związek	$\delta\text{PCl}_3/\text{ppm}$	$\delta\text{PCl}_2/\text{ppm}$	$\delta\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2/\text{ppm}$
$\text{PCl}_3\text{N}(\text{PCl}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (3)	4.2	-21.1	-11

Oczywiście obraz końcowy przedstawiony na schemacie 2 jest wynikiem szeregu reakcji pośrednich, które mają miejsce po dodaniu LPNC do siloksanodiolu (Schemat 3).

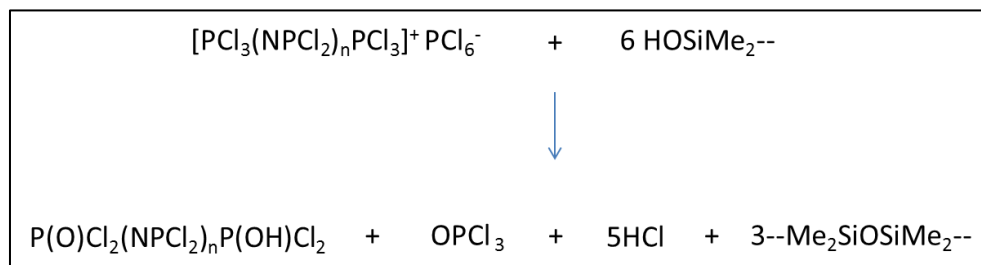


Schemat 3. Schemat szeregu pośrednich reakcji, które zachodzą w roztworze siloksanodiolu po dodaniu LPNC

Jeszcze bardziej znaczące zmiany zaobserwowałem po dodaniu dziesięciokrotnego nadmiaru molowego oligosiloksanodiolu (Rysunek 1C). Sygnały charakterystyczne dla związków 1 i 2 uległy silnemu przesunięciu w kierunku wyższego pola. Zostały one przypisane nowo utworzonym związkom $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2\text{N}(\text{PCl}_2)_n\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (4) i $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{N}(\text{PCl}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (5) (Tabela 4) [16, 17] zgodnie z uproszczoną reakcją przedstawioną na schemacie 4.

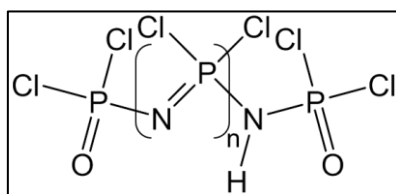
Tabela 4. Sygnały ^{31}P NMR przypisane związkom **4** and **5** powstałym po dodaniu dużego nadmiaru siloksanodioli do roztworu LPNC

Związek	$\delta\text{P(O)Cl}_2/\text{ppm}$	$\delta\text{PCl}_2/\text{ppm}$
$\text{P(O)Cl}_2\text{NPCl}_2\text{N(H)P(O)Cl}_2$ (4)	-3.8	-16.8
$\text{P(O)Cl}_2(\text{NPCl}_2)_2\text{N(H)P(O)Cl}_2$ (5)	-5.6	-18.2



Schemat 4. Przebieg hydrolizy LPNC wobec dużego nadmiaru siloksanodioli

Widmo ^{31}P NMR końcowej mieszaniny (Rysunek 1C) nie ulegało żadnym dodatkowym zmianom nawet po kilku tygodniach przechowywania w temperaturze pokojowej, co potwierdza, że dalsza hydroliza związków **4** i **5** jest w tych warunkach bardzo wolna. Przedstawiona powyżej analiza procesu hydrolizy katalizatora Wackera w środowisku siloksanodioli została potwierdzona kilka lat później [20, 21]. Na podstawie otrzymanych wyników wywnioskowałem, że to właśnie oligomeryczne chlorofosfazeny (**6**) zakończone grupą fosforylową o ogólnej strukturze (Schemat 5) są właściwym katalizatorem reakcji polikondensacji [**H1**] [18]. Wniosek ten w pełni potwierdziły wyniki moich badań polikondensacji opisane w rozdziale 4.3. Związki te stanowią więc nową generację katalizatorów oligofosfazenowych polikondensacji silanoli.



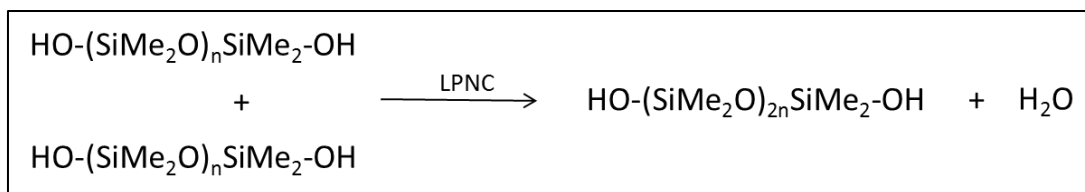
Schemat 5. Proponowana struktura katalizatora polikondensacji siloksanodioli (katalizator **6**)

Duża aktywność katalityczna LPNC pozwala na jego stosowanie przy bardzo niskim stężeniu. Zazwyczaj jest on dodawany do reaktora, jako roztwór w chlorku metylenu lub innych chlorowanych rozpuszczalnikach organicznych [7, 8]. W ostatnich trzydziestu latach zastosowanie chlorowanych rozpuszczalników w przemyśle jest coraz bardziej ograniczone

ze względu na ich toksyczność i niekorzystny wpływ na środowisko naturalne [22]. Wprowadzenie nowo opracowanego katalizatora do produkcji wymagało więc znalezienia alternatywnego systemu, który umożliwiałby jego dozowanie na poziomie poniżej 100 ppm. Wcześniej uzyskane wyniki wskazały, że katalizator **6** jest trwały w środowisku polisiloksanu. Dlatego też zbadalem rozpuszczalność katalizatora **6**, jak również związku **3** oraz dodatkowo otrzymanych związków $\text{PCl}_3\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**7**) i $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**8**) w liniowych niskocząsteczkowych olejach silikonowych zakończonych grupami trimetylosililowymi. Stwierdziłem, że takie mieszaniny przebadanych związków zachowują katalityczną aktywność nawet po długotrwałym przechowywaniu [**H6**]. Ta nowo opracowana metoda pozwala na dozowanie katalizatora **6** bez używania rozpuszczalników organicznych, co znacznie upraszcza jego stosowanie na skalę przemysłową.

4.3. *Proces polikondensacji polidimetylosiloksanodiolu*

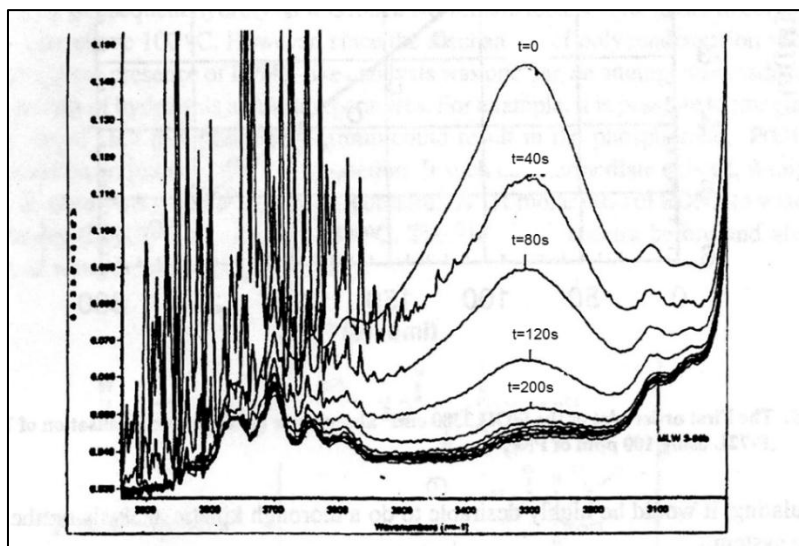
Celem potwierdzenia wysokiej aktywności nowego katalizatora wykonałem szereg reakcji polikondensacji polidimetylosiloksanodiolu w bloku (Schemat 6), wobec klasycznego katalizatora Wackera (LPNC), katalizatora **6** oraz związków **3**, **4**, **7** i **8** [**H1**]. Jako modelowe polimery stosowałem polidimetylosiloksany zakończone z obu stron grupami hydroksylowymi, o średnich masach cząsteczkowych 4000 Da i 26000 Da, które są produktami firmy Hüls Corporation, sprzedawanymi pod nazwami handlowymi „Oleje silikonowe PS341 i PS343”.



Schemat 6. Polikondensacja polidimetylosiloksanów zakończonych z obu stron grupami hydroksylowymi wobec LPNC

Katalizator **6** otrzymałem przez hydrolizę LPNC z nadmiarem PS341 i usunięcie lotnych składników przez destylację próżniową w temperaturze 80°C. Otrzymana żółta lepka ciecz zawierała 57.5 w% atomów chloru, co jest zgodne z proponowanym składem tego katalizatora, jako mieszaniny związków **4** i **5**. Warto tutaj wspomnieć, że klasyczny katalizator Wackera zawiera około 80 w% chloru. Tak znaczne obniżenie zawartości chloru ma duże znaczenie praktyczne, gdyż pozwala otrzymać polimery siloksanowe o obniżonej zawartości jonowych zanieczyszczeń. Katalizator **6** jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych, jak również w niskocząsteczkowych olejach silikonowych [**H1**, **H2**, **H6**]. Mieszaniny oligomerycznych chlorofosfazenów, wykazujących zbliżoną

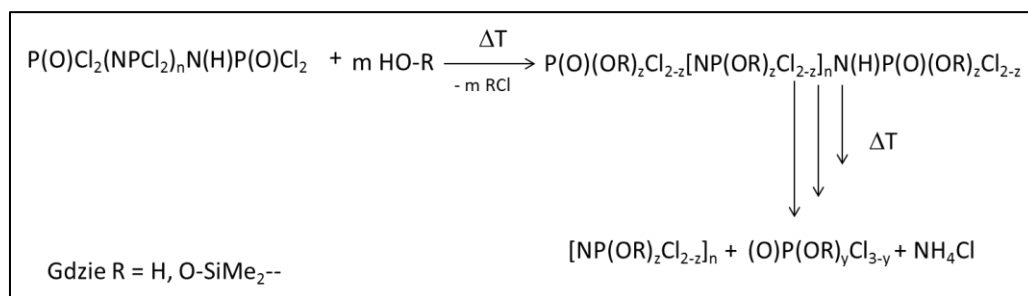
aktywność katalityczną, otrzymałem przez dodanie kontrolowanej ilości wody lub kwasu octowego do roztworu LPNC i usunięcie produktów lotnych. Typową reakcję polikondensacji wykonywałem w szklanej kolbie wyposażonej w mechaniczne mieszadło, umożliwiające pomiar momentu obrotowego i bocznik do podłączenia próżni. Szereg dodatkowych reakcji przeprowadzałem w laboratoryjnym mikserze firmy Haake. Postęp reakcji polikondensacji śledziłem przez pomiar momentu obrotowego, który odpowiada zmianie lepkości tworzącego się polimeru, jak również metodą spektroskopii w podczerwieni (IR). Spektroskopia w podczerwieni pozwala śledzić zanik grup silanolowych przez pomiar absorpcji w paśmie IR przy liczbie falowej 3310cm^{-1} , które to pasmo odpowiada drganiom rozciągającym grupy silanolowej [23], (Rysunek 2).



Rysunek 2. Widma IR polikondensacji blokowej polisiloksanodiolu PS341 w obecności 100 ppm LPNC w temperaturze 120°C

Typowa reakcja polikondensacji PS341 w temperaturze 120°C wykonana pod normalnym ciśnieniem w obecności 20ppm katalizatora **6** wymaga około 20 minut do osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego. Otrzymany polisiloksan o masie cząsteczkowej powyżej 200000 Da ma mono-modalny rozkład mas cząsteczkowych i zawiera poniżej 1% cyklicznych oligomerów (D_4 i D_5) [**H1**, **H2**, **H6**]. Usuwanie tworzącej się wody pozwala na uzyskanie polimeru o porównywalnej lepkości w krótszym czasie. Polikondensacja tej samej mieszaniny reakcyjnej wykonana pod obniżonym ciśnieniem, około 5mmHg, prowadzi do utworzenia polisiloksanu o zbliżonej masie cząsteczkowej w czasie poniżej 5 minut [**H1**, **H2**]. Oczywiście temperatura ma również znaczny wpływ na szybkość polikondensacji. Podwyższenie temperatury z 25°C do 135°C prowadzi do około 25-krotnego wzrostu szybkości

procesu [**H1**, **H2**, **H6**] [18]. Jednakże ta zależność jest prawdziwa tylko do określonej temperatury. Reakcja polikondensacji tego samego polisiloksanodiolu prowadzona w temperaturze 160°C po początkowym szybkim wzroście lepkości ulega zatrzymaniu i utworzony polimer ma niższą lepkość niż polimer otrzymany w tym samym mikserze w temperaturze 120°C. Jeszcze bardziej zaskakującą była obserwacja, że dodanie katalizatora do oleju silikonowego PS341 w temperaturze 200°C nie inicjuje polikondensacji i nie obserwuje się wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej. Powyższe wyniki mają duże znaczenie technologiczne. Z jednej strony określają górną granicę temperaturową wzrostu szybkości reakcji (około 160°C), a z drugiej strony wskazują na możliwość termicznej dezaktywacji katalizatora. Rzeczywiście wysokocząsteczkowa guma silikonowa otrzymana przez polikondensację wobec katalizatora **6**, a następnie wygrzana przez 5 minut w temperaturze 200°C, wykazuje wysoką stabilność termiczną mierzoną w temperaturze 350°C za pomocą metody pomiarowej E-68 (Test kontroli jakości, GE Silicones) [**H1**, **H2**, **H6**]. Obserwowany wpływ temperatury na szybkość polikondensacji można wytłumaczyć przez dalszą hydrolizę oligochlorofosfazenów w podwyższonej temperaturze i ich rozpad do katalitycznie nieaktywnych produktów (Schemat 7) [24, 25].



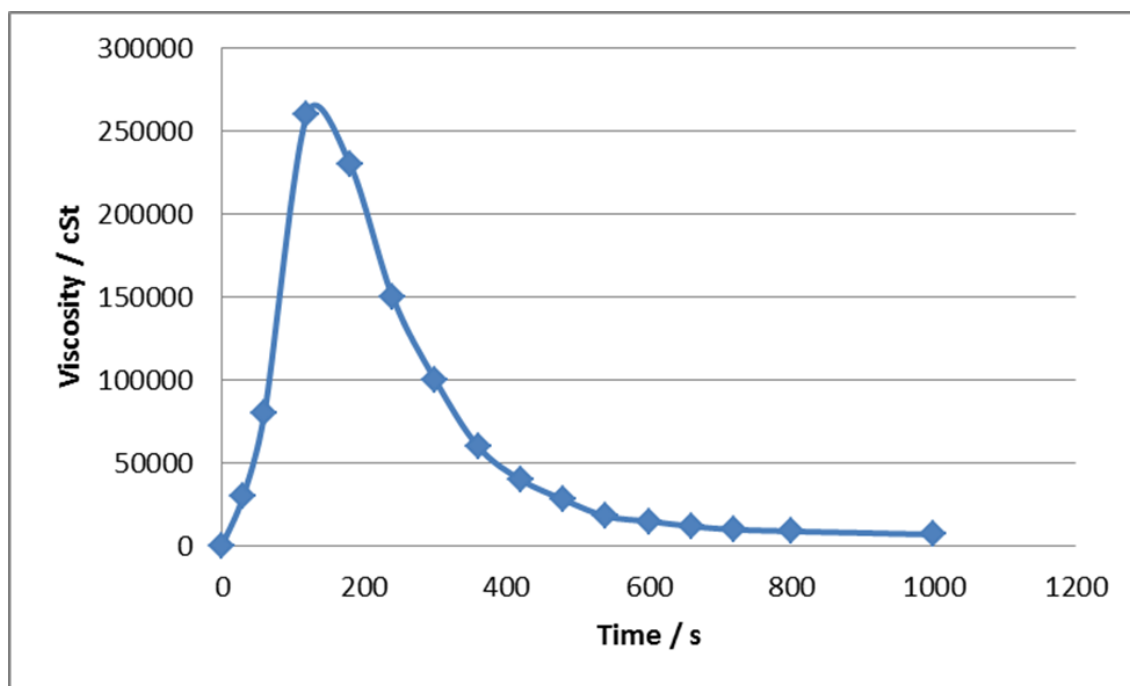
Schemat 7. Rozkład liniowych chlorofosfazenów

4.4. Proces redystrybucji polisiloksanów

Polimery dimetylosiloksanowe zakończone grupami trimetylosiloksanowymi, tzw. oleje silikonowe, są ważnym produktem handlowym. Są one otrzymywane na skalę przemysłową przez polimeryzację cyklicznych monomerów siloksanowych wobec regulatorów długości łańcucha np. liniowego dekametylotetrasiloksanu (MD₂M) [3]. Ten równowagowy proces prowadzi do otrzymania mieszaniny liniowego polisiloksanu i około 15 % cyklicznych oligomerów. Cykliczne oligomery są następnie usuwane z produktu końcowego przez dodatkową destylację. Zgodnie z literaturą patentową, katalizator Wackera pozwala na otrzymywanie polimerów silikonowych o bardzo niskiej zawartości cyklicznych oligomerów [8] na drodze polikondensacji i redystrybucji. Moim następnym zadaniem było sprawdzenie efektywności katalizatora **6** w procesie redystrybucji i otrzymanie olejów siloksanowych o

żądaney lepkości. W typowym doświadczeniu polikondensację mieszaniny oleju PS341 z dodatkiem niskocząsteczkowego oleju silikonowego zakończonego grupami winylodimetylsiloksanowymi (regulator długości łańcucha) w obecności 20 ppm katalizatora **6** prowadziłem w temperaturze 90°C pod ciśnieniem 0.1 mmHg. Obserwowane zmiany lepkości są przedstawione na rysunku 3.

Początkowo, dominuje szybka polikondensacja siloksanodioli i lepkość mieszaniny reakcyjnej gwałtownie rośnie do wartości powyżej 250000 cSt. Procesowi wzrostu lepkości towarzyszy silne pienienie i odparowywanie powstającej wody. Po około 2 minutach polikondensacja wydaje się być zakończona, mieszanina reakcyjna staje się klarowna i lepkość polimeru zaczyna spadać. Po około 10 minutach lepkość polimeru się stabilizuje i nie ulega zauważalnej zmianie nawet po dodaniu następnych 20 ppm katalizatora.

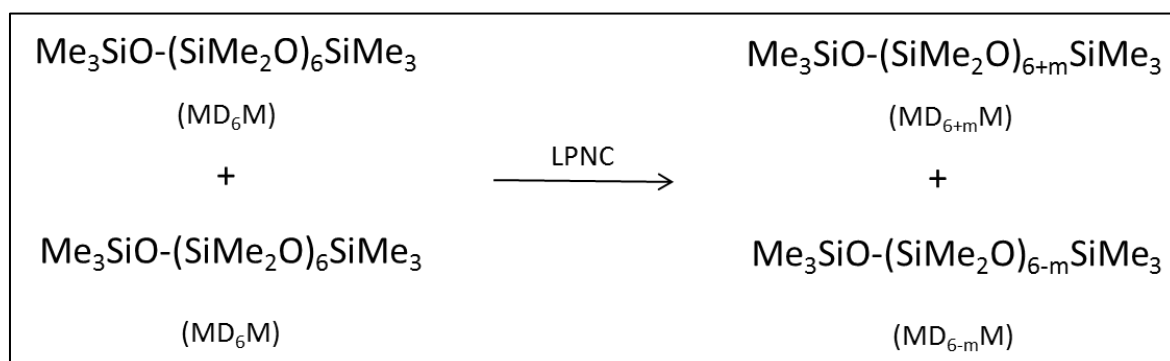


Rysunek 3. Przebieg polikondensacji mieszaniny 50 g PS 341 i 5 g oleju silikonowego zakończonego grupami winylodimetylosiloksanowymi ($M_n = 4200$) w obecności 20 ppm katalizatora **6** w temperaturze 90 °C, pod ciśnieniem 0.1 mmHg

Chromatografia żelowa otrzymanego polimeru potwierdziła powstanie oleju silikonowego o mono-modalnym rozrzucie mas cząsteczkowych, współczynnika polidispersyjności zbliżonym do 2 i niskiej zawartości cyklicznych oligomerów (poniżej 2%) [**H1**, **H2**, **H6**].

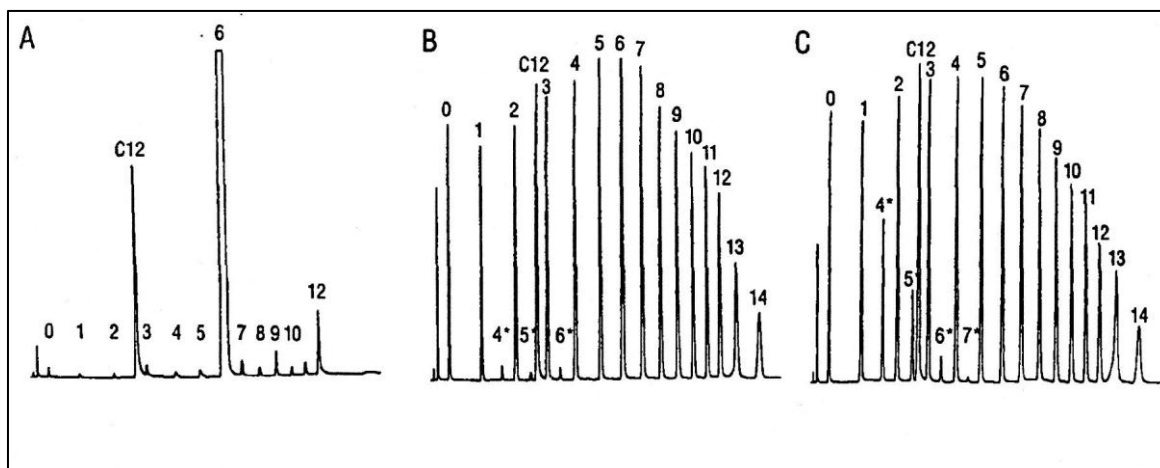
Na podstawie przeprowadzonych dodatkowo badań kinetycznych ustaliłem, że szybkość polikondensacji jest około 40-50 większa od szybkości dysproporcjonowania. Wyniki moich badań pozwoliły na opracowanie stosunkowo prostej i niedrogiej metody produkcji polimerów silikonowych o żądanej lepkości i składzie.

Prace kinetyczne redystrybucji polisiloksanów wykonałem stosując modelowy octadekametylooctasiloksan (MD₆M) (Schemat 8).



Schemat 8. Proces redystrybucji octadekametylooctasiloksanu (MD₆M) wobec LPNC

Badanie redystrybucji tego związku jest bardzo wygodne, gdyż zanik substratu i powstające produkty można śledzić za pomocą chromatografii gazowej (Rysunek 4). Rysunek 4 pokazuje, że w procesie redystrybucji MD₆M tworzy się seria homologicznych liniowych oligomerów MD_nM. Pary liniowych produktów z n równym 0 i 12; 1 i 11; 2 i 10... ; 5 i 7 tworzą się w równo-molowych ilościach co sugeruje, że dwie cząsteczki MD_nM biorą udział w procesie redystrybucji jednostek dimetylosiloksanowych. Cykliczne oligomery tworzą się znacznie wolniej i zaczynają być widoczne dopiero powyżej 60 % konwersji MD₆M. Stężenia cyklicznych D₄, D₅, D₆ są wciąż bardzo niskie po 10 godzinach prowadzenia reakcji, gdy liniowe oligomery uległy całkowitej redystrybucji i ich stężenia prawie nie zmieniają się w czasie (Rysunek 4B). Badana mieszanina liniowych i cyklicznych oligosiloksanów osiągnęła termodynamiczną równowagę po około 100 godzinach reakcji (Rysunek 4C) [18]. Te wyniki pokazują, że w obecności katalizatora **6** dominuje reakcja międzycząsteczkowej redystrybucji liniowych oligomerów, a wewnątrzcząsteczkowa reakcja cyklizacji jest silnie zwolniona. Taki przebieg procesu jest bardzo korzystny z technologicznego punktu widzenia, gdyż pozwala otrzymać liniowy polimer z niską zawartością związków cyklicznych w jednoetapowym procesie.



Rysunek 4. Chromatogram gazowy mieszaniny reakcyjnej MD₆M w obecności 1x10⁻⁴ mol/dm³ katalizatora **6** w temperaturze 35C [18].

A – 5% konwersji MD₆M

B – po ustaleniu równowagi związków liniowych (t= 600 min)

C – po ustaleniu termodynamicznej równowagi (t=6060 min)

Numer przy pikach odpowiadają oligomerom MD_nM

Numer z gwiazdką odpowiadają cyklicznym związkom D_n

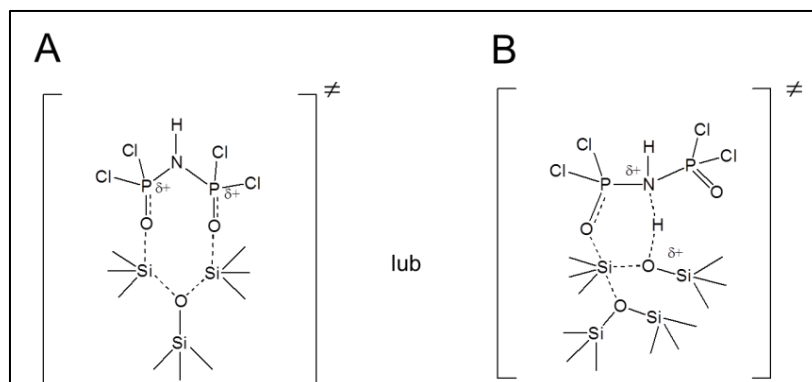
Moje badania kinetyczne (Tabela 6) jak również późniejsze prace Hagara [20] i Chojnowskiego [21, 25] wykazały dużą aktywność katalizatorów chlorofosfazenowych w tym procesie. Jednakże analog związku **7**, w którym atom wodoru został zastąpiony grupą metylową [P(O)Cl₂N(CH₃)P(O)Cl₂] nie jest zdolny do katalizowania procesów polikondensacji i redystrybucji liniowych siloksanodioli. Te wyniki wskazują na ważną rolę grupy imidofosforylowej w tym procesie [18, 25].

Tabela 6: Wpływ struktury katalizatora na względną szybkość redystrybucji MD₆M (R1) i stosunek szybkości zaniku MD₆M do szybkości tworzenia cyklicznego oligomeru D₆ (R_{MD6M}/R_{D6}). Badane reakcje były prowadzone w masie w obecności 1x10⁻⁴ mol/dm³ katalizatora [18]

Katalizator	R1	R _{MD6M} /R _{D6}
Katalizator 6	18200	280
PCl ₃ NP(O)Cl ₂ (7)	9000	170
P(O)Cl ₃ N(H)P(O)Cl ₂ (8)	9000	160
CF ₃ SO ₃ H	500	55
CH ₃ SO ₃ H	1	50

Wyznaczone parametry kinetyczne, jak również wysokie ujemne wartości entropi aktywacji, wskazują na tworzenie kompleksu aktywnego pomiędzy katalizatorem i dwoma cząsteczkami siloksanu [18, 25] (Schemat 9). W takim rozbudowanym kompleksie aktywnym wewnątrzcząsteczkowy atak nukleofilowy na krzem, prowadzący do tworzenia związków

cyklicznych, jest utrudniony, prawdopodobnie ze względów sterycznych, co wyjaśnia znacznie wolniejsze tworzenie się cyklicznych oligomerów siloksanowych w procesie redystrybucji MD₆M katalizowanym przez liniowe chlorofosfazy, w porównaniu do analogicznego procesu katalizowanego przez mocne kwasy protonowe (Tabela 6).

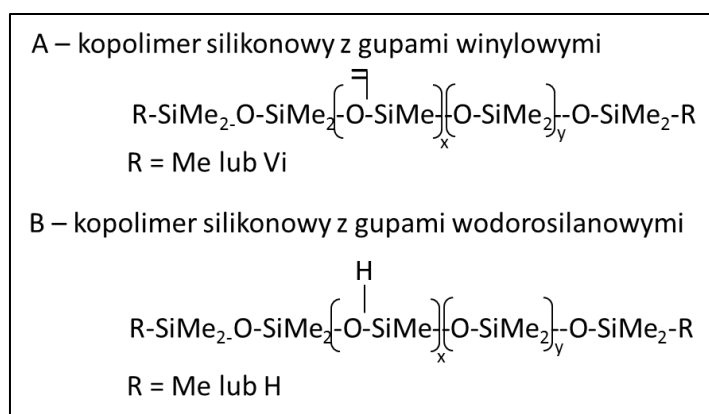


Schemat 9. Proponowane struktury kompleksu aktywnego: A - [25] , B - [18]

4.5. Opracowane zastosowania

4.5.1. Otrzymywanie funkcyjnych olejów silikonowych

Funkcyjne oleje silikonowe z grupami winylowymi o ogólnym wzorze (Schemat 10A) oraz polimery posiadające funkcyjne grupy hydrosilanowe (Si-H) (Schemat 10B) mają duże znaczenie praktyczne. Wymienione wyżej typy funkcyjnych polisiloksanów są podstawowym składnikiem powłok, klejów i gum silikonowych sieciujących w obecności katalizatorów platynowych.

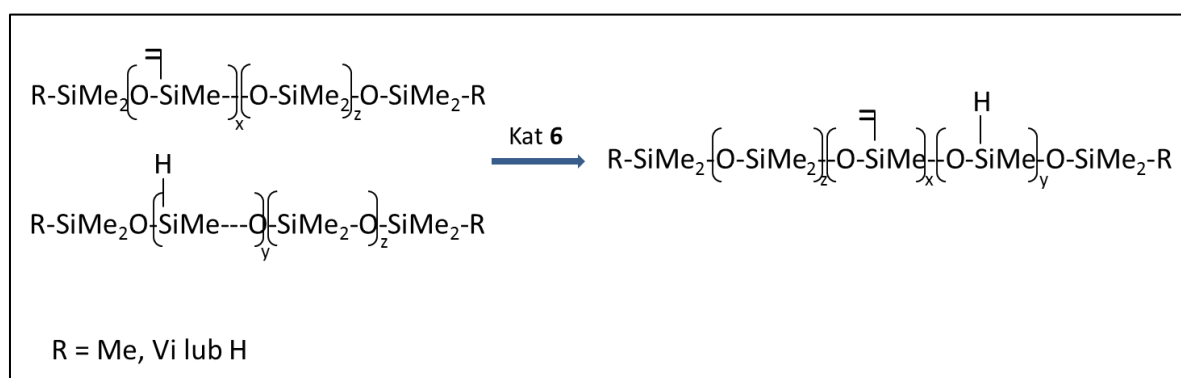


Schemat 10. Przykłady funkcyjnych kopolimerów silikonowych

Polimery z grupami winylowymi otrzymuje się przez polimeryzację katalizowaną silnymi zasadami, np. wodorotlenkiem potasu. Silne kwasy nie mogą być stosowane w tym procesie ze względu na konkurencyjną reakcję addycji silnego kwasu do grup winylowych. Natomiast

polimery z grupami hydrosililowymi otrzymuje się wyłącznie przez polimeryzację w obecności silnych kwasów, gdyż silne zasady reagują z grupą Si-H i prowadzą do szybkiego żelowania takich polisiloksanów [3].

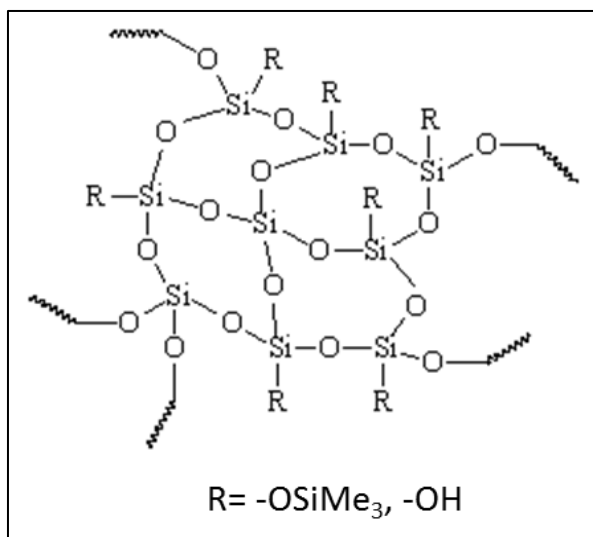
W moich badaniach stwierdziłem, że obie grupy funkcyjnych polymerów można otrzymywać w procesach katalizowanych przez krótkie liniowe chlorofosfazen np. katalizator **6** [**H1**, **H2**] [26]. Ta interesująca cecha liniowych chlorofosfazenów stwarza unikalną możliwość prostej syntezy mieszanych kopolimerów zawierających grupy winylowe i hydrosililowe na tym samym łańcuchu (Schemat 11) [**H2**] [27, 28, 29]. Tego typu nowe funkcyjne polisiloksany znalazły zastosowanie jako składniki mieszanek silikonowych sieciujących przez hydrosililowanie [28].



Schemat 11. Otrzymywanie mieszanych kopolimerów silikonowych w obecności katalizatora **6**

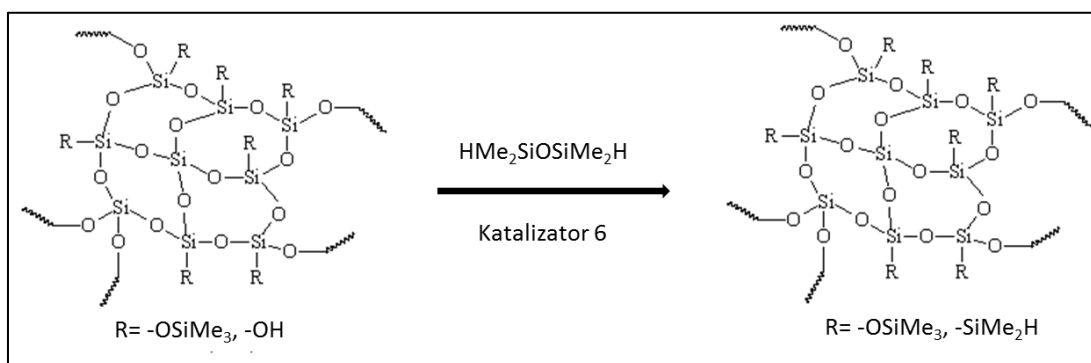
4.5.2. Otrzymywanie funkcyjnych żywic MQ

Żywice MQ są ważnym półproduktem używanym do produkcji klejów silikonowych, powłok samoprzylepnych i elastomerów silikonowych. Są one otrzymywane przez kontrolowaną hydrolizę mieszaniny czterofunkcyjnych monomerów takich jak tetrachlorosilan (SiCl_4) lub tetrametoksysilan ($\text{Si}(\text{OMe})_4$) i monofunkcyjnych związków takich jak trimetylochlorosilanu (Me_3SiCl) lub trimetylometoksysilanu ($\text{Me}_3\text{Si}(\text{OMe})$). Otrzymywane tak żywice mają silnie rozgałęzioną, nieregularną strukturę (Schemat 12) i niejednokrotnie zawierają znaczną ilość grup hydroksylowych, które mają ujemny wpływ na ich właściwości fizyczne i trwałość. Wprowadzenie grup funkcyjnych takich jak grupy winylowe i hydrosililowe do struktury żywic MQ ma również ważne znaczenie technologiczne, szczególnie przy produkcji silikonowych powłok samoprzylepnych i elastomerów silikonowych [30, 31].



Schemat 12. Uproszczona struktura żywicy MQ

Obecnie takie funkcyjne żywice MQ otrzymuje się przez reakcje surowej żywicy MQ ze stosunkowo drogimi disilazanami (tetrametylodisilazanem lub diwinylotetrametylodisilazanem). Stwierdziłem, że w obecności LPNC, jak również katalizatora **6**, surowa żywica MQ reaguje ze znacznie tańszymi funkcyjnymi disiloksanami, np. tetrametylodisiloksanem. Utworzona nowa żywica zawiera funkcyjne grupy Si-H i jest prawie całkowicie pozbawiona grup silanolowych (Schemat 13) [**H3**]. Analogiczna reakcja z diwinylotetrametylodisiloksanem prowadzi do otrzymania żywicy MQ z grupami winylowymi.



Schemat 13. Otrzymywanie funkcyjnej żywicy MQ wobec katalizatora **6**

Wykazałem ponadto, że stosując tę metodę można wprowadzać ugrupowania fenyłowe (materiały silikonowe o wysokim współczynniku załamania światła) oraz grupy fluoroalkilowe [**H3**].

4.5.3. Otrzymywanie hydrofobowej krzemionki

Nienapełnione kauczuki silikonowe posiadają względnie niską wytrzymałość na zerwanie. Ich właściwości mechaniczne można znacznie poprawić przez dodatek krzemionki

koloidalnej, jako wypełniacza wzmacniającego [3, 32]. Krzemionkę koloidalną otrzymuje się przez spalanie metylotrichlorosilanu i czterochloru krzemu, które są produktami ubocznymi syntezy bezpośredniej. Otrzymana krzemionka płomieniowa o wielkości ziaren w granicach 10-20nm zawiera na powierzchni znaczną ilość grup hydroksylowych. Obecność grup hydroksylowych ma negatywny wpływ na proces mieszania polimerów siloksanowych z surową krzemionką oraz na właściwości fizyczne końcowego kauczuku. Dlatego też większość kauczków silikonowych zawiera krzemionkę, która wcześniej została poddana procesowi hydrofobizacji (usunięcia grup hydroksylowych). Taką hydrofobową koloidalną krzemionkę otrzymuje się w reakcji krzemionki płomieniowej z nadmiarem cyklicznych i liniowych oligosiloksanów lub heksametylodysilazanu w wysokiej temperaturze pod zwiększonym ciśnieniem [3, 5, 33, 34]. Konieczność hydrofobizacji podwyższa koszt krzemionki koloidalnej. Obniżenie ceny hydrofobowej krzemionki ma znaczący wpływ na całkowity koszt produkcji kauczków silikonowych i na końcowy efekt finansowy. Dlatego też zaangażowałem się w opracowanie nowej, bardziej ekonomicznej metody otrzymywania takiej hydrofobowej krzemionki. Moje badania wykazały, że reakcja surowej krzemionki z mieszaniną niedrogiego heksametylodysiloksanu w obecności LPNC lub katalizatora **6** w temperaturze około 120°C prowadzi do otrzymania pożądanej hydrofobowej krzemionki w krótkim czasie (około 20 minut). Ten nowy proces pozwala na znacznie obniżenie kosztu otrzymywania hydrofobowej krzemionki i został opatentowany [**H4**].

4.5.4. Nowy sposób usuwania usieciowanych powłok silikonowych

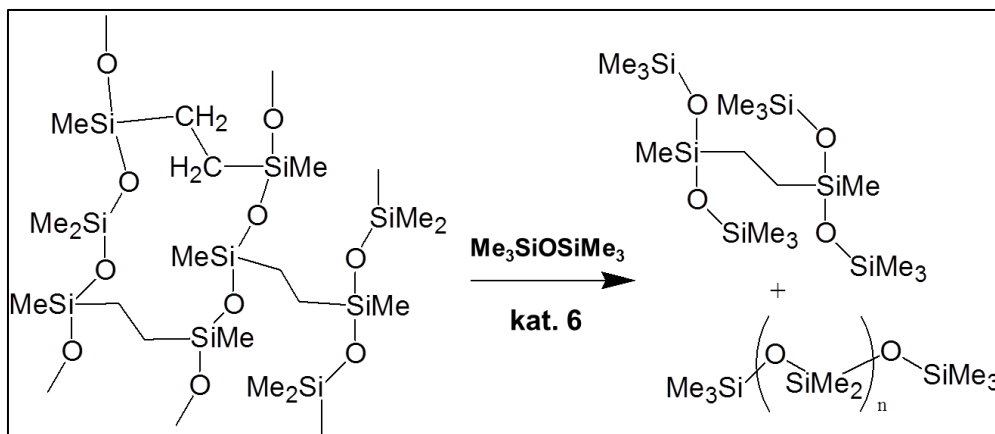
W miarę wzrostu integracji układów scalonych i miniaturyzacji urządzeń elektronicznych ilość układów scalonych i innych podzespołów elektronicznych montowanych na jednej płycie ciągle rośnie, co powoduje wzrost ceny jednostkowej takich płyt. Niejednokrotnie silnie zintegrowane płyty elektroniczne są dodatkowo chronione przed niekorzystnym wpływem środowiska przez zalewy silikonowe [35]. Ze względu na wysoki koszt silnie zintegrowanych płyt elektronicznych ich naprawa, która w wielu przypadkach ogranicza się do wymiany jednego zepsutego podzespołu, staje się opłacalna. Jednakże ochronna powłoka silikonowa musi być usunięta z płyty elektronicznej przed jej naprawą. Trzy metody usuwania usieciowanych silikonów są obecnie stosowane [36]:

1. Zanurzenie płyty elektronicznej w agresywnym rozpuszczalniku takim jak chlorek metylenu lub toluen w celu zmiękczenia usieciowanego silikonu, a następnie jego mechaniczne usunięcie.
2. Zanurzenie płyty elektronicznej w mieszaninie toluenu z kwasem alkilosulfonowym, który degradowe usieciowaną powłokę silikonową.

3. Zanurzenie płyty elektronicznej w silnie zasadowym roztworze alkoholowym, który degraduje usieciowaną powłokę silikonową.

Stosowanie silnego kwasu lub zasady ma jednak niekorzystny wpływ na wiele układów elektronicznych.

Dlatego też opracowanie nowej metody pozwalającej na szybkie, stosunkowo tanie usunięcie powłoki silikonowej bez ujemnego wpływu na pozostałe układy elektroniczne jest ważne dla przemysłu elektronicznego. Jak już wspomniałem wcześniej, związek **6** jest bardzo efektywnym katalizatorem redystrybucji polimerów liniowych [**H1**, **H2**, **H6**], który to proces polega na rozerwaniu wiązania siloksanowego w długim łańcuchu polimerowym i jego zakończenie grupą trialkylsililową. Bazując na tej wiedzy, postanowiłem sprawdzić czy usieciowana powłoka silikonowa ulegnie degradacji po zanurzeniu w heksametylodisiloksanie (MM) w obecności katalizatora **6** oraz związków **3** i **7**. Te doświadczenia pokazały, że taka powłoka silikonowa ulega całkowitej degradacji do rozpuszczalnych oligosiloksanów i oligokarbosiloksanów w czasie około 15 minut od zanurzenia w MM w temperaturze 50°C, w obecności katalizatora **6** (Schemat 14).



Schemat 14. Uproszczony schemat degradacji usieciowanego kauczuku silikonowego wobec katalizatora **6** i MM

Tak oczyszczona z silikonu płyta elektroniczna po dokładnym wypłukaniu w łaźniach z alkoholem izopropylowym i czystym MM oraz wysuszeniu może być poddana procesowi naprawy. Roztwór związków chlorofosfazenowych w MM, ze względu na ich znikomy charakter kwasowy, nie powoduje widocznego uszkodzenia układów elektronicznych. Ten nowy proces usuwania powłok silikonowych został opatentowany [**H5**]. Muszę jednak dodać, że tę metodę można używać tylko do usuwania usieciowanych powłok silikonowych, które nie zawierają wypełniaczy o charakterze zasadowym takich jak kreda, kaolin czy też tlenek glinu.

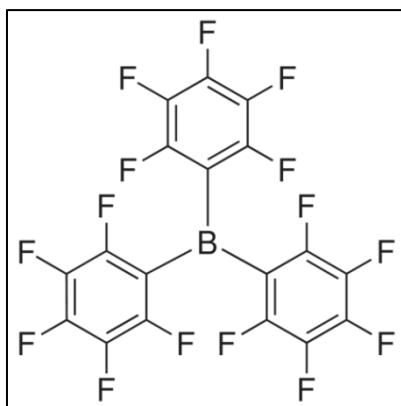
4.6. *Zalety nowej generacji katalizatorów oligofosfazenowych*

Podsumowując ten rozdział moich badań chciałbym podkreślić, że opracowana przeze mnie grupa katalizatorów oligochlorofosfazenowych ma wiele zalet w porównaniu do klasycznego katalizatora Wackera. Ich duża aktywność katalityczna, niejonowa struktura, znacznie niższa zawartość chloru, jak również możliwość ich termicznej dezaktywacji pozwalają na produkcję polimerów siloksanowych o obniżonej zawartości jonowych zanieczyszczeń w szybkim jednoetapowym procesie. Stosunkowa dobra mieszalność nowych katalizatorów w polidimetylsiloksanach pozwala na wyeliminowanie potrzeby używania rozpuszczalników organicznych. Duża aktywność oligochlorofosfazenów w procesie redystrybucji oraz tolerancja na obecność grup winylowych i grup hydrosililowych umożliwia otrzymywanie kopolimerów siloksanowych zawierających oba rodzaje grup funkcyjnych i o niskiej zawartości związków cyklicznych. Przetawione powyżej zalety tej nowej grupy katalizatorów pozwoliły na wdrożenie do produkcji w GE Silicones szeregu nowych procesów technologicznych prowadzących do wytworzenia cennych produktów silikonowych.

5. *Badania nad zastosowaniem tris(pentafluorofenylo)boranu jako katalizatora procesów prowadzących do tworzenia wiązań siloksanowych*

5.1. *Zastosowanie tris(pentafluorofenylo)boranu w chemii organicznej*

Tris(pentafluorofenylo)boran, $B(C_6F_5)_3$, (**9**), (Schemat 15) został otrzymany po raz pierwszy w latach sześćdziesiątych [37], ale jego duże zastosowanie w chemii organicznej rozwinęło się szeroko w ostatnich dwóch dekadach [38, 39, 40, 41]. Jest to wyjątkowo stabilny, odporny na hydrolizę, kwas Lewisa o mocy porównywalnej do BF_3 [42].

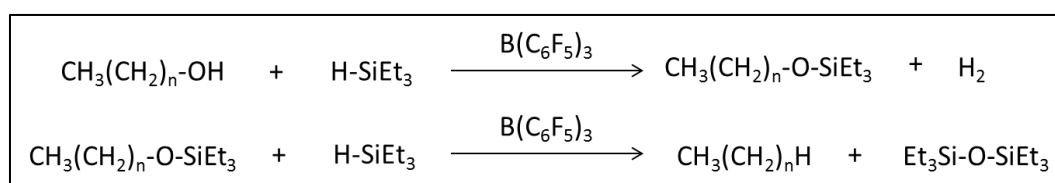


Schemat 15. Tris(pentafluorofenylo)boran (**9**)

Związek **9** jest używany w wielu ważnych procesach syntetycznych, takich jak polimeryzacji dienów i olefin wobec katalizatorów metallocenowych [43, 44, 45, 40], reakcjach Dielsa-

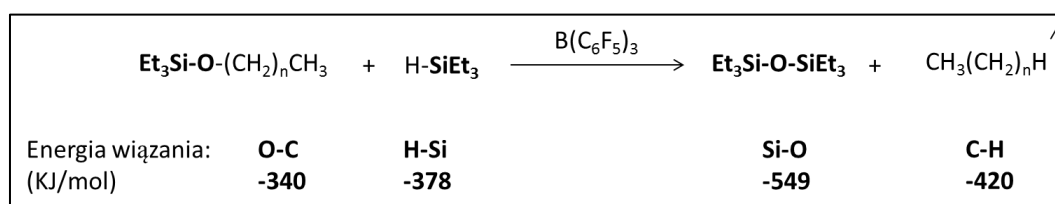
Aldera [41], kondensacji aldolowej [46] czy też alilowaniu alkoholi [47]. Ostatnio boran **9** został opisany jako katalizator reakcji redukcji związków organicznych przez wodorosilany. Trietylosilan (Et_3SiH) w obecności katalitycznych ilości boranu **9** szybko redukuje wiele związków zawierających grupę karbonylową takich jak aldehydy, estry, czy też kwasy karboksylowe [48, 49, 50]. Te same reagenty były używane do hydrosililowania olefin [51] oraz sililowania alkoholi i fenoli [52]. Alkohole i etery są całkowicie redukowane do alkanów, jeśli trietylosilan jest użyty w nadmiarze [53, 54]. Boran **9** był również wykorzystany jako katalizator kondensacji polisiloksanów zakończonych grupami silanolowymi z hydrosilanami i hydrosiloksanami [55]. Ten opatentowany proces prowadzi do szybkiego tworzenia usieciowanych polisiloksanów, któremu to procesowi towarzyszy uwalnianie wodoru jako produktu ubocznego.

Przedstawione powyżej reakcje sililowania alkoholi, jak również ich redukcji do węglowodorów wobec układu $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, przebiegają zgodnie z dwuetapowym procesem (Schemat 16). W pierwszym etapie odpowiedni eter sililowy tworzy się w wyniku reakcji alkoholu z równomolową ilością Et_3SiH . Produktem ubocznym tej reakcji jest wodór [52]. W drugim etapie utworzony eter sililowy reaguje z następną cząsteczką Et_3SiH . Ta reakcja prowadzi do utworzenia węglowodoru i heksaetylodisiloksanu jako produktu ubocznego. Zgodnie z pracami Piersa i Gevorgyana, redukcja pierwszorzędowych alkoholi przez trietylosilan zachodzi szybko, praktycznie ilościowo, w temperaturze pokojowej, w obecności katalitycznych ilości boranu **9** [52, 53, 54].



Schemat 16. Proces redukcji alkoholi alkilowych wobec układu $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Analizując na ten proces (Schemat 16) z punktu widzenia chemika zajmującego się chemią polisiloksanów, zadałem sobie pytanie czy ten proces można wykorzystać w tworzeniu wiązania siloksanowego (Schemat 17).

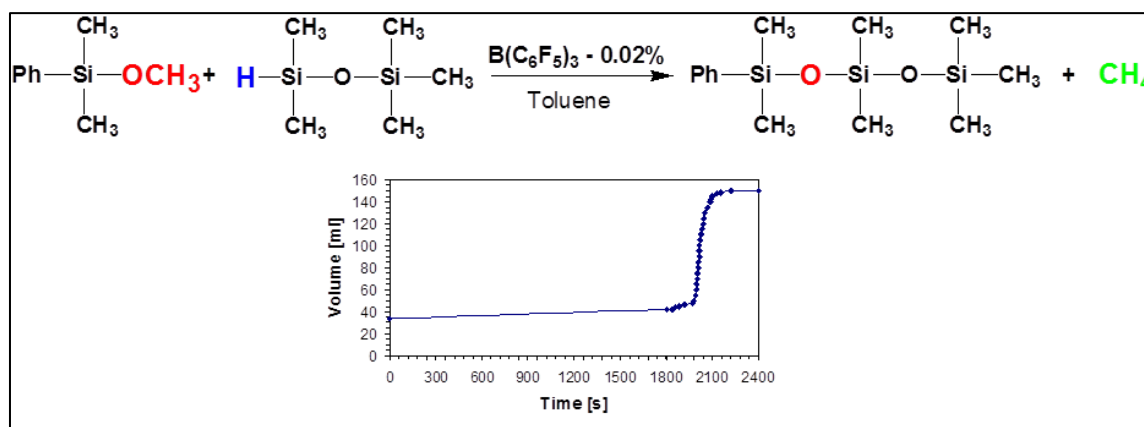


Schemat 17. Nowy proces kondensacji prowadzący do utworzenia wiązania siloksanowego i energie wiązań chemicznych uczestniczących w tej reakcji [4, 56]

Moje badania odpowiedziały twierdząco na to pytanie i doprowadziły do odkrycia nowego procesu tworzenia polimerów siloksanowych. Wyjaśniły one również szereg innych pokrewnych procesów katalizowanych przez boran **9**, które omawiam poniżej.

5.2. Odkrycie reakcji kondensacji prowadzącej do utworzenia wiązania siloksanowego

Jak już wspomniałem we wstępie, prace Piersa i Gevorgyana poświęcone redukcji tlenowych związków organicznych wobec katalitycznych ilości boranu **9** [52, 53, 54] zainspirowały mnie do zbadania aktywności katalizatora **9** w nowym procesie kondensacji pomiędzy alkoksylsilanem i hydrosilanem prowadzącym do utworzenia wiązania siloksanowego. Taka reakcja przebiega z rozerwaniem wiązań C-O and Si-H i utworzeniem dwóch nowych wiązań: Si-O and C-H (Schemat 17). Analiza energii tych wiązań wskazuje, że taki proces powinien być silnie egzotermiczny, obliczona entalpia reakcji jest bliska -250 kJ/mol [**H11**] [57].



Rysunek 6. Przebieg reakcji 0.005 mola fenyldimetyłometoksylsilanu z 0.005 molem pentametyłodisiloksanu w 40 ml toluenu wobec 1.6×10^{-5} mola boranu **9** w temperaturze pokojowej

W moim pierwszym doświadczeniu do roztworu zawierającego równomolowe ilości fenyldimetyłometoksylsilanu i pentametyłodisiloksanu w toluenie dodałem katalityczną ilość boranu **9** w temperaturze pokojowej. Po kilkuminutowym okresie indukcji zaobserwowałem bardzo gwałtowną reakcję przebiegającą z wydzieleniem znacznej ilości gazowego produktu (Rysunek 6). Analiza chromatograficzna otrzymanego roztworu pokazała całkowity zanik obu substratów i ich konwersję do nowego trisiloksanu. Gazowy produkt uboczny został zidentyfikowany jako metan. To proste doświadczenie wykazało, że badana reakcja jest bardzo szybka i przebiega ilościowo do utworzenia wiązania siloksanowego, a taki proces może mieć zastosowanie w chemii polimerów [**H7**, **H10**, **H11**] [57]. Ponieważ produktem

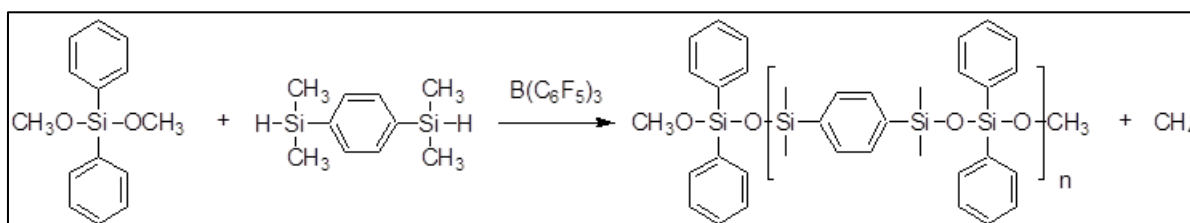
ubocznym tej reakcji jest węglowódor, postanowiłem nazwać ten proces polikondensacją z wydzielaniem węglowodoru (Dehydrocarbon condensation).

5.2.1. Nowe możliwości syntetyczne polikondensacji z wydzielaniem węglowodoru katalizowanej przez tris(pentafluorofenilo)boran

Po odkryciu nowej reakcji kondensacji prowadzącej do utworzenia wiązania siloksanowego przeprowadziłem szereg wstępnych doświadczeń w celu rozpoznania możliwości syntetycznych tego nowo odkrytego procesu kondensacji. Najważniejsze wyniki będą przedstawione w następnych podrozdziałach.

5.2.1.1. Otrzymywanie regularnych kopolimerów siloksanowych w procesach polikondensacji katalizowanych przez tris(pentafluorofenilo)boran

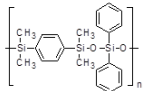
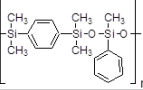
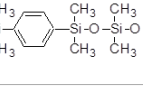
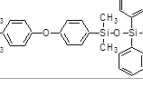
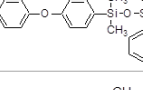
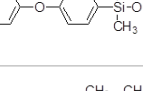
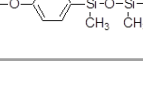
Kopolimery siloksanowe z blokami arylosiloksanowymi ze względu na ich unikalne właściwości takie jak plastyczność w niskich temperaturach, duża odporność termiczna, zdolność do tworzenia trwałych mieszanek z polimerami posiadającymi bloki aryłowe i niską palność stanowią klasę materiałów o potencjalnie dużym znaczeniu praktycznym [58, 59, 60, 61]. Ich zastosowanie jest jednak ograniczone z powodu braku dogodnej i wysoko wydajnej metody syntezy tego typu kopolimerów. Regularne kopolimery arylosiloksanowe można otrzymać przez dehydrokondensację, czyli kondensację z wydzielaniem wodoru, hydrosilanów z silanodiolami wobec kompleksów metali szlachetnych [62, 63, 64, 65]. Jest to jednak stosunkowo wolna reakcja, która wymaga stosowania dużych ilości drogiego katalizatora, a jej produktem ubocznym jest niebezpieczny wodór. Dlatego też zdecydowałem się na sprawdzenie efektywności nowo odkrytej reakcji kondensacji do syntezy kopolimerów arylosiloksanowych (Schemat 18) [H11].



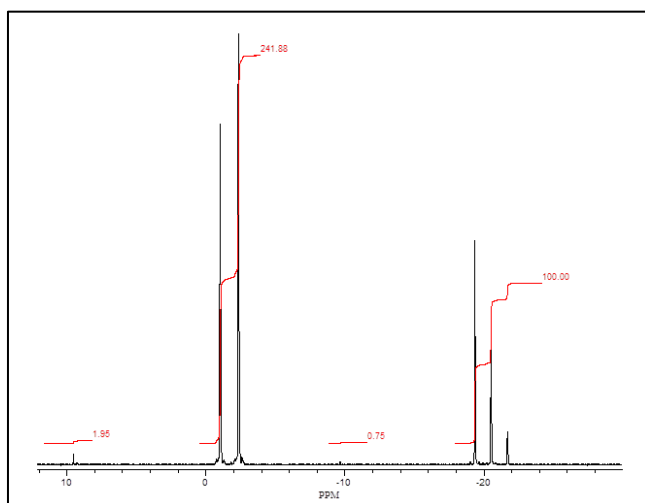
Schemat 18. Polikondensacja difenyldimetoksysilanu (**10**) z bis(dimetylosililo)benzenem (**11**) wobec boranu **9**

Nowa metoda okazała się wyjątkowo skuteczna i pozwoliła na otrzymanie szeregu kopolimerów arylosiloksanowych o średniej masie cząsteczkowej od około 10000 Da do ponad 50000 Da z wysoką wydajnością w krótkim czasie, poniżej 3 godzin (Tabela 7) [H11].

Tabela 7. Kopolimery arylosiloksanowe otrzymane w wyniku polikondensacji z wydzieleniem węglowodoru wobec boranu **9** [H11]

Polymer	[B(C ₆ F ₅) ₃] (mol/l)	M _w	M _w /M _n	T _g (°C)	% yield
	2.90x10 ⁻⁴	30.3 x10 ³	2.78	-7.7	83
	6.39x10 ⁻⁴	11.7 x10 ³	1.65	-35.5	80
	6.10x10 ⁻⁴	49.1 x10 ³	2.24	-59.5	92
	1.95x10 ⁻³	53.0 x10 ³	6.30	-3	58
	1.95x10 ⁻³	15.9 x10 ³	2.20	-23.8	89
	1.95x10 ⁻³	26.1 x10 ³	2.38	-22.8	90
	9.76x10 ⁻⁴	29.6 x10 ³	2.34	-12.5	95

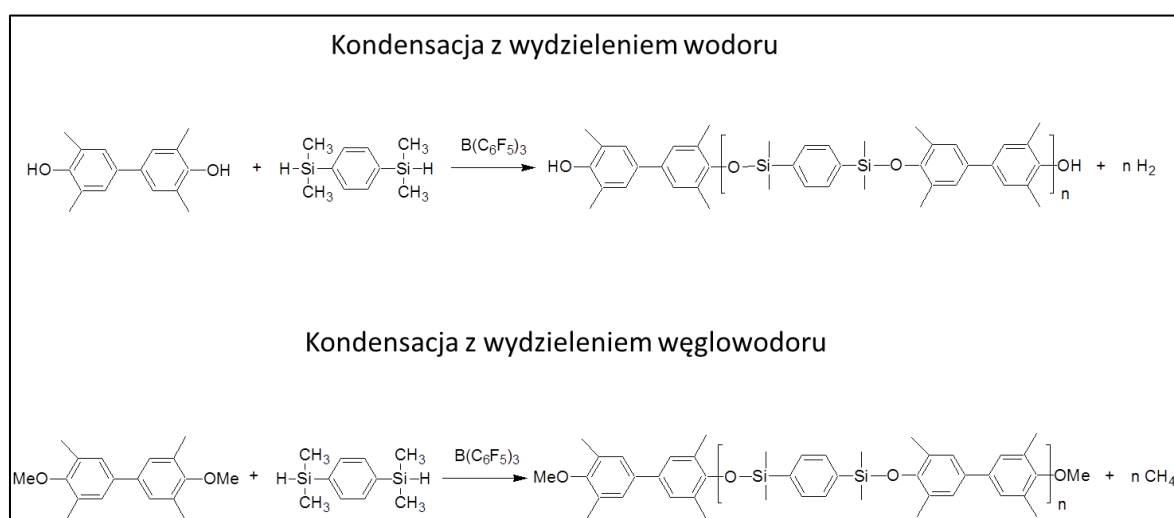
Ich widma ²⁹Si NMR potwierdzają doskonale naprzemienną strukturę. Jednakże, w przypadku reakcji polikondensacji dimetoksyarylosilanu **10** z tetrametylodisiloksanem (^HMM^H) widmo ²⁹Si NMR otrzymanego polimeru jest znacznie bardziej skomplikowane (Rysunek 7). Obecność trzech sygnałów w zakresie -19.5 ÷ -21.7 ppm wskazuje na istnienie bloków dimetylsiloksanowych o różnej długości w łańcuchu głównym tego polimeru [H11].



Rysunek 7. Widmo ²⁹Si NMR kopolimeru otrzymanego w wyniku reakcji związku **10** z tetrametylodisiloksanem (^HMM^H) wobec 6x10⁻⁴ mol/l (**9**)

Tego typu dłuższe bloki dimetylosiloksanowe tworzą się prawdopodobnie w wyniku procesów ubocznych takich jak wymiany grup funkcyjnych pomiędzy cząsteczkami substratów lub reakcji redystrybucji $^HMM^H$. Takie uboczne procesy będą dokładniej omówione w dalszej części mojej rozprawy.

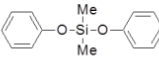
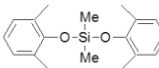
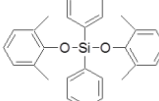
Piers [52] i Gevorgyan [53, 54] niezależnie wykazali, że fenole, jak również ich etery alkilowe nie ulegają całkowitej redukcji do węglowodorów nawet przy dużym nadmiarze hydrosilanu wobec katalizatora **9**. Kończym produktem tych reakcji są silylowane etery fenoli. Dlatego też, razem z Dr. J. Cella z GE, zdecydowaliśmy się na zbadanie możliwości otrzymywania nowej klasy kopolimerów aryloksysiloksanowych przez kondensacje makromerów zakończonych grupami fenolowymi lub ich eterami alkilowymi z segmentami silanowymi lub siloksanowymi zakończonymi grupami Si-H (Schemat 19) wobec katalitycznych ilości boranu **9** [**H10**, **H15**].



Schemat 19. Procesy dehydrokondensacji i kondensacji z wydzielaniem węglowodoru prowadzące do powstania kopolimerów aryloksysiloksanowych

Wykazaliśmy, że te procesy zachodzą z dobrą wydajnością i pozwalają na otrzymanie szeregu nowych kopolimerów aryloksysiloksanowych o średnich masach cząsteczkowych aż do stu tysięcy. Oczywiście takie nowe kopolimery zawierające wiązanie sililoeterowe w łańcuchu głównym, wykazują stosunkowo niską odporność na hydrolizę i alkoholizę [4]. Jednakże, te niepożądane procesy, prowadzące do degradacji polimeru, można znacznie zahamować przez rozbudowę podstawników organicznych na atomie krzemu lub w grupie fenyłowej (Tabela 8) [**H15**].

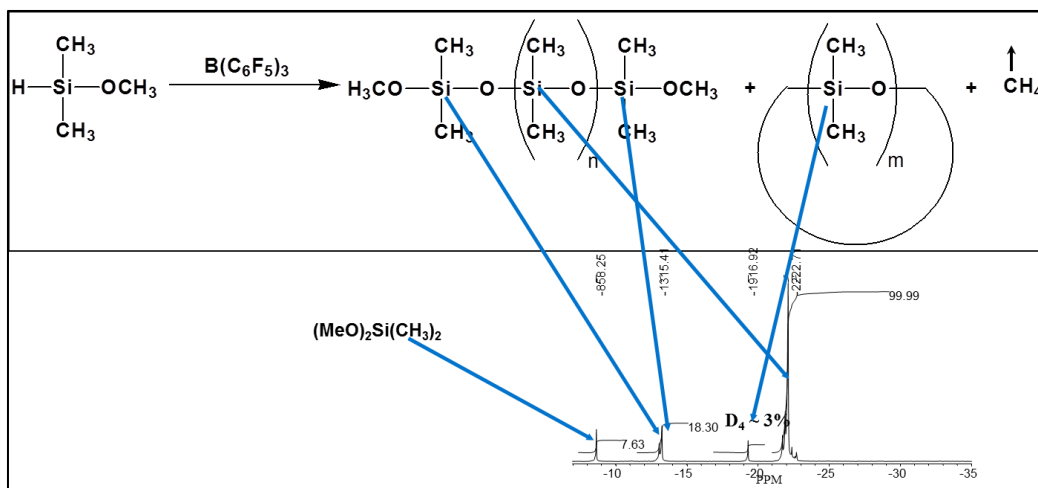
Tabela 8. Względne czasy półtrwania modelowych eterów sililowych w reakcji metanolizy w temperaturze 25 °C

Związek	Względny $t_{1/2}$ (godzina)
	1
	96
	1050

Zastąpienie grupy fenylowej przez grupę 2,6-dimetylofenylową zwalnia proces metanolizy stukrotnie, zaś dodatkowe zastąpienie podstawników metylowych na atomie krzemu przez grupy fenyłowe podwyższa odporność na metanolizę ponad tysiąckrotnie (Tabela 8). Takie nowe poliaryloksysiloksany z rozbudowanymi podstawnikami wokół wiązania eterowego mają stabilność hydrolityczną pozwalającą na ich szereg potencjalnych zastosowań [H10, H15].

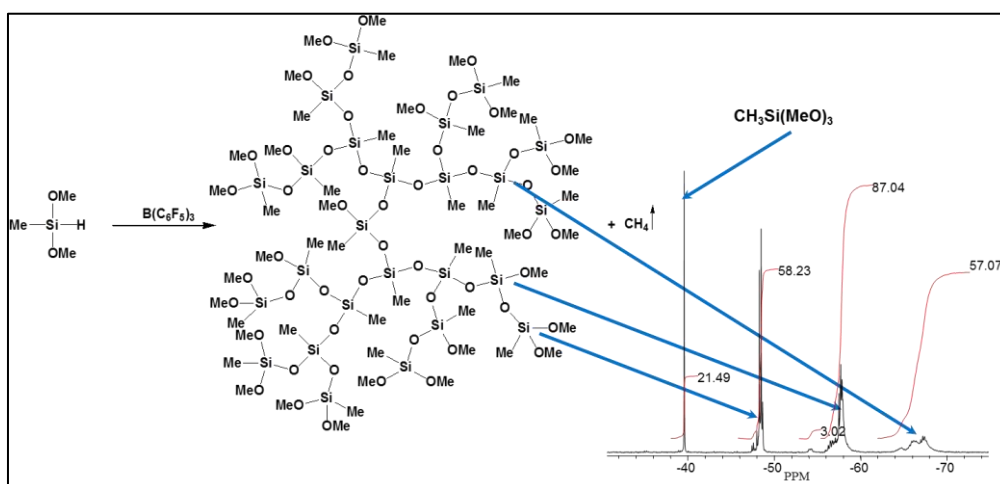
5.2.1.2. Samokondensacja monomerów posiadających funkcyjne grupy alkoksylowe i hydrosilanowe

Samokondensacja monomerów, które posiadają obie grupy funkcyjne wymagane do przebiegu kondensacji, jest dobrze znana w chemii polimerów [66]. Zazwyczaj tego typu monomery nazywamy monomerami typu AB lub AB_n, gdzie litera „A” oznacza pierwszą grupę funkcyjną, litera „B” druga grupę funkcyjną niezbędną w procesie kondensacji, zaś indeks dolny „n” ilości grup funkcyjnych typu B [67]. Dimetylmetyloksysilan [Me₂Si(H)(OMe)], (12) jest dostępnym w sprzedaży stabilnym półproduktem. Jest on stosowany do otrzymywania organicznych alkoksylanów przez hydrosililowanie olefin. Hydrosilan 12 posiada grupę metoksyłową i grupę Si-H, tak więc powinien on ulegać samokondensacji wobec boranu 9. Rzeczywiście, jak jest to przedstawione na rysunku 8, powolne wkraplanie związku 12 do roztworu katalizatora 9 w suchym toluenie prowadzi do otrzymania liniowych oligomerów siloksanowych oraz około 3% cyklicznego D₄ i małej ilości dimetylodimetoksysilanu [H7, H10] [57]. Prawdopodobnie reakcja wymiany grup funkcyjnych jest odpowiedzialna za tworzenie dimetylodimetoksysilanu, który to proces będzie opisany w dalszej części tej rozprawy.



Rysunek 8. Schemat samokondensacji związku **12** wobec boranu **9** oraz widmo ^{29}Si NMR powstałych produktów [57]

Dimetoksymetylosilan, $[MeSi(H)(OMe)_2]$, (**13**), jest również łatwo dostępnym związkiem stosowanym w przemyśle silikonowym. Związek **13** reprezentuje klasę monomerów AB_2 gdyż posiada jedną grupę Si-H i dwie grupy metoksyłowe. Zgodnie z pionierskimi pracami Webstera, polikondensacja tego typu monomeru powinna prowadzić do powstania nieusieciowanego, silnie rozgałęzionego, wielofunkcyjnego polimeru [67, 68]. Wykazałem, że również w tym wypadku powolne wkraplanie silanu **13** do roztworu katalizatora **9** w suchym toluenie prowadziło do bardzo szybkiej reakcji z wydzielaniem metanu jako produktu ubocznego [**H7**, **H10**] [57]. Wydzielony produkt jest cieczą o dużej lepkości łatwo rozpuszczalną w suchych rozpuszczalnikach. Analiza powstałego produktu wskazuje, że jest to silnie rozgałęziony polimer typu $TD^{OR}M^{OR}_2$ posiadający około 32% grup T, $[MeSi(O-)_3]$, 35% grup D^{OMe} , $[MeSi(OMe)(O-)_2]$ i 33% grup M^{OMe}_2 , $[MeSi(OMe)_2(O-)]$ (Rysunek 9).

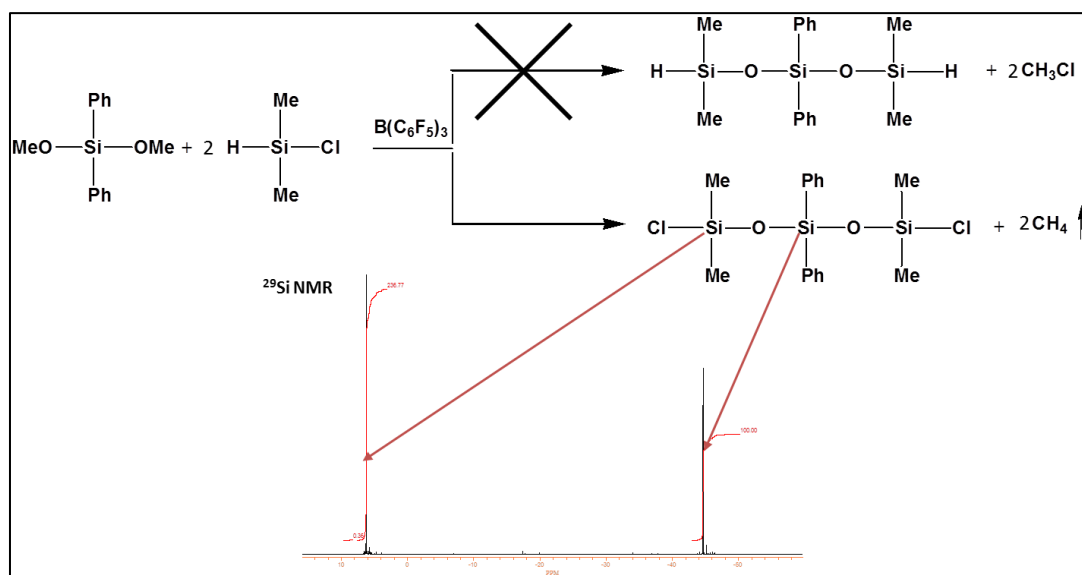


Rysunek 9. Schemat samokondensacji związku **13** wobec boranu **9** oraz widmo ^{29}Si NMR powstałego produktu [57]

Została również przeprowadzona analogiczna reakcja kondensacji trimetoksysilanu, $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ (**14**) [H17]. Związek **14** reprezentuje klasę monomerów AB_3 monomerów. Jego samokondensacja prowadzi do ciekłej żywicy typu $\text{QT}^{\text{OR}}\text{D}^{\text{OR}}_2$ o średniej masie cząsteczkowej 4300 Da [H17]. Tego typu nowe silnie rozgałęzione polimery, posiadające wysokie stężenie grup metoksyowych, mogą mieć duże znaczenie technologiczne jako środki sieciujące lub podwyższające właściwości przyczepne powłok silikonowych. W obu wypadkach samokondensacji związków **13** i **14** obserwowałem konkurencyjną reakcję wymiany grup funkcyjnych, prowadzącą do powstania trimetoksymetylosilanu lub tetrametoksysilanu.

5.2.1.3. Kondensacja dimetylochlorosilanu z alkoksylanami

Jak już wspominałem we wstępie (Tabela 1) typowe kwasy Lewisa katalizują reakcję alkoksylanu z chlorosilanem, który to proces prowadzi do utworzenia wiązania siloksanowego z wydzielaniem chlorku metylu jako produktu ubocznego [3, 4].



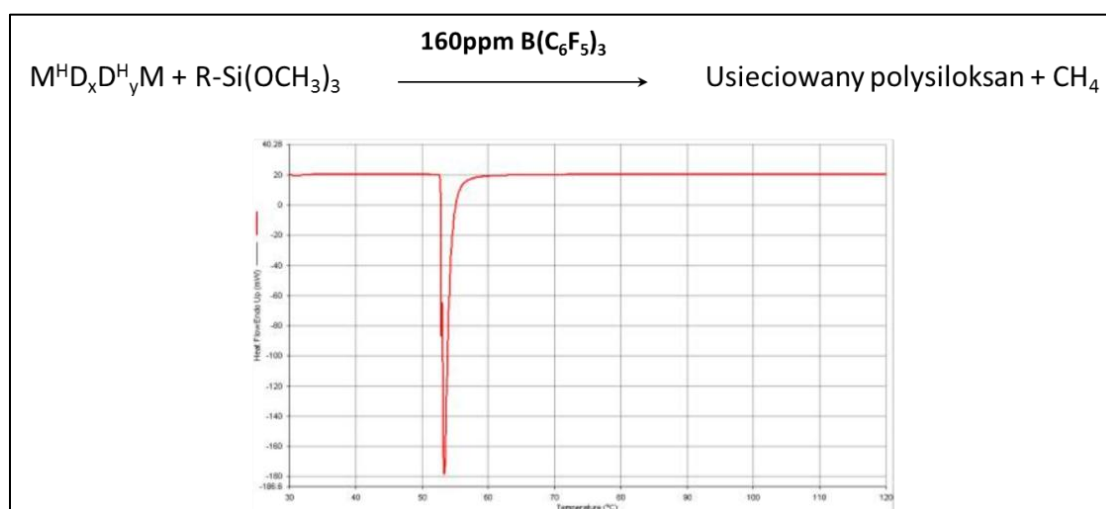
Rysunek 10. Schemat kondensacji difenyldimetoksysilanu z dimetylochlorosilanem **15** wobec boranu **9** oraz widmo ^{29}Si NMR powstałego produktu [57]

Dostępny w sprzedaży monomer, dimetylochlorosilan ($\text{HSi}(\text{Me})_2\text{Cl}$) (związek **15**), pozwala na zbadanie współzawodnictwa tej klasycznej kondensacji prowadzącej do wydzielania chlorku metylu, z nowo odkrytym procesem kondensacji wobec kwasu Lewisa **9**. We wstępnym doświadczeniu do roztworu difenyldimetoksysilanu i związku **15** dodałem około 0.02% boranu **9**. Dodatek katalizatora zainicjował szybki proces prowadzący do wydzielania gazowego produktu ubocznego. Widmo ^{29}Si NMR utworzonego produktu wskazuje na utworzenie tylko jednego związku ($\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Ph})_2-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$) (Rysunek 10), co

świadczy, że w przypadku boranu **9** klasyczna polikondensacja, prowadząca do wydzielenia chlorku metylu, jest całkowicie zdominowana przez polikondensację z wydzieleniem metanu [**H7**, **H10**] [57]. Ta reakcja może mieć znaczenie technologiczne w procesach wymagających selektywnego wprowadzenia grupy chlorosililowej.

5.2.1.4. Tworzenie usieciowanych powłok silikonowych

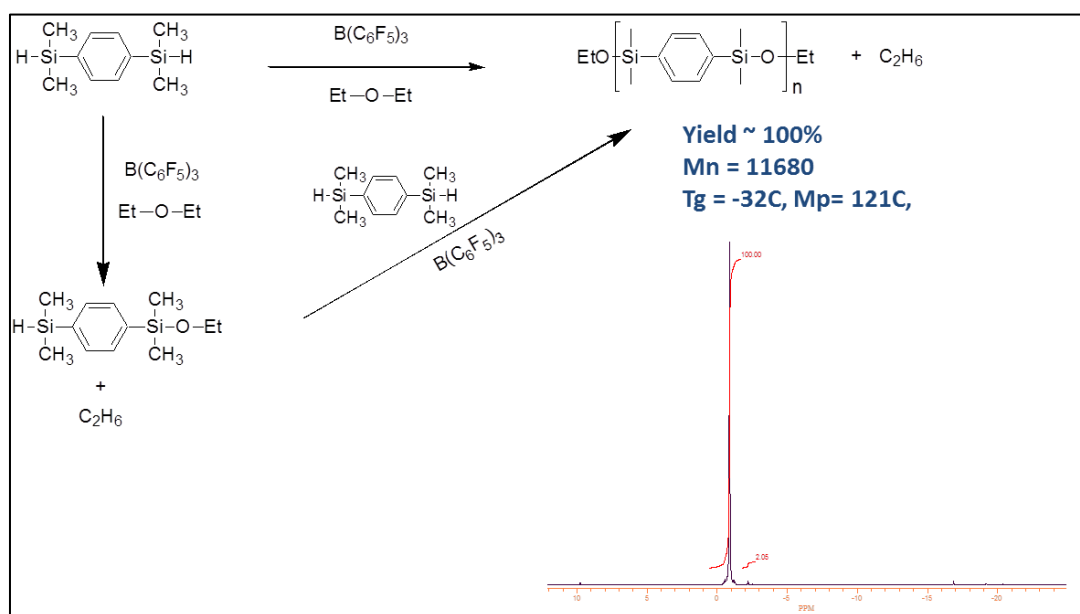
Powłoki silikonowe mają duże znaczenie przemysłowe jako warstwy antyadhezyjne [32]. Są one głównie otrzymywane przez sieciowanie mieszanek hydrosiloksanów z polimerami zawierającymi funkcje winylowe wobec katalizatorów platynowych. Znaczny wzrost ceny platyny w ostatnich dziesięciu latach zmusza producentów tych powłok do szukania alternatywnych sposobów sieciowania silikonów. W celu sprawdzenia efektywności katalizatora **9** w tym procesie wykonałem szereg doświadczeń sieciowania mieszanki hydrosiloksanów z alkoksylsilanami. Kinetykę procesu sieciowania śledziłem przy pomocy różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC). Okazało się, że boran **9** jest tutaj bardzo aktywnym katalizatorem [**H7**, **H10**]. Mieszanka polimeru siloksanowego produkowanego przez GE Silicones o wzorze sumarycznym $\text{Me}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{H})\text{Me}]_{25}[\text{OSiMe}_2]_{25}\text{OSiMe}_3$, ($\text{MD}^{\text{H}}_{25}\text{D}_{25}\text{M}$) z oktylotrimetoksylsilanem $[\text{OctylSi}(\text{OMe})_3]$ wobec 160 ppm boranu **9** jest stabilna w temp pokojowej przez około 20 min. Podgrzanie tej mieszanki do około 50 °C powoduje jej bardzo szybką kondensację i utworzenie usieciowanego produktu (Rysunek 11). Obserwowany efekt energetyczny, jak również szybkość sieciowania, są porównywalne do procesu sieciowania klasycznych powłok silikonowych wobec katalizatorów platynowych. Taki wynik sugeruje, że zbadany układ może mieć duże znaczenie technologiczne [**H7**, **H10**].



Rysunek 11. Krzywa kalorymetryczna reakcji sieciowania $\text{MD}^{\text{H}}_{25}\text{D}_{25}\text{M}$ z $\text{OctylSi}(\text{OMe})_3$ wobec 160 ppm boranu **9**

5.2.1.5. Kondensacja dwufunkcyjnych hydrosilanów w warunkach bezwodnych

Jak już wspomniałem wcześniej dwufunkcyjne silany lub siloksany, np. bis(dimetylosililo)benzen (**11**), kondensują z dwualkoksyfunkcyjnymi makromonomerami wobec boranu **9** i tworzą różnorodne kopolimery siloksanowe. Analizując ten proces, zadałem sobie pytanie, czy związek **11** jest zdolny do kondensacji w środowisku pozbawionym wody lub alkoholu. Możliwość konwersji wiązania Si-H do wiązania siloksanowego w środowisku bezwodnym może mieć duże znaczenie technologiczne i otworzyć możliwość syntezy polimerów silikonowych z hydrolitycznie labilnymi grupami np. Si-Cl lub Si-OPh. Prace Piersa i Gevorgyana wykazują, że trietylosilan jest zdolny do redukcji eterów alkilowych [52, 54], co sugeruje, że etery alkilowe mogą służyć jako źródło tlenu w procesie kondensacji dwufunkcyjnych hydrosilanów. Rzeczywiście, powolne dodawanie eteru etylowego do roztworu **11** wobec 50 ppm boranu **9** w toluenie prowadzi do reakcji z szybkim wydzielaniem produktu gazowego [57]. Chromatografia żelowa otrzymanego produktu wskazuje na powstanie liniowego polimeru o średniej masie cząsteczkowej ponad jednaście tysięcy, a widmo ^{29}Si NMR potwierdza spodziewaną strukturę poliarylosiloksanu (Rysunek 12).



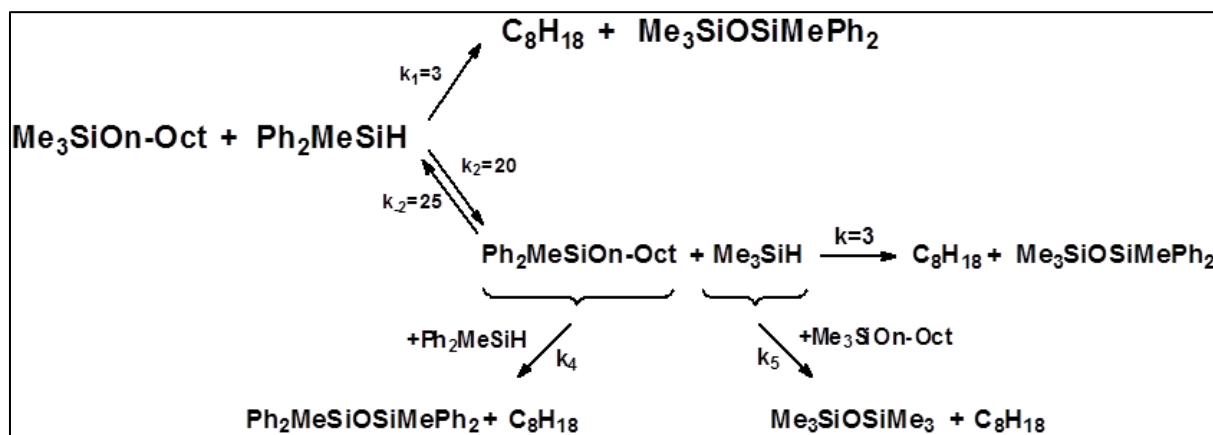
Rysunek 12. Schemat kondensacji bis(dimetylosililo)benzenu (**11**), wobec boranu **9** i eteru etylowego oraz widmo ^{29}Si NMR powstałego produktu [57]

5.2.2. Mechanizm polikondensacji z wydzielaniem węgłowodoru katalizowanej przez tris(pentafluorofenylo)boran

Przedstawione powyżej wyjątkowo obiecujące wyniki zastosowania nowej reakcji kondensacji do syntezy polimerów siloksanowych zachęciły mnie do przeprowadzenia dokładnych badań mechanistycznych tego procesu. W tym okresie wiele innych zadań, za które byłem odpowiedzialny w GE, nie pozwalało mi na prowadzenie samodzielnych badań w

tym kierunku. Dlatego też zaprosiłem do współpracy naukowej Prof. dr. hab. Juliana Chojnowskiego z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. Naszą współpracę w tej tematyce, finansowaną przez GE Silicones, rozpoczęliśmy w 2004 roku. W czasie tej współpracy sprawowałem aktywny nadzór nad całokształtem projektu i nadawałem jego kierunek. Częste sesje telefoniczne oraz wymiana wyników za pomocą poczty elektronicznej umożliwiały mi czynne współkierowanie, razem z Profesorem Chojnowskim, tokiem tych badań.

Jako układ modelowy do badań kinetycznych wybraliśmy difenyłometylosilan (Ph_2MeSiH) i trimetylooktyloksysilan ($\text{Me}_3\text{SiOn-Oct}$), gdyż w tym systemie badane procesy zachodzą stosunkowo wolno, wszystkie produkty reakcji są nietlotne i można je łatwo obserwować, stosując chromatografię gazową. Sumaryczny obraz badanego procesu jest przedstawiony na schemacie 20 [H12]. Okazało się, że w badanym układzie obok spodziewanego produktu, mieszanego disiloksanu, obserwowane są również znaczne ilości symetrycznych disiloksanów. Powstawanie symetrycznych disiloksanów można wyjaśnić konkurencyjną reakcją wymiany grup funkcyjnych. Udział tego ubocznego procesu silnie zależy od struktury obu substratów, użytego rozpuszczalnika, jak również sposobu dodawania reagentów.



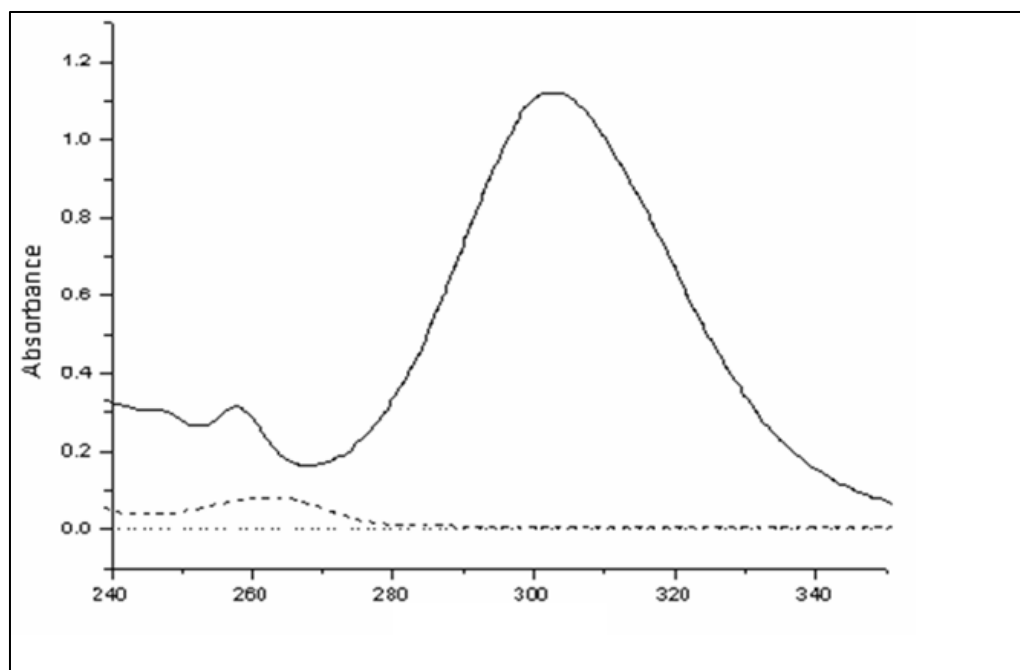
Schemat 20. Sumaryczny obraz reakcji kondensacji Ph_2MeSiH z ($\text{Me}_3\text{SiOn-Oct}$) wobec 9

W celu wyeliminowania wpływu tej konkurencyjnej reakcji na badania kinetyki procesu kondensacji zastosowaliśmy nowy układ modelowy, difenyłometylosilan (Ph_2MeSiH) i oktyloksydifenyłometylosilan ($\text{MePh}_2\text{SiOn-Oct}$), w którym proces wymiany grup funkcyjnych staje się niewidoczny. Staranne badania kinetyczne wskazywały, że kondensacja przebiega zgodnie z prostym prawem kinetycznym, którego można się spodziewać dla reakcji dwucząsteczkowej, (Równanie 1).

$$-\frac{d[\text{SiH}]}{dt} = -\frac{d[\text{SiOR}]}{dt} = \frac{d[\text{SiOSi}]}{dt} = \frac{d[\text{RH}]}{dt} = k [\text{Kat. 9}][\text{SiH}][\text{SiOR}] \quad (\text{Równanie 1})$$

Reakcja przebiega ze stosunkowo niską entalpią aktywacji ($\Delta H^\ddagger = 6.7$ kcal/mol) i wysoką ujemną entropią aktywacji ($\Delta S^\ddagger = -33.8$ eu), co sugeruje duże wymaganie steryczne w tworzeniu stanu przejściowego [H12].

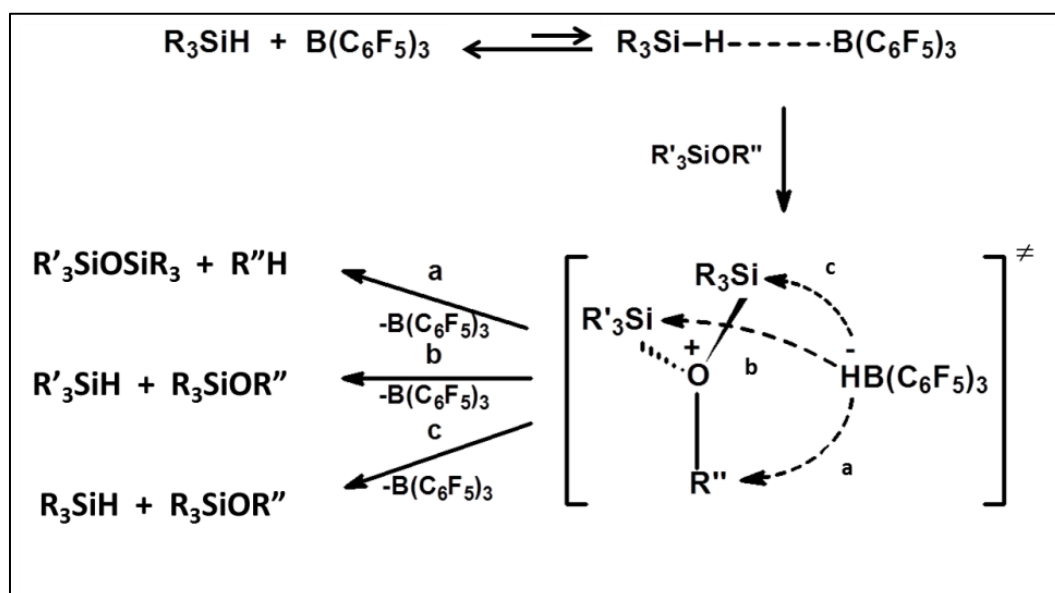
W jednym z pierwszych doświadczeń zaobserwowałem, że rozpoczęciu reakcji kondensacji towarzyszy pojawienie się silnego pasma UV z $\lambda_{\text{max}} = 303$ nm. Nasze systematyczne badania spektroskopowe potwierdziły, że czysty boran **9** ma identyczne widmo UV, a dodatek wody do jego roztworu powoduje całkowity zanik tego silnego pasma (Rysunek 13).



Rysunek 13. (linia ciągła) - widmo UV boranu **9**, $[9] = 5 \times 10^{-4}$ mol/dm³ w chlorku metylenu molowy współczynnik ekstynkcji $\epsilon_{\text{max}} = 2 \times 10^4$ (linia przerywana) - widmo UV boranu **9** w obecności nadmiaru wody

Te wyniki sugerują tworzenie się silnego kompleksu pomiędzy boranem **9** i wodą, który to kompleks jest nieaktywny w reakcji kondensacji. Obserwowany często okres inhibicji poprzedzający gwałtowną reakcję kondensacji można więc wytłumaczyć istnieniem tego kompleksu w środowisku reakcji. Jednakże, w obecności hydrosilanu woda ulega powolnej konsumpcji z utworzeniem disiloksanu i wodoru, który to proces w rezultacie prowadzi do samo-osuszenia mieszaniny reakcyjnej. W takim osuszonym roztworze obecność wolnego boranu **9**, zdolnego do katalizowania reakcji kondensacji, objawia się silną absorpcją w UV. Szereg dodatkowych badań kinetycznych i spektroskopowych pozwolił nam na zaproponowanie mechanizmu procesu kondensacji (Schemat 21). Zgodnie z tym schematem,

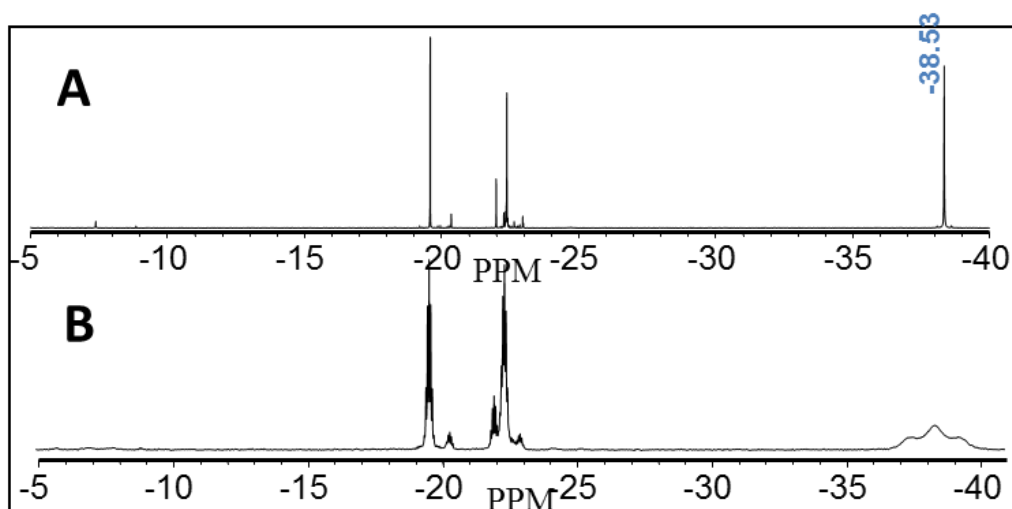
boran **9** jest zdolny do względnie słabego oddziaływania z hydrosilanem, które prowadzi do tworzenia niewielkich ilości kompleksu $[\text{Si-H} \cdots \text{BR}_3]$. Tak aktywowany silan ulega reakcji z nukleofilowym alkoksylsilanem i prowadzi do powstania stanu przejściowego o charakterze soli oksoniowej. Następny transfer jonu wodorkowego z przeciwjonu $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ w kierunku elektrofilowego centrum węglowego prowadzi do utworzenia węglowodoru i powstania disiloksanu (droga „a”). Zaproponowany mechanizm wyjaśnia również konkurencyjną reakcję wymiany grup funkcyjnych, która przebiega via transfer jonu wodorkowego do elektrofilowego centrum na krzemie (droga „b”).



Schemat 21. Proponowany mechanizm kondensacji hydrosilanu z alkoksylsilanem katalizowanej przez boran **9** [H12]

5.3. Nowa reakcja dysmutacji wiązań siloksanowych

Jak już wspomniałem w rozdziale 5.2.1.1, widmo ^{29}Si NMR polimeru otrzymanego w procesie polikondensacji z udziałem tetrametylodydisiloksanu ($^{\text{H}}\text{MM}^{\text{H}}$) wskazuje, że materiał ten zawiera bloki dimetylosiloksanowe o różnej długości. W tym samym czasie wykonałem doświadczenie, w którym do roztworu $^{\text{H}}\text{MM}^{\text{H}}$ w toluenie dodałem katalityczną ilość boranu **9**. Niespodziewanie zaobserwowałem powstanie znacznych ilości produktu gazowego. Analiza GC/MS, jak również ^{29}Si NMR wydzielającego się gazu pozwoliła na jego identyfikację jako dimetylosilanu (Me_2SiH_2) z charakterystycznym singletem przy -38.5 ppm [69]. Widmo ^{29}Si NMR powstałego roztworu wskazuje na pełną konwersję $^{\text{H}}\text{MM}^{\text{H}}$ do oligomerycznych siloksanów $^{\text{H}}\text{MD}_n\text{M}^{\text{H}}$ i D_n (Rysunek 14). [H8, H13]

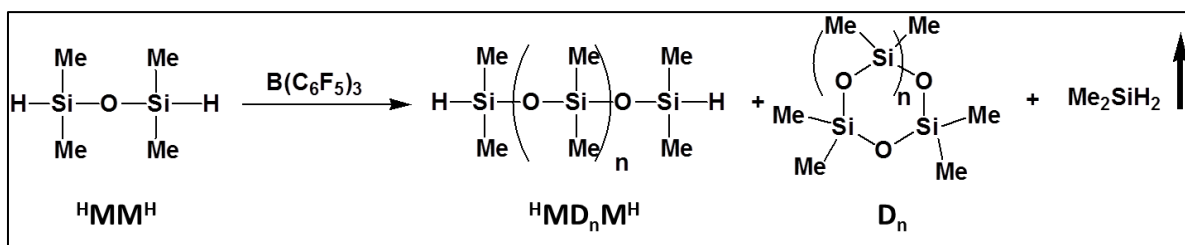


Rysunek 14. Widmo ^{29}Si NMR roztworu po reakcji HMM^{H} wobec boranu **9**

A. widmo z pełnym odsprzęgnięciem protonów

B. widmo wykonane bez odsprzęgnięcia protonów

Przedstawione wyniki wskazują, że HMM^{H} ulega reakcji dysmutacji wobec boranu **9**, która prowadzi do oligomerycznych siloksanów i dimetylosilanu jako produktu gazowego (Schemat 22).

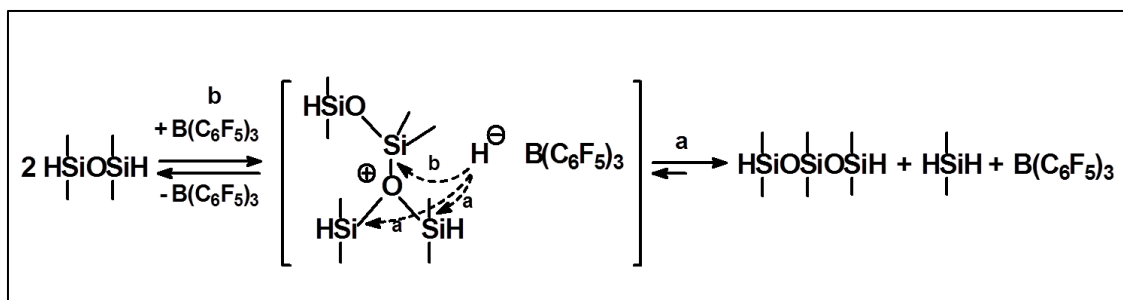


Schemat 22. Reakcja dysmutacji HMM^{H} wobec boranu **9**

Dimetylosilan jest cennym substratem używany w procesach CVD do otrzymywania powłok ceramicznych [70]. Przedstawiony nowy proces pozwala na otrzymanie dimetylosilanu z bardzo dobrą wydajnością około 80 %, w stosunku do wyjściowego HMM^{H} , in situ, bez konieczności transportu tego niebezpiecznego gazu [**H8**].

Ten nowy proces redystrybucji HMM^{H} jest o tyle niespodziewany, że boran **9** nie jest zdolny do rozerwania wiązania siloksanowego w cyklicznym D_4 czy też liniowym heksametylodysiloksanie. Jednakże, zastąpienie podstawnika alkilowego na atomie krzemu przez wodór całkowicie zmienia reaktywność wiązania siloksanowego.

Przeprowadzone dokładne badania kinetyczne tego procesu pozwoliły na zaproponowanie jego mechanizmu (Schemat 23).

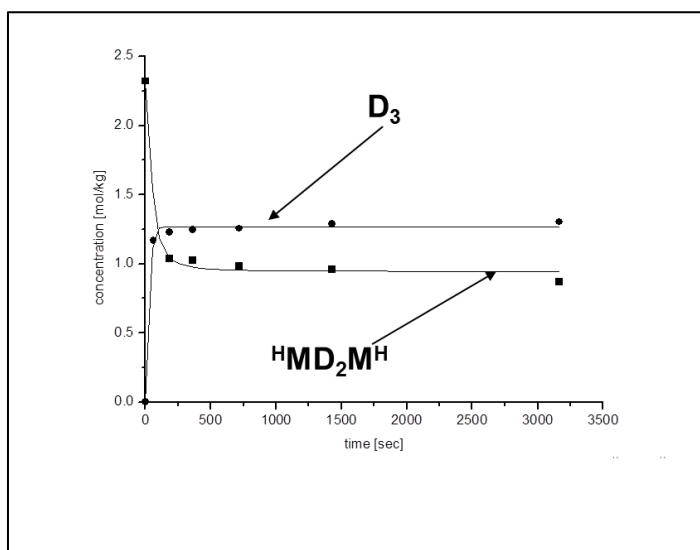


Schemat 23. Mechanizm dysmutacji HMM^{H} wobec boranu **9** [H13]

Proponowany mechanizm jest analogiczny do wcześniej przedstawionego mechanizmu kondensacji (Schemat 21), [H13]. Również w tym przypadku oddziaływanie boranu z grupą Si-H i następujący po nim atak nukleofilowy drugiej cząsteczki HMM^{H} na zaktywowany atom krzemu prowadzą do utworzenia produktu przejściowego o charakterze soli oksoniowej. Transfer jonu wodorkowego do centrów krzemowych zgodnie z drogą "a" prowadzi do powstania dimetylosilanu i dłuższego trisiloksanu, HMDM^{H} .

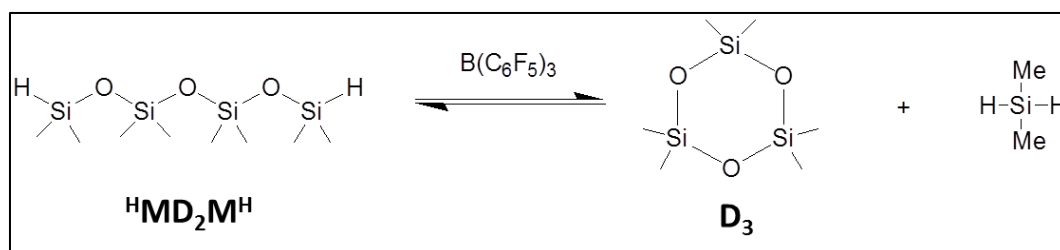
5.4. Nowy proces polimeryzacji hexametylocyklotrisilokanu, D_3 , inicjowanej przez hydrosilany

Badając dysmutację HMM^{H} , przeprowadziliśmy analogiczne doświadczenia z dłuższym oligomerem, $\text{HMD}_2\text{M}^{\text{H}}$, $[\text{HSiMe}_2\text{O}(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{SiMe}_2\text{H}]$. Krzywe kinetyczne zaniku substratu i tworzącego się w dużych ilościach cyklicznego D_3 , $[(\text{SiMe}_2\text{O})_3]$, pokazują interesujący przebieg tego procesu (Rysunek 15). Po szybkiej reakcji dysmutacji $\text{HMD}_2\text{M}^{\text{H}}$ do D_3 stężenia obu związków się stabilizują i nie ulegają widocznej zmianie przez długi okres czasu [H8].



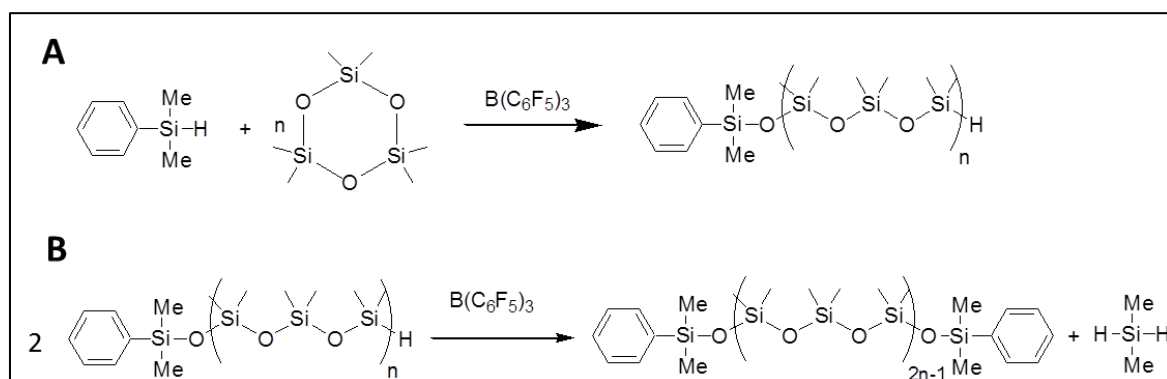
Rysunek 15. Krzywe kinetyczne zaniku $\text{HMD}_2\text{M}^{\text{H}}$ i tworzenia D_3 wobec boranu **9**

Taki obraz reakcji wskazuje, że ${}^HMD_2M^H$ i D_3 biorą udział w szybkim równowagowym procesie przedstawionym na schemacie 24. Wyliczona stała równowagi tej reakcji $K = [Me_2SiH_2] [D_3]/[{}^HMD_2M^H]$ wynosi 1.7 mol/dm^3 w temperaturze 25°C [H13]. Ten wynik również pokazuje, że dimetylosilan jest zdolny do otwarcia cyklicznego D_3 .



Schemat 24. Proces dysmutacji ${}^HMD_2M^H$ wobec boranu **9** [H13]

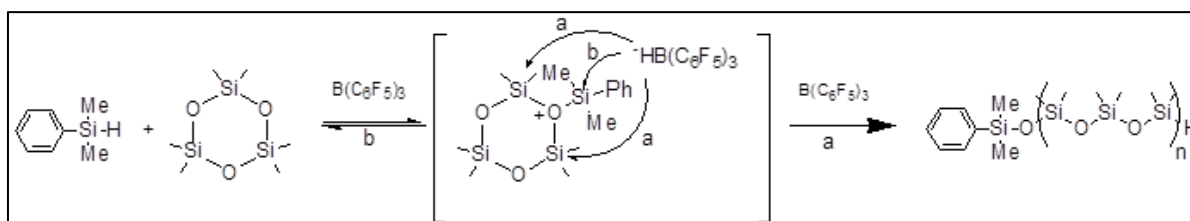
Kontynuując badania w tym kierunku stwierdziliśmy, że wiele hydrosilanów jest zdolnych do otwarcia naprężonego pierścienia D_3 wobec boranu **9**, zaś analogiczna reakcja z nienaprężonym D_4 nie zachodzi w tych warunkach [H14]. Reakcja $PhMe_2SiH$ z trzynastokrotnym nadmiarem D_3 wobec boranu **9** prowadzi do polimeru siloksanowego o średniej masie cząsteczkowej 7600 Da. Uproszczony schemat tej reakcji polimeryzacji jest przedstawiony na Schemacie 25 A.



Schemat 25. **A.** Reakcja polimeryzacji D_3 wobec $PhSiMe_2H$ i boranu **9**
B. Reakcja dysmutacji liniowych oligomerów wobec boranu **9**

Reakcja polimeryzacji zachodzi zgodnie z mechanizmem analogicznym do uprzednio przedstawionego mechanizmu reakcji kondensacji. W tym przypadku nukleofilowy atak cyklicznego D_3 na zaktywowany atom krzemu w $PhMe_2SiH$ prowadzi do utworzenia soli oksoniowej z przeciwjonem $[{}^-\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (Schemat 26). Następny transfer jonu wodorkowego do jednego z dwóch atomów krzemu w cyklicznym D_3 prowadzi do otwarcia

pierścienia i utworzenia liniowego oligomeru zakończonego grupą Si-H (droga „a”). Oczywiście transfer anionu wodorkowego do krzemu związanego z grupą fenylową (droga „b”) prowadzi do odtworzenia hydrosilanu i D₃. Ten rodzaj polimeryzacji cyklicznego D₃ inicjowanej przez hydrosilan aktywowany boranem **9** jest całkiem nowym procesem, nieznanym dotąd w chemii silikonów.

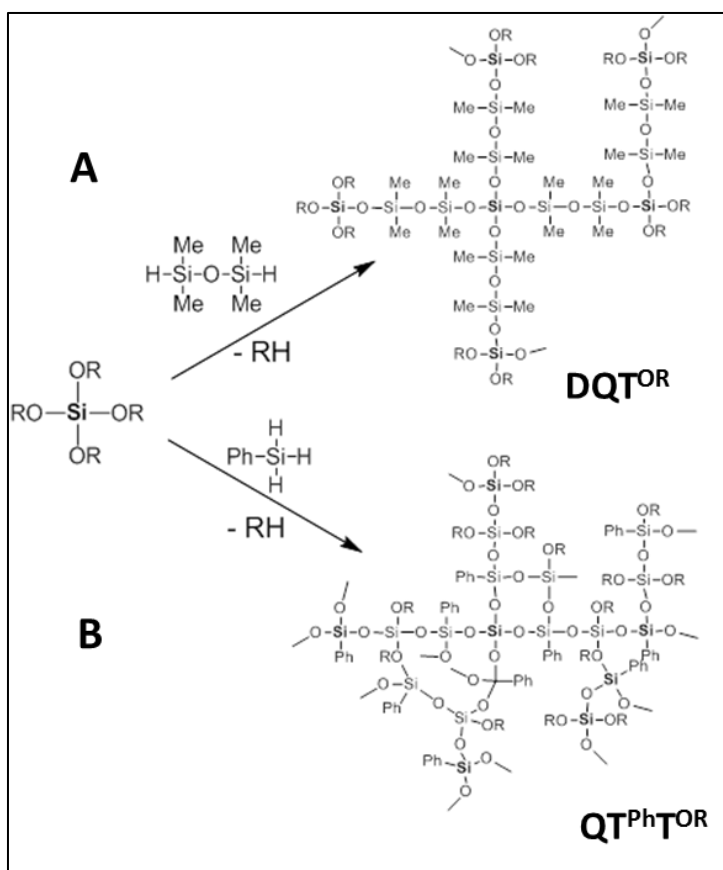


Schemat 26. Proponowany mechanizm polimeryzacji cyklicznego D₃ inicjowanej przez hydrosilan wobec boranu **9** [H14]

Otrzymany polimer ma jednak średnią masę cząsteczkową ponad dwukrotnie wyższą od przewidywanej i jest pozbawiony hydrosilanowych (Si-H) grup końcowych. To zjawisko można wytłumaczyć procesem dysmutacji (Schemat 25B), który towarzyszy polimeryzacji z otwarciem pierścienia. [H9, H13, H14]

5.5. Opracowanie nowego procesu syntezy żywic silikonowych zakończonych grupami alkoksylowymi

Jak już wspomniałem wcześniej (Rozdział 5.2.1.2), silnie rozgałęzione polimery siloksanowe z dużą ilością alkoksylowych grup końcowych można otrzymać przez samokondensację monomerów typu AB_n. Poniżej przedstawię jak ta nowo odkryta reakcja kondensacji otwiera szereg uprzednio niedostępnych syntetycznych możliwości otrzymywania silnie rozgałęzionych żywic siloksanowych zakończonych wyłącznie grupami alkoksylowymi. Jak ilustruje to Schemat 27A, polikondensacja tetraetoksylsilanu (TEOS) z H₂MM^H pozwala na otrzymanie w bezwodnych warunkach, w jednostopniowym procesie żywicy typu DQT^{OE_t} [H16]. Analogiczna reakcja TEOS z fenylosilanem (PhSiH₃) prowadzi do nowej żywicy QT^{PhT^{OR}} (Schemat 27B) [H17]. Zalecane jest powolne dodawanie hydrosilanu lub siloksanu do osuszonego roztworu TEOS, gdyż taki sposób prowadzenia procesu pozwala kontrolować szybkość tej silnie egzotermicznej reakcji. Średnią masę cząsteczkową końcowej żywicy kontroluje się stosunkiem molowym TEOS do hydrosilanu. Muszę tutaj zaznaczyć, że prowadząc ten proces, szczególnie na większą skalę, należy dokładnie mierzyć ilość dodanego silanu, gdyż jego nadmiar w stosunku do TEOS prowadzi do usieciowanego produktu [H16].



Schemat 27. Otrzymywanie żywic siloksanowych typu DQT^{OR} i QT^{PhT}OR wobec boranu 9

Przedstawione powyżej procesy są prowadzone w warunkach bezwodnych, tak więc otrzymane żywice siloksanowe są całkowicie pozbawione grup hydroksylowych, co znacznie zwiększa ich stabilność i umożliwia długotrwałe przechowywanie. Brak grup hydroksylowych poprawia również ich mieszalność z żywicami organicznymi, co ułatwia ich stosowanie do otrzymywania hybrydowych żywic silikonowo-organicznych.

5.6. Stan obecny i potencjalne zastosowania

Odkryta przeze mnie reakcja kondensacji z wydzielaniem węgłowodoru wobec tris(pentafluorofenylo)boranu ma wiele zalet w stosunku do poprzednio znanych procesów kondensacyjnych. Do najważniejszych należą:

- Wyeliminowanie agresywnych i toksycznych produktów ubocznych takich jak kwas octowy, HCl, amoniak, aminy czy też metanol.
- Duża szybkość procesu i możliwość syntezy w łagodnych warunkach polimerów i kopolimerów siloksanowych o liniowej lub silnie rozgałęzionej strukturze.
- Duża selektywność w procesach otrzymywania kopolimerów arylosiloksanowych, jak również kopolimerów silikonowo-organicznych.

- Możliwość szybkiego sieciowania funkcyjnych polisiloksanów z wydzielaniem lotnego metanu prowadząca do otrzymywania powłok jak również pianek silikonowych.
- Możliwość otrzymywania funkcyjnych żywic silikonowych w jednoetapowym procesie prowadzonym w łagodnych warunkach.

Reakcja kondensacji z wydzielaniem węglowodoru, nazwana ostatnio „Piers-Rubinsztajn reaction”, [71] spotkała się z dużym zainteresowaniem w środowisku krzemooorganików. Jak dotąd ponad trzydzieści patentów i oryginalnych prac naukowych w tej tematyce ukazało się w literaturze światowej. Niedawno opublikowany artykuł przeglądowy podsumowuje wyniki tych badań i przedstawia szereg nowych zastosowań tej reakcji w syntezie polimerów krzemooorganicznych [72]. Ponadto odkryte przeze mnie pokrewne procesy katalizowane przez tris(pentafluorofenylo)boran, takie jak reakcja dysmutacji z wydzielaniem dimetylosilanu oraz proces polimeryzacji D_3 wobec hydrosilanów, dostarczają szereg nowatorskich możliwości syntetycznych. Można się spodziewać, że te nowe procesy będą wkrótce stosowane na skalę przemysłową do otrzymywania cennych materiałów krzemooorganicznych o unikalnych właściwościach z ogólnie dostępnych i stosunkowo niedrogich substratów.

6. Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć badawczych uzyskanych w cyklu prac składających się na rozprawę zaliczam:

- Wyjaśnienie przebiegu reakcji hydrolizy katalizatora Wackera w środowisku siloksanodioli.
- Odkrycie i opatentowanie nowej grupy katalizatorów oligofosfazenowych reakcji polikondensacji siloksanodioli i redystrybucji polisiloksanów.
- Opracowanie i opatentowanie nowej metody syntezy funkcyjnych olejów silikonowych.
- Opracowanie i opatentowanie nowej metody otrzymywania funkcyjnych żywic MQ.
- Opracowanie i opatentowanie nowej metody hydrofobizacji krzemionki koloidalnej.
- Opracowanie i opatentowanie nowej metody usuwania powłok silikonowych.
- Odkrycie i opatentowanie nowej reakcji kondensacji alkoksylanów z hydrosilanami wobec tris(pentafluorofenylo)boranu. Wyjaśnienie mechanizmu tej reakcji.
- Odkrycie i opatentowanie nowej reakcji dysmutacji organosiloksanów zakończonych grupą hydrosilanową katalizowanej przez tris(pentafluorofenylo)boran oraz wyjaśnienie mechanizmu tej reakcji.

- Odkrycie i opatentowanie nowej reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznego D₃ inicjowanej przez hydrosilan wobec tris(pentafluorofenylo)boranu oraz wyjaśnienie jej mechanizmu.
- Opracowanie szeregu nowych procesów otrzymywania polimerów i żywic krzemooorganicznych katalizowanych przez tris(pentafluorofenylo)boran.

7. **Literatura**

- [1] E. G. Rochow. US Patent 2,380,995, Aug 1945.
- [2] R. G. Müller. Germany Patent 5348, 1942.
- [3] W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, 1968.
- [4] M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich and Y. A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond*, Consultant Bureau, New York, London, 1978.
- [5] J. Rich, L. S. Lewis, L. Lewis, J. Stein, N. Singh, S. Rubinsztajn and J. Wengrouvius, "Silicones," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition*, Vol. 22, 1997.
- [6] S. Nitzsche and M. Wick. US Patent 2,830,967, Apr 1958.
- [7] S. Nitzsche, R. Riedle and K.-H. Wegehaupt. US Patent 3,186,967, June 1965.
- [8] S. Nitzsche, W. Hechtl and E. W. Burghausen. US Patent 3,839,388, Oct 1974.
- [9] F. Yamada, I. Horii, T. Yasui and I. Shinohara, *J. Macromol. Sci., Chem.*, vol. A15, pp. 635-644, 1980.
- [10] E. F. Moran, "," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, pp. 1405-1413, 1968.
- [11] H. R. Allcock, *Chem. Rev.*, vol. 72, p. 315, 1972.
- [12] S. Nitzsche, E. Schmitd and M. Wick. US Patent 2,990,419, Jun 1961.
- [13] J. Burkhardt and W. Rauchberger. US Patent 4,701,490, Oct 1987.
- [14] L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor and H. T. Searle, *J. Chem. Soc.*, p. 2542, 1960.
- [15] E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 315, p. 181, 1962.
- [16] L. Riesel, A. Pfitzner and E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 511, p. 33, 1984.
- [17] H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus and R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, p. 5166, 1985.
- [18] F. Burkus, S. Rubinsztajn and M. White, "Mechanism of rearrangement of polysiloxanes in the presence of phosphonitric chlorides," in *Abstracts, XI International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Montpellier, France, 1996.
- [19] L. Riesel and E. Somiesi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 411, p. 148, 1975.
- [20] R. Hager and J. Weis, *Z. Naturforsch.*, vol. 49, p. 1774, 1994.
- [21] J. Chojnowski, M. Cypryk, W. Fortuniak, K. Kazmierski and R. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, vol. 526, p. 351, 1996.
- [22] USA, *Clean Air Acts Amendments*, 1990.
- [23] G. J. Harris, *J. Chem. Soc. B*, p. 2083, 1971.
- [24] J. Heubel, Y. Hammoutou and R. de Jaeger, *Phosphorus ulfur Silicon Relat. Elem.*, vol. 63, p. 19, 1991.
- [25] J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Habimana and R. G. Taylor, *J. Organomet. Chem*, vol.

- 534, p. 105, 1997.
- [26] J. S. Razzano, P. P. Anderson and R. J. Perry. USA Patent 5,670,596, Sep 1997.
 - [27] S. A. Nye, D. A. Riccio and B. S. Wutzer. USA Patent 5,698,654, Dec 1997.
 - [28] L. P. Wen and S. A. Nye. US Patent 5,753,751, May 1998.
 - [29] S. A. Nye, D. A. Riccio and B. S. Wutzer. US Patent 5,965,683, Oct 1999.
 - [30] J. D. Blizzard and D. Narula. US Patent 4,584,355, Apr 1986.
 - [31] J. H. Wengrovius, T. B. Burnell and M. A. Zumbur. US Patent 5,319,040, Jun 1994.
 - [32] A. Tomanek, *Silicones & Industry*, Wacker-Chemie GmbH, Munich, 1990.
 - [33] A. M. Bueche and O. S. Curtis. US Patent 2,993,809, July 1961.
 - [34] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979.
 - [35] M. G. Pecht, L. T. Nguyen and E. B. Hakim, *Plastic-Encapsulated Microelectronics*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1996.
 - [36] H. Harrocks, "Conformal Coating Removal Techniques" in *NEPCON West 97*, Anaheim, CA, 1997.
 - [37] A. G. Massey and A. J. Park, *J. Organomet. Chem.*, vol. 5, p. 218, 1966.
 - [38] W. E. Piers, "The Chemistry of perfluoroaryl boranes" in *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 52, R. West and A. F. Hill, Eds., Elsevier Academic Press, San Diego, 2005, pp. 1-46.
 - [39] W. E. Piers and T. Chivers, *Chemical Society Reviews*, vol. 26, p. 345, 1997.
 - [40] Y.-X. E. Chen and T. J. Marks, *Chem. Rev.*, vol. 100, p. 1391, 2000.
 - [41] K. Ishihara and H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, vol. 64, p. 527, 1999.
 - [42] H. Jacobson, H. Berke, S. Doring, S. Kehr, G. Erker, R. Frohlich and O. Meyer, *Organometallics*, vol. 18, p. 1724, 1999.
 - [43] S. D. Ittel, L. K. Johnson and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, vol. 100, p. 1169, 2000.
 - [44] Y. G. Jang, D. S. Choi and S. Han, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, vol. 42, p. 1164, 2004.
 - [45] M. Kawabe and M. Murata, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, vol. 39, p. 3692, 2001.
 - [46] G. Erker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1883, 2005.
 - [47] M. Rubin and V. Gevorgyan, *Organic Lett.*, vol. 3, p. 2705, 2001.
 - [48] V. Gevorgyan, M. Rubin, J. -X. Liu and Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, vol. 66, p. 1672, 2001.
 - [49] D. J. Parks, J. M. Blackwell and W. E. Piers, *J. Org. Chem.*, vol. 65, p. 3090, 2000.
 - [50] W. E. Piers and D. J. Parks, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, p. 9440, 1996.
 - [51] M. Rubin, T. Schwier and V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.*, vol. 67, p. 1936, 2002.
 - [52] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck and W. E. Piers, *J. Org. Chem.*, vol. 64, p. 4887, 1999.
 - [53] V. Gevorgyan, J. -X. Liu, M. Rubin, S. Benson and Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, vol. 40, p. 8919, 1999.
 - [54] V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J. -X. Liu and Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, vol. 65, p. 6179, 2000.
 - [55] T. Deforth and G. Mignani. US Application Patent 2003/0139287 A1, Jul 2003.
 - [56] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley &

- Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000.
- [57] S. Rubinsztajn and J. A. Cella, "Formation of Siloxane Bond via New Condensation Process" in *Polymer Preprints*, Anaheim, CA, 2004.
- [58] R. P. Kambour, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, vol. 7, p. 573, 1969.
- [59] R. P. Kambour, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, p. 861, 1981.
- [60] S. A. Nye and A. R. Shultz. US Patent 5,071,897, Dec. 1991.
- [61] S. A. Nye and S. A. Swint, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 32, p. 131, 1994.
- [62] Y. Li and Y. Kawakami, *Macromolecules*, vol. 32, p. 6871, 1999.
- [63] Y. Li and Y. Kawakami, *Macromolecules*, vol. 32, p. 8768, 1999.
- [64] R. Zhang, E. J. Mark and A. R. Pinhas, *Macromolecules*, vol. 33, p. 3508, 2000.
- [65] Y. Li, M. Seino and Y. Kawakami, *Macromolecules*, vol. 33, p. 3511, 2000.
- [66] H. R. Kricheldorf, in *Handbook of Polymer Chemistry, Chapter 9*, H. R. Kricheldorf, Ed., Marcek Dekker, New York, 1992.
- [67] M. Jikei and M. Kakimoto, "Polycondensation of AB_x Monomers" in *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, D. Yan, C. Gao and H. Frey, Eds., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2011.
- [68] Y. H. Kim and O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, p. 4592, 1990.
- [69] F. Uhling and H. C. Marsmann, "²⁹Si NMR Some Practical Aspects" in *Gelest Catalog*, Gelest Inc., 2009.
- [70] A. M. Wrobel and A. Walkiewicz-Pietrzykowska, *Adv. Mater. Chem. Vapor. Depos.*, vol. 4, p. 133, 1998.
- [71] D. B. Thompson and M. A. Brook, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 32, 2008.
- [72] M. A. Brook, J. B. Grande and F. Ganachaud, "New synthetic strategies for structured silicones using B(C₅F₅)₃" in *Silicone Polymers. Advances in Polymer Sciences*, vol. 235, A. M. Muzafarov, Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 161-183.



IV. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Urodziłem się 30-go lipca 1955 roku w Łodzi. W roku 1974 ukończyłem XXIX Liceum Ogólnokształcące i podjąłem studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Po trzecim roku studiów wybrałem specjalność chemii i technologii polimerów. Pracę dyplomową na temat „*Kopolimeryzacja kationowa kaprolaktamu z 5-t-butylo-kaprolatamem. Próby wyznaczenia współczynników reaktywności dla tego układu*” obroniłem w Instytucie Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Łódzkiej pod kierunkiem Doc. M. Włodarczyka w 1979 roku. W tym samym roku rozpocząłem pracę w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych (CBMM) Polskiej Akademii Nauk w Łodzi w grupie Prof. dr hab. Juliana Chojnowskiego. W 1980 roku odbyłem roczną służbę wojskową, którą zakończyłem w stopniu podporucznika wojsk chemicznych. Po powrocie do CBMM rozpocząłem intensywne badania procesów polikondensacyjnych prowadzących do powstania polimerów krzemooorganicznych. Badania kinetyczne polikondensacji oligosiloksanoli katalizowanej przez mocne kwasy doprowadziły do rozwiązania szeregu trudnych problemów kinetycznych i wykazania ważnej roli wiązań wodorowych w procesie kondensacji. Wykazałem także, że w obecności silnych zasad proces kondensacji oligosiloksanoli jest całkowicie zdominowany przez proces redystrybucji obejmujący wymianę grupy siloksanowej sąsiadującej z grupą hydroksylową. Wyniki tych badań złożyły się na moją pracę doktorską i zostały opublikowane w czasopismach o wysokim IF, takich jak *Macromolecules*, *Die Makromolekulare Chemie* i *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskałem w 1986 roku za pracę nad mechanizmem polikondensacji oligomerów siloksanowych zatytułowaną „Procesy Polikondensacji Grup Reaktywnych w Polisiloksanach”, której promotorem był Prof. dr hab. J. Chojnowski, w CBMM Polskiej Akademii Nauk. Po uzyskaniu stopnia doktora zainicjowałem badania nad syntezą nowej klasy polimerów, które są krzemowymi analogami polisilaeterów. Te badania były kontynuowane w grupie Prof. Juliana Chojnowskiego przez Mgr. Jana Kurjatę i są przedmiotem dwóch polskich patentów i szeregu prac naukowych.

W 1988 roku wyjechałem na staż naukowy do USA, na zaproszenie Prof. Martel Zeldina z Indiana University-Purdue University w Indianapolis. W grupie Profesora Zeldina pracowałem nad syntezą nowej grupy polimerów siloksanowych z super-nukleofilowymi podstawnikami oraz badaniem ich właściwości katalitycznych. Opracowane wynalazki zostały opatentowane (US Patent 5,194,555, WO 9308150 A1 930429 i US Patent 5,442,106), a wyniki moich badań były przedmiotem szeregu artykułów naukowych i komunikatów

konferencyjnych. Szczególnie ważnym osiągnięciem było wykazanie, że nowo syntetyzowane polimery z funkcyjnymi grupami 4-(dialkiloamino)pirydynowymi są efektywnymi katalizatorami hydrolizy p-nitrofenylowych estrów kwasów alkilowych. Ponadto, te nowe katalizatory wykazują enzymopodobne właściwości, które prowadzą do bardzo szybkiej hydrolizy estrów, zawierających od dwunastu do szesnastu atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Po roku pracy w grupie Prof. Zeldina awansowałem na stanowisko asystenta naukowego w nowo utworzonym Centrum Badań nad Biomateriałami i Biomechaniki przy Indiana University. W tym interdyscyplinarnym centrum naukowym pracowałem ze zespołem stomatologów i prowadziłem badania nad nowymi materiałami dentystycznymi, które zapewniają długotrwałe uwalnianie jonów fluorkowych. Nowo opracowany materiał dentystyczny został opatentowany, US Patent 5,639,840 przez Indiana University Foundation.

W roku 1992 zdecydowałem się na podjęcie pracy w General Electric Company, na stanowisku chemika w GE Corporate Research Center (CRD) w Niskayuna w stanie Nowy York, USA. Pracowałem w zespole kierowanym przez Dr. J. Richa, który to zespół pracował dla GE Silicones, oddziału GE wytwarzającego materiały silikonowe. Moje badania rozpocząłem od rozpoznania alternatywnych procesów produkcji wysokocząsteczkowych polimerów siloksanowych. Szczególną uwagę poświęciłem procesowi polikondensacji oligosiloksanów zakończonych grupami silanolowymi, katalizowanej przez liniowe sole chlorofosfazenowe (LPNC) o wzorze ogólnym $\text{PCl}_3(\text{N}(\text{PCl}_2)_n\text{N}(\text{PCl}_2)_m\text{PCl}_6$. Ten ważny technologicznie proces był opracowany w zakładach Wackera w latach siedemdziesiątych. Wkrótce po rozpoczęciu moich badań stwierdziłem, że ogólnie przyjęty mechanizm tej reakcji nie pozwalał na wyjaśnienie jej przebiegu. Szczególnie ważnym osiągnięciem było wykazanie, że opatentowane jako katalizator liniowe sole chlorofosfazenowe są nietrwałe w środowisku reakcji i ulegają szybkiej przemianie do krótkich oligomerów chlorofosfazenowych o wzorze ogólnym $\text{PCl}_3(\text{N}(\text{PCl}_2)_n\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. To właśnie te związki są faktycznym katalizatorem procesu kondensacji. Uzyskane wyniki pozwoliły mi na zaproponowanie mechanizmu tej reakcji, który zaprezentowałem po raz pierwszy na XI International Symposium on Organosilicon Chemistry w Montpellier, Francja w 1996 roku. Kontynuacja tych prac doprowadziła następnie do opracowania nowego procesu polikondensacji oligomerów siloksanowych, zakończonych grupami hydroksylowymi, jak również do nowego procesu przegrupowania liniowych siloksanów zakończonych grupami trimetylosililowymi, procesów katalizowanych przez oligomery chlorofosfazenowe. Opracowane procesy pozwalają na wytwarzanie polimerów siloksanowych o wymaganej

masie cząsteczkowej i wyjątkowo niskiej zawartości oligomerów cyklicznych z wysoką wydajnością. Technologia została wdrożona w GE Silicones w 1994 roku i przyczyniła się do rozwoju szeregu procesów produkcyjnych wytwarzania półproduktów silikonowych zawierających funkcyjne grupy winylowe i grupy hydrosilanowe (Si-H). Procesy te są chronione przez następujące patenty: US Patent 5,403,909; US Patent 5,420,221; US Patent 5,625,017; US Patent 5,510,430; US Patent 5,716,589; US Patent 6,136,996. Wyniki moich przełomowych, w tej dziedzinie, prac były następnie wykorzystane przez innych pracowników naukowych w GE Silicones i przyczyniły się do opracowania kolejnych procesów technologicznych, które są przedmiotem patentów: US Patent 5,965,683; US Patent 5,916,993; US Patent 5,753,751; US Patent 5,698,654; US Patent 5,670,596.

W tym samym czasie prowadziłem również badania nad syntezą hiper rozgałęzionych polimerów, tzw. polimerów dendrytycznych. Tego typu polimery o regularnej budowie najczęściej otrzymuje się przez sekwencyjne przyłączanie funkcyjnych cząsteczek monomeru do trój- lub czterofunkcyjnej cząsteczki jądra. Jest to pracochłonny i niskowydajny proces syntezy, co powoduje, iż koszt produkcji tego typu polimerów jest wysoki a ich zastosowanie dość ograniczone. Jako chemik pracujący w instytucie przemysłowym szczególną uwagę poświęciłem więc jednostopniowej metodzie bazującej na polikondensacji wielofunkcyjnych monomerów o ogólnej strukturze $A-B_n$, gdzie $n > 1$. Ten jednostopniowy, nieskomplikowany proces powinien pozwolić na produkcję tego typu polimerów przy względnie niskiej cenie, na skalę przemysłową. Wyniki mojej pracy zaowocowały opracowaniem prostych metod syntezy trzech nowych monomerów: winylotris(dimetylosiloksy)silanu, tris(dimetylowinylosiloksy)silanu i (4-winylofenylo)tris(dimetylosiloksy)silanu. Zademonstrowałem również ich wydajną konwersję przez hydrosililowanie w obecności katalizatorów platynowych do wielofunkcyjnych rozgałęzionych polikarbosiloxysilanów. Rezultaty tych badań zostały opisane w dwóch publikacjach zamieszczonych w *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*.

W 1994 roku rozpocząłem pracę na stanowisku technologa w dziale technologicznym GE Silicones. W tym dziale, byłem zaangażowany w liczne projekty związane z rozwojem technologii na potrzeby kluczowych grup produktów silikonowych. Już w czasie pracy w GE CRD byłem zainteresowany badaniami nad klejami silikonowymi. W GE Silicones rozwinąłem ten temat badawczy i opracowałem technologie nowych promotorów adhezji elastomerów silikonowych. Nowo opracowany proces produkcji ważnego promotora adhezji, maleinianu bis(trimetoksylilopropylu), został wdrożony do produkcji, pod moim kierunkiem, w roku 1995. Ten promotor adhezji jest stosowany, jako kluczowy składnik

klejów silikonowych, samoprzylepnej gumy silikonowej i powłok przeciwprzylepnych. Jestem współautorem trzech patentów związanych z tą technologią: US Patent 5905150; US Patent 6262188; US Patent 6.312.818. W tym samym czasie pracowałem również z zespołem odpowiedzialnym za technologię jednoskładnikowych szczeliw silikonowych. Badania w tej dziedzinie doprowadziły do odkrycia nowej grupy związków, które służą jako zmiataacze metanolu i są również promotorami adhezji. Wyniki tych prac są przedmiotem dwóch patentów: US Patent 5,777,144 i US Patent 5,962,559.

Wyniki moich badań nad związkami poprawiającymi przyczepność i innymi specjalnymi dodatki przyczyniły się do opracowania nowej technologii i wdrożenia do produkcji dwuskładnikowych, ciekłych kauczków silikonowych przetwarzanych metodą wtrysku, które zapewniają dobrą samo-przyczepność oraz niski współczynnik trwałego odkształcania usieciowanej kształtki (seria produktów LIM – Liquid Injection Moulding 90xx). Takie kauczuki silikonowe są chronione przez trzy patenty: US Patent 5,998,515; US Patent 5,998,516 i US Patent 6,040,366.

Następnie zająłem się technologią powłok przeciwprzylepnych. Kierowałem projektem, który doprowadził do opracowania i wdrożenia nowego procesu wytwarzania kationowych fotoinicjatorów sprzedawanych pod handlową nazwą UV9380c. Otrzymałem Nagrodę Technologa Roku 1998 w GE Silicones, za pomyślne wdrożenie tej technologii do produkcji. W tym samym czasie pracowałem nad nową klasą wielofunkcyjnych polimerów silikonowych, które pozwalają na kontrolowanie siły odrywania klejów samoprzylepnych od powłoki silikonowej. Wyniki tych badań są przedmiotem patentu (US Patent 6,313,255) i były prezentowane na kilku konferencjach naukowych i targach handlowych. Efektem uzyskania znaczących wyników był awans na stanowisko głównego chemika w GE Silicones w roku 1998. W tym samym roku ukończyłem kurs Six Sigma, a następnie uzyskałem certyfikat Black Belt w 1999 roku. Jako Six Sigma Black Belt sprawowałem nadzór merytoryczno-dydaktyczny nad szeregiem projektów technologicznych wykonywanych przez młodszych pracowników w GE Silicones, których celem było uzyskanie pierwszego stopnia Six Sigma „Green Belt”. W tym czasie prowadziłem badania nad procesem wytwarzania termoutwardzalnych tłoczyw silikonowych. Ten projekt zakończył się wprowadzeniem do produkcji ulepszonych termoutwardzalnych tłoczyw silikonowych (MC550GY) dla przemysłu elektronicznego. Ciekawym doświadczeniem związanym z tym projektem była okazja do współpracy z takimi klientami GE jak Philips i Motorola przy wprowadzaniu tego rodzaju tłoczyw w procesach produkcyjnych tych firm. W czasie tej współpracy pogłębiłem

swoją wiedzę w dziedzinie procesów produkcji układów scalonych dla mikroelektroniki. W roku 1999 otrzymałem Nagrodę Jakości w GE Silicones.

Od 2000 roku, byłem zaangażowany w prace dużej grupy pracującej nad przeniesieniem produkcji kompleksów platyny, stosowanych jako katalizatory hydrosililowania, do nowego zakładu produkcyjnego. Byłem odpowiedzialny za technologiczny nadzór tej niezwykle ważnej operacji, która miała bezpośredni wpływ na produkcję wielu grup produktów wytwarzanych przez GE Silicones. W 2000 roku pracowałem również nad procesem produkcji niskocząsteczkowych siloksanodioli, które są ważnym dodatkiem stosowanym do produkcji kauczuków siloksanowych. Opracowany proces jest przedmiotem wynalazku chronionego przez US Patent 6,433,204.

Zawsze byłem zdecydowanym zwolennikiem współpracy między GE i jednostkami badawczymi w dawnej „Europie Wschodniej”. Popierałem tego typu działania mojej firmy od początku kariery w GE. W 2000 roku zostałem powołany na stanowisko kierownika odpowiedzialnego za współpracę naukową w GE Silicones. Na tym stanowisku kierowałem i sprawowałem opiekę merytoryczną nad ponad trzydziestoma programami badawczymi pomiędzy GE Silicones i jednostkami badawczymi w Europie i USA. Badania te umożliwiły GE Silicones uzyskanie szeregu ważnych wyników o znaczeniu technologicznym. Do najważniejszych pozwolę sobie zaliczyć współpracę z grupą Prof. dr hab. Bogdana Marcinica z Uniwersytetu Poznańskiego, z grupą Prof. Bela Ivana z Centrum Badań Chemicznych Węgierskiej Akademii Nauk, oraz Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych (CBMiM) Polskiej Akademii Nauk. Współpraca z Prof. dr hab. Bogdanem Marcińcem doprowadziła do syntezy nowych katalizatorów platynowych reakcji addycji i ich zastosowania do produkcji sieciujących „na żądanie” gum silikonowych. Nowe powłoki zabezpieczające elementy elektroniczne przed działaniem związków siarki zostały opracowane na podstawie badań prof. Bela Ivana nad syntezą silnie rozgałęzionego poliisobutyleny zakończonego grupami winylowymi. Współpraca z grupą Prof. dr hab. W. Stańczyka z CBMiM doprowadziła do opracowaniem nowego procesu syntezy soli diaryljodoniowych, które służą, jako inicjatory UV sieciowania powłok silikonowych. Byłem również wieloletnim przedstawicielem GE w konsorcjum zajmującym się rozwojem technologii kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej w Carnegie Mellon University.

W 2002 roku powróciłem do GE Global Research Center na stanowisko starszego chemika w zespole materiałów elektronicznych. Prowadziłem tam badania nad rozwojem nowej generacji zalew epoksydowych dla przemysłu elektronicznego, tak zwanych „no-flow underfill”. Podstawowym składnikiem tych zalew epoksydowych były nowo opracowane

nanowypełniacze, które pozwalają na wyprodukowanie łatwo płynącego tworzywa o bardzo niskim współczynniku rozszerzalności cieplnej. Nasz zespół został wybrany przez zarząd GE Advanced Materials jako najlepszy zespół techniczny w 2003 roku. Otrzymałem również GRC Whitney Achievement Award w 2004 roku. Ta zespołowa nagroda jest przyznawana za przełomowe osiągnięcia techniczne. Szereg wynalazków w tej tematyce jest chronionych patentami amerykańskimi: US patent 7,013,965; 7,022,410; 7,279,223; 7,405,246; 7,446,136; 8,048,819. Opracowane technologie zostały przekazane do GE Advanced Materials w 2006 roku w celu wdrożenia do produkcji.

Chociaż moje główne działania badawcze były w tym czasie skoncentrowane na rozwoju termoutwardzalnych żywic epoksydowych dla przemysłu elektronicznego, zawsze interesowałem się postępem w chemii krzemu i prowadziłem samodzielne badania w tej dziedzinie. W tym okresie szczególnie zainteresowały mnie prace opublikowane przez Piersa i Gevorgyana nad zastosowaniem trietylosilanu w obecności tris(pentafluorofenylo)boranu jako łagodnego środka redukującego. W 2002 roku rozpocząłem samodzielne prace nad zastosowaniem tej reakcji w chemii polimerów silikonowych. W tym samym roku odkryłem nową reakcję kondensacji pomiędzy alkoksylsilanami i hydrosilanami prowadzącą do powstawania wiązania siloksanowego. Wspólnie z moim współpracownikiem Dr. J. Cella odkryliśmy następnie nową reakcję kondensacji hydrosilanów z polimerami zakończonymi grupami fenolowymi wobec tris(pentafluorofenylo)boranu jako katalizatora, prowadzącą do syntezy nowych kopolimerów z blokami siloksanowymi. Te wynalazki są przedmiotami dwóch patentów (US Patent 7,064,173 i US Patent 7,241,851), dwóch prac naukowych i kilku komunikatów konferencyjnych. Jako kierownik odpowiedzialny za kontakty naukowe zaproponowałem Prof. dr. hab. Julianowi Chojnowskiemu z CBMiM w Łodzi współpracę w tym interesującym kierunku badawczym. Głównym celem tych badań, finansowanych przez GE, był dalszy rozwój odkrytych technologii. Prof. dr. hab. Julian Chojnowski zaakceptował moją propozycję i rozpoczęliśmy naszą współpracę w 2003 roku. Zespół chemików pracujący pod kierunkiem Prof. Juliana Chojnowskiego przeprowadził szeroko zakrojone badania mechanistyczne odkrytej przeze mnie reakcji kondensacji a następnie innych procesów katalizowanych przez tris(pentafluorofenylo)boran. Nasze wspólne badania doprowadziły do odkrycia nowego procesu redystrybucji polimerów silikonowych (US Patent 7,148,370) oraz nowej metody polimeryzacji cyklicznych siloksanów (US Patent Application 20060241271). Wyniki tych wspólnych badań realizowanych w latach 2003 – 2006 zostały opublikowane w wysoko cenionych czasopismach naukowych i były prezentowane na wielu międzynarodowych konferencjach.

W latach 1992 - 2006 pracowałem głównie dla oddziału GE produkującego materiały silikonowe, GE Advanced Materials, który w 2006 roku został zakupiony przez Apollo Global Management za cenę ponad 3 miliardów dolarów. To wydarzenie postawiło mnie przed wyborem dalszej kariery. Zdecydowałem się na kontynuowanie pracy jako starszy chemik w GE Global Research Center. Moja szeroka wiedza na temat chemii polimerów pozwoliła mi rozpocząć współpracę z oddziałem GE HealthCare, który był zainteresowany rozwojem badań nad nowymi biomateriałami. Do moich głównych osiągnięć badawczych związanych z tymi badaniami należą: opracowanie procesów wytwarzania funkcyjnych nanocząsteczek (US Patent Application 20070238088, US Patent 8,147,802), opracowanie technologii termicznie czułych powierzchni do hodowli komórkowych (US Patent Application 20100330674) oraz opracowanie nowych mikronośników do hodowli ludzkich mezenchymalnych komórek macierzystych w dużej skali.

General Electric Company jest aktualnie zaangażowany w komercjalizację wysokotemperaturowych kompozytów ceramicznych dla lotnictwa i przemysłu energetycznego. Od 2010 roku pracuję w tym dużym projekcie o strategicznym znaczeniu dla GE. Moje zadania obejmują badanie i optymalizację nowych procesów chemicznych, których wdrożenie jest niezbędne do obniżenia kosztów produkcji komponentów silników lotniczych i turbin energetycznych wykonanych z nowych materiałów ceramicznych.

Podsumowując, jestem współautorem 40 oryginalnych publikacji naukowych, 15 artykułów konferencyjnych, 44 patentów amerykańskich, 4 patentów polskich oraz wielu patentów światowych i europejskich. Sumaryczny *impact factor* moich publikacji naukowych według listy Journal Citation Reports (JCR) jest 114.501. Liczba cytowań moich publikacji według bazy danych WoK jest 572. Indeks Hirscha moich opublikowanych publikacji według bazy danych WoK jest 15. Jestem członkiem Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego (ACS) od 1989 roku i aktywnym recenzentem prac dla takich czasopism jak *Macromolecules*, *Organometallics*, *Journal of Organic Chemistry* i *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*.



V. Wykaz osiągnięć naukowo-badawczych

Wykaz osiągnięć naukowo-badawczych przed doktoratem

Lista publikacji (1980-1986)

1. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Stanczyk, M. Scibiorek; "Silanone as an Intermediate Species in Some Processes Leading to Siloxane Polymers", *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **4**, 703 (1983). IF=4.365
2. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Wilczek; "Unusual Competition of Intermolecular vs. Intramolecular Reaction. Kinetics of the Condensation of Permethylpentasiloxane-1,9 diol" , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **69** (1984). IF=5.787
3. J. Chojnowski, L. Wilczek, S. Rubinsztajn; "The Role of Hydrogen Bonding in a Model Ring Opening Cationic Polymerization Systems", *Cationic Polymerization and Related Processes*, Academic Press 1984, pp 253-260. IF=0
4. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, L. Wilczek; "Studies of the Mechanism of the Cationic Polymerization of Cyclopoly-dimethylsiloxanes and Related Processes", *Actual. Chim.* **3**, 56 (1986). IF=0.145
5. L. Wilczek, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski; "Comparison of the Cationic Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane and Hexamethylcyclotrisiloxane", *Makromol. Chem.* **187**, 39 (1986). IF = 2.437
6. J. Chojnowski, K. Kazimierski, S. Rubinsztajn, W. Stanczyk; "Transformation of Oligodimethylsiloxanols in the Presence of a Strong Base. Reactivity Enhancement of the Siloxane Bond by the Adjacent Hydroxyl Groups", *Makromol. Chem.* **187**, 2345 (1986). IF=2.437
7. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, L. Wilczek; "The Acid Catalyzed Condensation of Model Hydroxyl Terminated Dimethylsiloxane Oligomers. Cyclization vs. Linear Condensation: Intra-Inter Catalysis" *Macromolecules.* **20**, 2345 (1987). IF=4.837

Udział w konferencjach naukowych

Referaty (1980-1986)

1. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, L. Wilczek, "The Role of Hydrogen Bonding in a Model Ring Opening Cationic Polymerization System" 6th IUPAC International Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes, Ghent, Belgia 1983.
2. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, L. Wilczek, I. I. Tvierdochlebova, "Kinetics of Polymerization of Hexamethyltrisiloxane in the Presence Lithium Silanolate" Meeting of Polish Chem. Society, Kielce, Polska 1984.
3. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, K. Kazmierski, W. Stanczyk, L. Wilczek, "The Comparison of the Behavior of Polysiloxanols in Acidic and Basic Media" Polish-French Symposium on the Chemistry of Phosphorus, Silicon and Sulfur - Common Aspects, Sulejow, Polska 1985.

Komunikaty (1980-1986)

1. J. Chojnowski, M. Scibiorek, S. Rubinsztajn, L. Wilczek, "Synthetic and Mechanistic Aspects of Cationic Oligomerization and Telomerization of Cyclosiloxane Monomers", 6th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Budapeszt, Węgry 1981.

2. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, "Study of Kinetics of Condensation of 1,9-decamethylpentasiloxadiol" VI Polish Symposium of Organosilicon Compounds", Dymaczewo, Polska 1983.
3. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, "Kinetics of Condensation of 1,9-decamethylpentasiloxandiol" Meeting of Polish Chem. Society, Katowice, Polska 1983.
4. S. Rubinsztajn, K. Kazmierski, W. Stanczyk, M. Scibiorek, "Base Condensation of Siloxanols" Meeting of Polish Chem. Society, Kielce, Polska 1984.
5. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, L. Wilczek, "The Assistance of the Silanol Group in Acid Catalyzed Condensation of Silanols" XIV Polish -GDR Colloquium on Organometallic Chemistry, Stara Wies, Polska 1984.
6. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, K. Kazmierski, W. Stanczyk, "Novel Aspects of Base Catalyzed Condensation of Siloxanols", XII International Conference on Organometallic Chemistry, Vienna, Austria 1985.
7. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, L. Wilczek, "Condensation and Esteryfication of Siloxanols Catalyzed by Strong Acids", VII Polish Symposium of Organosilicon Compounds, Jachranka, Polska 1986.

Wykaz osiągnięć naukowo-badawczych po doktoracie

Lista publikacji (1987-2011)

1. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn; "Polyoxamultisilanes by Ring Opening Polymerization- Fully Methylated Silicon Analogues of Oxirane and THF Polymers", *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **9**, 469 (1988). IF=4.365
2. L. Wilczek, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Chojnowski, I.I. Tverdohlebova, R.V. Volkova; "Regular Star-shaped Polydimethylsiloxane Polymers", *Bull. Polon. Acad. Sci., Chem.* **37**, 91 (1989). IF=0.945
3. S. Rubinsztajn, M. Cypriak, J. Chojnowski; "Condensation of Model Linear Siloxane Oligomers Possessing Silanol and Silyl Chloride End Groups. The Mechanism of Silanol Silylation by a Chlorosilane in the Presence of Neutral Nucleophiles", *J. Organometal. Chem.* **367**, 27 (1989). IF=2.205
4. M. Cypriak, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski; "Kinetics of the Condensation of Oligosiloxanes Containing Acetoxyl and Hydroxyl End Groups Catalyzed by Uncharged Nucleophiles in an Acid-Base Inert Solvent", *J. Organometal. Chem.* **377**, 197 (1989). IF=2.205
5. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife; "Synthesis and Characterization of 3-Pyridinyl Substituted Ethoxysilane Monomers", *Synth. React. Inorg. Met.-Org.* **20**, 495 (1990). IF=0.579
6. I. I. Tverdohlebova, A. T. Larina, I. I. Mamaeva, V. N. Pertsova, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski; "Star Poly(dimethylsiloxane)", *Vysokomol. Soedin., Ser. B.* **32**, 292 (1990) IF = 0
7. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife; "New Transacylation Catalysts: Silanes and Siloxanes Functionalized with 4-(Dialkylamino)Pyridine Moieties", *Macromolecules* **23**, 4026-4027, (1990). IF=4.837
8. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife; "Synthesis, Characterization and Solubility Behavior of Polysiloxane with 4-(Dialkylamino)pyridine Functions", *Macromolecules* **24**, 2682-2688 (1991). IF=4.837

9. L. Z. Vilenchik, S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife; "Characterization of a Single Sample of an Unknown Polymer by Size Exclusion Chromatography", *J. Polym. Sci.* **29**, 1137 (1991). IF=1.298
10. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, M. Scibiorek; "Synthesis and Properties of some Poysilaetheres-Polyoxymultisilylenes" in *Frontiers of Organosilicon Chemistr* Ed. A. R. Bassindale, P. P. Gaspar, The Royal Society of Chemistry 1991, pp 70-80. IF=0
11. W. K. Fife, S. Rubinsztajn, M. Zeldin; "A Synthetic p-Nitrophenyl Esterase with Remarkable Substrate Selectivity", *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8535 (1991). IF=9.019
12. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife; "Synthesis and Reactivity of 1-Methyl-4-ethynylpyridinium Triflate", *Tetrahedron Lett.* **33**, 1821 (1992). IF=2.618
13. M. Zeldin, S. Rubinsztajn, W. K. Fife; "Water Soluble Polysiloxanes with Pendant 1-Oxypyridin-3-yl Groups", *J. Inorg. Organometal. Polym.* **2**, 319 (1992). IF=1.473
14. P. L. Jacson, S. Rubinsztajn, W. K. Fife, M. Zeldin, D. G. Gorenstein; "2D NOESY NMR Spectra of a Synthetic Siloxane Oligomer with Selective Esterase Activity", *Macromolecules* **25**, 7078-7080 (1992). IF=4.837
15. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, M. Scibiorek, M. Zeldin; "Thermal Decomposition of Polytetramethyldisilaoxyethylene (Polyoxybisdimethylsilylene)", *J. Inorg. Organometal. Polym.* **2**, 387 (1992). IF=1.473
16. A. Ranasinghe, L. Lu, T. K. Majumdar, S. Rubinsztajn, W. K. Fife, M. Zeldin, R. G. Cooks; "Structural Characterization and Sequence Distribution of Polysiloxanes Using Pyrolysis MS/MS", *Talanta* , **40**, 1233 (1993). IF=3.722
17. M. Cypryk, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski; "The Disproportionation of Oligodimethylsiloxanols in the Presence of Protic Acid in Dioxane", *J. Organometal. Chem.*, **446**, 91, (1993). IF=2.205
18. S. Rubinsztajn, M. Cypryk, J. Chojnowski; "The Behavior of Oligodimethylsiloxanols in the Presence of Protic Acids in an Acid-Base Inert Solvent. Kinetics of the Competition of Disproportionation, Ester Formation, and Condensation", *Macromolecules* **26**, 5389-95 (1993). IF=4.837
19. S. Rubinsztajn; "Synthesis and Characterization of New Poly(siloxysilanes)", *J. Inorg. Organometal. Polym.* **4**, 61, (1994). IF=1.473
20. S. Rubinsztajn, J. Stein; "A Silane Functionalized Styrene Monomer and its Polymerization", *J. Inorg. Organometal. Polym.* **5**, 43, (1995). IF=1.473
21. A. Prabhakumar, S. Rubinsztajn, D. Buckley, J. Campbell, D. Esler, D. Sherman, E. Fiveland, A. Chaudhuri, S. Tonapi; "Development of Novel Filler Technology for No-flow and Wafer Level Underfills", *ASME Trans., J. Electron. Packag.* **127**(2), 77-85 (2005). IF=0.564
22. (H 11) S. Rubinsztajn, J. Cella; "A New Polycondensation Process for the Preparation of Polysiloxane Copolymers", *Macromolecules* **38**, 1061-1063 (2005). IF=4.837
23. T. Ganicz, A. Kowalewska, W. Stańczyk, S. Nye, M. Butts, S. Rubinsztajn; "A Novel Organometallic Route to Phenylethenyl-Modified Polysiloxanes", *J. Mater. Chem.*, **15**, 611-619 (2005). IF=5.099
24. (H 12) J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J. Cella, W. Fortuniak, J. Kurjata, M. Cypryk, K. Kaźmierski; "Mechanism of the B(C₆F₅)₃-Catalyzed Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxysilanes. Kinetic and Spectroscopic Studies", *Organometallics*, **24**, 6077-6084 (2005). IF=3.888
25. (H 13) J. Chojnowski, J. Kurjata, W. Fortuniak, S. Rubinsztajn, J. Cella; "Oligomerization of Hydrosiloxanes in the Presence of Tris(pentafluorophenyl)borane", *Macromolecules* **39**, 3802-3807 (2006). IF=4.837

26. I. Kownacki, B. Marciniak, A. Macina, S. Rubinsztajn, D. Lamb; "Catalytic activity of iridium siloxide complexes in cross-linking of silicones by hydrosilylation", *Applied Catalysis A: General*, **317**, 53-57 (2007). IF=3.383
27. (H 14) J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata; "Oligomer and Polymer Formation in Hexamethylcyclotrisiloxane (D₃) – Hydrosilane Systems under Catalysis by Tris(pentafluorophenyl)borane", *J. Inorg. Organometal. Polym.* **17**, 173 (2007). IF=1.473
28. (H 15) J. Cella, S. Rubinsztajn; "Preparation of Polyaryloxysilanes and Polyaryloxysiloxanes by B(C₆F₅)₃ Catalyzed Polyetherification of Dihydrosilanes and Bis-Phenols", *Macromolecules* **41**, 6965-6971 (2008). IF=4.837
29. (H 16) J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata; "Synthesis of Highly Branched Alkoxysiloxane-Dimethylsiloxane Copolymers by Nonhydrolytic Dehydrocarbon Polycondensation Catalyzed by Tris(pentafluorophenyl)borane", *Macromolecules* **41**, 7352-7358 (2008). IF=4.837
30. I. Kownacki, B. Marciniak, H. Steinberger, M. Kubicki, M. Hoffmann, A. Ziarko, K. Szubert, M. Majchrzak, S. Rubinsztajn; "Effect of triorganophosphites on platinum catalyzed curing of silicon rubber", *Applied Catalysis, A: General*, **362**, 106-114, (2009). IF=3.383
31. (H 17) J. Kurjata, W. Fortuniak, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski; "B(C₆F₅)₃ Catalyzed Dehydrocarbon Polycondensation of PhSiH₃ with (MeO)₄Si as Model Polyfunctional Comonomers in New Route to Hydrophobic Silicone TQ Resins" *European Polymer Journal* **45**, 3372-3379, (2009). IF=2.517
32. I. Kownacki, B. Marciniak, K. Szubert, M. Kubicki, M. Jankowska, H. Steinberger, S. Rubinsztajn; "Tris(triorganosilyl)phosphites-New ligands controlling catalytic activity of Pt(0) complex in curing of silicone rubber". *Applied Catalysis, A: General* **380**, 105-112, (2010). IF=3.383
33. J. Chojnowski, J. Kurjata, W. Fortuniak, S. Rubinsztajn, B. Trzebiecka; "Hydride Transfer Ring-Opening Polymerization of a Cyclic Oligomethylhydrosiloxane. Route to a Polymer of Closed Multicyclic Structure", *Macromolecules* **45**, 2654-2661 (2012). IF=4.837

Patenty Amerykańskie (1987-2011)

1. M. Zeldin, S. Rubinsztajn, W. K. Fife; "Aminopyridyl Siloxanes" US Patent No. 5,194,555, Marzec 1993; Indiana University Foundation.
2. J. Stein, S. Rubinsztajn; "Addition-Curable Silicone Adhesive Compositions and Bis(Trialkoxysilylalkylene)Urea Adhesion Promoters" US Patent No. 5,416,144, Lipiec 1995; General Electric Company.
3. M. Zeldin, W. K. Fife, S. Rubinsztajn; "Process for hydrolyzing esters using 4-aminopyridyl siloxane catalysts" US Patent No. 5,442,106, Sierpień 1995; Indiana University Foundation.
4. (H 1) S. Rubinsztajn; "Catalysts for Polycondensation and Redistribution of Organosiloxane Polymers" US Patent No. 5,403,909, Kwiecień 1995; General Electric Company.
5. (H 2) J. S. Razzano, D. P. Thompson, P. P. Anderson, S. Rubinsztajn; "Process for the Production of Linear Organosiloxane Polymers by Disproportionation" US Patent No. 5,420,221, Maj 1995; General Electric Company.
6. (H 3) S. Rubinsztajn, J. H. Wengrovius; "Method of Functionalizing Organosiloxane Condensation Products" US Patent No. 5,510,430, Kwiecień 1996; General Electric Company.

7. S. Rubinsztajn, W. Fife, M. Zeldin; "Fluoride Ion Releasing Dental Materials" US Patent No. 5,639,840, Czerwiec 1997; Indiana University Foundation.
8. (H 4) J.A. Osaheni, S.T. Buddle, J.P. Benevivijs, S. Rubinsztajn, M.L White, L.A. Divins; "Method for Rendering Inorganic Powder Hydrophobic" US Patent No. 5,652,017, Lipiec 1997; General Electric Company.
9. S. Rubinsztajn, F. Burkus, K. Matyjaszewski; "Peralkylated Phosphazene Base - Catalyzed Silanol Condensation Method" US Patent No. 5,688,888, Listopad 1997, General Electric Company.
10. K. M. Carroll, O. M. Harblin, S. Rubinsztajn; "Foul Release System" US Patent No. 5,705,581, Listopad 1997, General Electric Company.
11. S. Rubinsztajn, W. Fife, M. Zeldin; "Fluoride Ion Releasing Dental Materials" US Patent No. 5,639,840, Styczeń 1998; Indiana University Foundation.
12. P.G. Kosky, F.S. Burkus, J.A. Cella, S. Rubinsztajn, S.M. Hiscox; "Method for Making reaction Products of Phosphorus Pentachloride and Ammonium Chloride" US Patent No. 5,716,589, Luty 1998, General Electric Company.
13. (H 5) S. Rubinsztajn, D.C. Gross; "Removing Silicone Coatings and Sealants from Electronic Devices via Depolymerization of Coating" US Patent No. 5,747,624, Maj 1998; General Electric Company.
14. S. Rubinsztajn, G. Lucas, B. Bayly; "Bi-functional Siloxane Compounds" US Patent No. 5,777,144, Lipiec 1998, General Electric Company.
15. A. K. Simonian, J. L. Webb, D. J. Brunelle, T. E. Banach, S. Rubinsztajn; "Process for Preparing Organosilanes" US Patent No. 5,905,150, Maj 1999, General Electric Company.
16. G. Lucas, G. Morgan, B. Bayly, S. Rubinsztajn; "Neutral Cure One Component Room Temperature Vulcanizable Silicone Compositions" US Patent No. 5,962,559, Październik 1999, General Electric Company.
17. F. Burkus, E. Jeram, S. Rubinsztajn; "Liquid Injection Molding Silicone Elastomers Having Primerless Adhesion" US Patent No. 5,998,515, Grudzień 1999, General Electric Company.
18. F. Burkus, E. Jeram, S. Rubinsztajn; "Liquid Injection Molding Silicone Elastomers Having Low Compression Set" US Patent No. 5,998,516, Grudzień 1999, General Electric Company.
19. F. Burkus, E. Jeram, S. Rubinsztajn; "Liquid injection molding silicone elastomers having primerless adhesion" US Patent No. 6,040,366, Marzec 2000, General Electric Company.
20. (H 6) S. Rubinsztajn, P.P. Anderson, D.P. Thompson; "Catalysts for Polycondensation and Redistribution of Organosiloxane Polymers" US Patent No. 6,136,996, Październik 2000, General Electric Company.
21. F. Burkus, S. Rubinsztajn, J. Gulinski, B. Marciniec; "Functionalized MQ Resin as an Adhesion Enhancing Additive" US Patent No. 6,262,188, Sierpień 2001, General Electric Company.
22. S. Boileau, A. Kowalewska, L. Bouteiller, M. Butts, S. Rubinsztajn; "Diacetylenic Polyorganosiloxanes, Intermediates therefor, and Cured Compositions Prepared therefrom" US Patent No. 6,271,280, Sierpień 2001, General Electric Company.
23. M. Lapinski, S. Rubinsztajn; "Adhesion Enhancing Additives for Release Coating Compositions" US Patent No. 6,312,818, Listopad 2001, General Electric Company.
24. S. Rubinsztajn; "Telechelic Siloxane Polymers with Multiple Epoxy End-Groups" US Patent No. 6,313,255, Listopad 2001, General Electric Company.

25. N. E. Gosh, J. Razzano, S. Rubinsztajn; "Process for Making Silanol Stopped Oligomeric Materials" US Patent No. 6,433,204, Sierpień 2002, General Electric Company.
26. M. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn; "Composition Comprising Silicone Epoxy Resin, Hydroxyl Compound, Anhydride and Curing Catalyst" US Patent No. 6,632,892, Październik 2003, General Electric Company.
27. L. Lewis, S. Gifford, S. Rubinsztajn; "Curable silicone compositions, methods and articles made therefrom" US Patent No. 6,639,008, Październik 2003, General Electric Company.
28. R. Griswold, S. Rubinsztajn, M. O'Brien; "Paper release composition having improved adhesion to paper and polymeric films" US Patent No. 6,716,533, Kwiecień 2004, General Electric Company.
29. M. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn; "Epoxy resin compositions, solid state devices encapsulated therewith and method" US Patent No. 6,916,889, Lipiec 2005, General Electric Company.
30. X. Liu, S. Rubinsztajn; "Curable coatings having low permeable to sulfur-bearing gases" US Patent No. 6,942,926, Wrzesień 2005, General Electric Company.
31. A. Zhong, S. Rubinsztajn; "Organic matrices containing nano-materials to enhance thermal; conductivity" US Patent No. 7,013,965, Marzec 2006, General Electric Company.
32. K. Subramanian, D.J. Buckley, S. Rubinsztajn, A.V. Gowda, S.E. Weaver, R.W. Craddock, D.A. Haitko; "Sensor package and method" US Patent No. 7,021,147, Kwiecień 2006, General Electric Company.
33. S. Tonapi, J. Campbell, R. Mills, A. Prabhakumar, S. Rubinsztajn; "Combinations of resin compositions and methods of use thereof" US Patent No. 7,022,410, Kwiecień 2006, General Electric Company.
34. **(H 7)** S. Rubinsztajn, J. A. Cella; "Silicone condensation reaction" US Patent No. 7,064,173, Czerwiec 2006, General Electric Company.
35. R. Griswold, R. Eckberg, S. Rubinsztajn, S. Slomkowski, A. Kowalewska, S. Sosnowski; "Paper release composition having improved adhesion to paper and polymeric films" US Patent No. 7,090,923, Sierpień 2006, General Electric Company.
36. M. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn; "Epoxy resin compositions, solid state devices encapsulated therewith and method" US Patent No. 7,144,763, Grudzień 2006, General Electric Company.
37. **(H 8)** S. Rubinsztajn, J.A. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata; "Process for synthesis of diorganosilanes by disproportionation of hydridosiloxanes" US Patent No. 7,148,370, Grudzień 2006, General Electric Company.
38. **(H 10)** J. A. Cella, S. Rubinsztajn; "Silicone condensation reaction" US Patent No. 7,241,851, Lipiec 2007, Momentive Performance Materials.
39. S. Tonapi, J. Campbell, A. Prabhakumar, S. Rubinsztajn; "Underfill composition and packaged solid state device" US Patent No. 7,279,223, Październik 2007, General Electric Company.
40. S. Rubinsztajn "Cure system, adhesive system, electronic device" US Patent No. 7,405,246, Lipiec 2008, Momentive Performance Materials.
41. S. Rubinsztajn "Method for producing cure system, adhesive system, electronic device" US Patent No. 7,446,136, Listopad 2008, Momentive Performance Materials.
42. R. Griswold, R. Eckberg, S. Rubinsztajn, S. Slomkowski, A. Kowalewska, S. Sosnowski; "Paper release compositions having improved adhesion to paper and

- polymeric films” US Patent No.7,842,394, Listopad2010, Momentive Performance Materials.
43. S. Rubinsztajn, L.S. Smith, C.E. Baumgartner; “Silicone rubber compositions comprising bismuth oxide and articles made therefrom’ US Patent No. 7,902,294, Marzec 2011, General Electric Company.
 44. Z. Ding, B. J. Grimmond, M. Luttrell, S. Rubinsztajn, D.C. deMoulpied, M.L. Blohm; “Chelator-Functionalized Nanoparticles” US Patent No. 8,147,802, Kwiecień 2012, General Electric Company.

Patenty Polskie (1987-2011)

1. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, M. Scibiorek, "Method of Synthesis of Linear Polyoxadisilane", Polski Patent No. P 155,375, Appl. 269887 (1992).
2. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, M. Scibiorek, "Method of Synthesis of Linear Polyoxatetrasilane", Polski Patent No. P 155,380, Appl. 269815 (1992).
3. S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Chojnowski, J. Kurjata, “Sposób wytwarzania oligomeru Si-H-funkcyjnego siloksanu” Polski Patent No. 374519 (2005)
4. S. Rubinsztajn, J.A. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata, “Sposób syntezy diorganosilanów drogą dysproporcjonowania hydrydosiloksanów” Polski Patent No. 376014 (2005)

Przeglądy (1987-2011)

1. J. Rich, J. Cella, L. Lewis, J. Stein, N. Singh, S. Rubinsztajn, J. Wengrouvius; “Silicones” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, Volume 22 (1997).
2. M. Butts, J. Cella, C. Wood, G. Gillette, G. Kerboua, J. Leman, L. Lewis, S. Rubinsztajn, F. Schattenmann, J. Stein, J. Wengrouvius, D. Wicht; “Silicones” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fifth Edition (2002).

Atrykuly konferencyjne (1987-2011)

1. M. Zeldin, S. Rubinsztajn, W. K. Fife; "Siloxane Polymers and Copolymers with Pendant 1-Oxypyridin-3-yl Group as Transacylation Catalysts" *Polym. Mat. Sci. & Eng.* **61**, 99 (1989).
2. W. K. Fife, S. Rubinsztajn, M. Zeldin; "Polymeric Catalysts with Enzyme-Like Properties" *U.S.Army CRDEC Scientific Conference Report*. Order No. AD-A237 007, Gov. Rep. Annunce. Index (U. S.) 91(20) (1991).
3. W. K. Fife, S. Rubinsztajn, M. Zeldin; "A Synthetic p-Nitrophenyl Esterase with Remarkable Substrate Selectivity" *U.S.Army CRDEC Scientific Conference Report*. Order No. AD-A237 665, Gov. Rep. Annunce. Index (US) 91(21) (1991).
4. W. Chen, M. Zeldin, W. K. Fife, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak; "Structure / Activity Effects for Oligomeric and Polymeric p-Nitrophenyl Esterases" *Polymer Preprints*. **33**(2), 465 (1992).
5. S. Rubinsztajn, F. S. Burkus, T. Burnell, J. Cella, J. Stein, R. Espinoza; “New Silicone, Non-Toxic, Foul-Release Coating System” *Paints and Varnishes Europe*, **73**, 54-67, (1997).
6. G-J. Wang, W. K. Fife, S. Liu, S. Rubinsztajn, M. Zeldin; “Substrate Specificity in Polymer-Catalyzed Solvolysis Reactions of p-Nitrophenyl Alkanoates in Aqueous Methanol Solution” *Polymer Preprints* **40**(2), 639 (1999).

7. R. Eckberg, S. Rubinsztajn, M. Krencieski, J. Hatheway, R. Griswold; "Novel Radiation Curable Vinyl Ether – Epoxysilicone Compositions and Coatings" *Radtech 2000 North America, Conference Proceedings*; 69 (2000)
8. R. Eckberg, S. Rubinsztajn; "Applications for Lipophilic Iodonium Photocatalysts" *Radtech 2002 North America, Conference Proceedings*, 44 (2002).
9. S. Rubinsztajn, D. Buckley, D. Esler, E. Fiveland, J. Campbell, A. Prabhakumar, D. Sherman, S. Tonapi; "Development of Novel Filler Technology for No-Flow and Wafer Level Underfill Materials", *Polytronic 2003, Conference Proceedings*, 237, (2003), Montreux, Switzerland.
10. S. Rubinsztajn, D. Buckley, J. Campbell, D. Esler, E. Fiveland, A. Prabhakumar, D. Sherman, S. Tonapi, Arun Chaudhuri; "Development of Novel Filled No-Flow Underfill Materials for Flip Chip Applications", *EPTC 2003, Conference Proceedings*, Singapore.
11. A. Prabhakumar, S. Tonapi, S. Rubinsztajn, D. Sherman, D. Esler, J. Campbell, R. Mills, and D. Buckley; "The Role of Temperature Extremes in Thermal Shock on Failure Rates for Flip Chips Assembled with Filled No-Flow Underfills", *SMTA International*, 09/2004.
12. A. Prabhakumar, J. Campbell, R. Mills, P. Gillespie, D. Esler, S. Rubinsztajn, and S. Tonapi; "Assembly and Reliability of Flip Chips with a Nano-Filled Wafer Level Underfill", *Conference Proceedings Electronic Packaging and Technology Conference, Singapore*, 12/2004.
13. S. Rubinsztajn, J. Cella; "Formation of Siloxane Bond via New Condensation Process" *Polymer Preprints*. 45(1), 635 (2004).
14. 43. S. Rubinsztajn, J. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata; "New Rearrangements processes Involving Cleavage of Siloxane Bond and Formation of Dimethylsilane", *Polymer Preprints*. 46(1), 706 (2005).
15. F. Schattenmann, S. Rubinsztajn, P. Susarla, R. Mills, P. Gillespie, D. Esler, and S. Tonapi; "Nanoparticles Filled High Performance Electronic Materials" *Conference Proceedings, Macro 2006 – World Polymer Congress*, Rio de Janeiro, 07/ 2006

Referaty na zaproszenie (1987-2011)

1. S. Rubinsztajn, "Siloxane Polymers and Copolymers with Pendant Supernucleophilic Moieties as Transacylation Catalysts", CR&D, DuPont Wilmington, DE, Czerwiec 1989
2. S. Rubinsztajn, "Polycondensation and Rearrangement of Polysiloxanes in the Presence of Linear Phosphonitrilic Chlorides" CNRS, Thiais (Université Paris 12), Wrzesień 1997
3. S. Rubinsztajn, "Processes Leading to the Formation of Siloxane Bond" California State University, Long Beach, CA, Listopad 2004
4. S. Rubinsztajn, "New Condensation Processes" Technology Department, Momentive Performance Materials, Waterford, NY Czerwiec, 2006
5. S. Rubinsztajn, "Procesy Kondensacyjne Prowadzące do Powstania Wiązania Siloksanowego", Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Grudzień 2009
6. S. Rubinsztajn, "Processes Leading to Siloxane Bond Formation", Centre of Molecular and Macromolecular Studies of Polish Academy of Sciences, Czerwiec 2010
7. S. Rubinsztajn, "Processes Leading to Siloxane Bond Formation and their Potential Applications", Technology Department, Momentive Performance Materials, Waterford, NY, Sierpień 2011

Udział w konferencjach naukowych

Referaty (1987-2011)

1. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, M. Cypryk, "Reaction of Hydroxyl-End Groups in Polydimethylsiloxanes in the Presence of Protonic Acids" 8th IUPAC International Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes, Monachium, Niemcy 1987.
2. S. Rubinsztajn, J. Chojnowski, L. Wilczek, I. I. Tvierdochlebova, R. V. Volkova, "The Regular Branching Polydimethylsiloxane" Seminar Ionic Polymerization of Heterocyclic Compounds, Moskwa, ZSRR 1988.
3. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, "Polyoxamultisilanes by Cationic Ring-Opening Polymerization" 9th IUPAC International Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes, Strasbourg, Francja 1989.
4. S. Rubinsztajn, M. White, F. Burkus II, "Mechanism of Rearrangement of Polysiloxanes in the Presence of Phosphonitrilic Chlorides" XI International Symposium on Organosilicon Chemistry, Montpellier, Francja. 1996.
5. S. Rubinsztajn, J. Cella, Formation of Siloxane Bond via New Condensation Process, Invited lecture, XII Polish Symposium of Organosilicon Chemistry, Dymaczewo, Polska, 10/2003.
6. S. Rubinsztajn, J. Cella, "New Condensation process leading to the Formation of Siloxane Bond", 37th Organosilicon Symposium, Philadelphia, 05/2004.
7. S. Rubinsztajn, J. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata, M. Cypryk, "Processes Catalyzed by Tris(pentafluorophenyl)Borane" 2nd International Conference on Organosilicon Polymers, Jasionka, Polska, 08/ 2005.
8. S. Rubinsztajn, F. Schattenmann, P. Susarla, R. Mills, P. Gillespie, D. Esler, and S. Tonapi, Invited lecture "Nanoparticles Filled High Performance Electronic Materials" Macro 2006 – World Polymer Congress, Rio de Janeiro, Brazylia 07/2006.
9. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata, "Processes Catalyzed by Tris(pentafluorophenyl)Borane" Fifth International Workshop of Silicon-based Polymers" Montpellier, Francja 06/2007.

Komunikaty (1987-2011)

1. S. Rubinsztajn, J. Chojnowski, M. Cypryk, "Activation of End Groups in the Polysiloxanes for Synthesis of Sequential Polymers" 31th IUPAC Macromolecular Symposium, Merseburg, Niemcy 1987.
2. M. Cypryk, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski, "Base -Nucleophilic Catalysis of Polycondensation of Functional Siloxanes" XIII International Conference on Organometallic Chemistry, Torino, Włochy 1988.
3. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, "New Synthetic Approach to Permethylpolyoxasilanes" Meeting of Polish Chem. Society, Łódź, Polska 1988.
4. M. Cypryk, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski, "Mechanism of Heteropolycondensation of Functional Oligosiloxanes" Meeting of Polish Chem. Society, Łódź, Polska 1988.
5. M. Zeldin, W. K. Fife, S. Rubinsztajn, H. Zhang, "Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Silanes and Siloxanes with 1-Oxypyridin-3-yl Groups" Macromolecule-Metal Complexes III, Rider College, USA 1989.
6. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, H. Zhang, "Siloxane Polymers and Copolymers with Pendant 1-Oxypyridin-3-yl Groups as Transacylation Catalysts" Army Research Office Workshop on Reactive Polymers, 1989.

7. M. Zeldin, W. K. Fife, S. Rubinsztajn, "Siloxane Polymers and Copolymers with Pendant 1-oxy pyridin-3-yl Groups as Transacylation Catalysts" ACS Meeting, Miami Beach, FL, USA 1989.
8. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, "The New Way to Synthesis Permethylpolyoxasilanes" VIII Polish Symposium of Organosilicon Compounds", Sulejów, Polska 1989.
9. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, M. Scibiorek, "Preceramic Polymers Containing Si-Si and Si-N bonds" VIII Polish Symposium of Organosilicon Compounds", Sulejów, Polska 1989.
10. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, M. Scibiorek, "Oligosilanes containing Si-N bonds as Preceramic Materials" Meeting of Polish Chem. Society, Gliwice, Polska 1989.
11. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, "Synthesis and Characterization of the New Pyridine Moiety Containing Silicon Monomers" XXII Organosilicon Symposium, Philadelphia, USA 1989
12. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, "New Silanes and Poly(organosiloxanes) with 4-Aminopyridine Functionalities" XXIII Organosilicon Symposium, Midland, USA 1990.
13. W. K. Fife, M. Zeldin, S. Rubinsztajn, C. Parish, L. Lawin, Y. Xin, "Polymeric Catalysts with Enzyme-Like Properties" U.S.Army CRDEC-Scientific Conference on Chemical Defense Research., Hampton, USA 1990.
14. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, M. Scibiorek, "Synthesis and Properties of some Polysilaethers" IX International Symposium of Organosilicon Chemistry, Edinburgh, Szkocja, 1990.
15. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, "Solubility Behavior and Acid-Base Properties of Polysiloxanes with 4-(Dialkylamino)pyridine Function" XXIV Organosilicon Symposium, El Paso, TX, USA 1991.
16. M. Zeldin, S. Rubinsztajn, W. K. Fife, "Polymeric Catalysts with Enzyme-Like Properties" XXIV Organosilicon Symposium, El Paso, TX, USA 1991.
17. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, "Solubility Behavior and Acid-Base Properties of Polysiloxanes with 4-(Dialkylamino)pyridine Function" 23rd Central Regional Meeting & 24th Great Lakes Regional Meeting of ACS, Indianapolis, IN, USA 1991.
18. W. K. Fife, S. Rubinsztajn, M. Zeldin, "Effect of Medium on Activity of a Selective, Synthetic p-Nitrophenyl Esterase" ACS Meeting, San Francisco, CA, USA 1992.
19. M. Zeldin, S. Rubinsztajn, W. K. Fife, D. Gorenstein, P. Jackson, "Hydrophobic Interactions Between Oligosiloxanes with 4-(Dialkylamino)pyridine Moieties and Surfactants: Model for Catalyst-Substrate Complex" XXV Organosilicon Symposium, Los Angeles, CA, USA 1992.
20. W. Chen, M. Zeldin, W. K. Fife, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, "Structure / Activity Effects for Oligomeric and Polymeric p-Nitrophenyl Esterases" ACS Meeting, Washington DC, USA 1992.
21. A. Ranasinghe, R. G. Cooks, M. Zeldin, W. K. Fife, S. Rubinsztajn, T. K. Majumdar, "Structural Characterization of Polysiloxanes Using Pyrolysis MS/MS" PITTCO'92, New Orleans, LA, USA 1992.
22. S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, "Solvent Effect on the Catalytic Activity of Oligosiloxane with a 4-(Dialkylamino)pyridine Moiety" XXV Organosilicon Symposium, Los Angeles, CA, USA 1992.
23. J. Chojnowski, M. Cypryk, K. Kazmierski, S. Rubinsztajn, "Anomeric Effect in Reactivity of Hydroxysiloxanes" XIV International Conference on Organometallic Chemistry, Warszawa, Polska 1992.

24. J. Chojnowski, M. Cypryk, K. Kazmierski, S. Rubinsztajn, "The Anomeric Effect Associated with the Silanol Group in the Chemistry of Polysiloxanes" IUPAC Symposium on Ring-Opening Polymerization, Warszawa, Polska 1992.
25. S. Rubinsztajn, "Synthesis and Characterization of New Dendritic Poly(siloxysilanes)" XXVI Organosilicon Symposium, Indianapolis, IN, USA 1993.
26. S. Rubinsztajn, "Synthesis of New Dendritic Poly(siloxysilanes) by Hydrosilation Polymerization" X International Symposium on Organosilicon Chemistry, Poznań, Polska 1993.
27. S. Rubinsztajn, J. Stein, "Silane Functionalized Styrene Monomers and Their Polymerization" XXVII Organosilicon Symposium, Troy, NY, USA 1994.
28. T. Early, S. Rubinsztajn, J. Stein, L. N. Lewis and E. A. Williams, "The Correlation of Solid State ^{29}Si NMR with Thermal and Mechanical Properties of a Novel Class of Carbosiloxane Networks" XXVII Organosilicon Symposium, Troy, NY, USA 1994.
29. S. Rubinsztajn, J. Stein, "Silane Functionalized Styrene Monomers and Their Polymerization" Macro 1994, Akron, OH, USA 1994.
30. J. Stein, S. Rubinsztajn, "Silane Functionalized Styrene Monomers and Their Polymerization" Organosilicone Polymers, Anglia 1994.
31. T.A. Early, S. Rubinsztajn, J. Stein, E. A. Williams, "The Correlation of NMR, Mechanical and Thermal Analysis of a Novel Class of Carbosiloxane Networks" 36th ENC, Boston, MA, USA. 3/1995.
32. T. Burnell, J. Cella, S. Rubinsztajn, J. Stein, G. Swein, "Silicone Nontoxic Foul-Release Coatings" XXVIII Organosilicon Symposium, Gainesville, FL. 03/1995.
33. S. Rubinsztajn, M. White, F. Burkus II, "Polycondensation of Siloxanediols in the Presence of Phosphonitrilic Chlorides" XXIX Organosilicon Symposium, Evanston, IL, USA. 03/1996.
34. T. Early, S. Rubinsztajn, J. Stein, E. A. Williams, "The Correlation of Solid State ^{29}Si NMR with Thermal and Mechanical Properties of a Novel Class of Carbosiloxane Networks" Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, Denver, USA. 08/1996.
35. S. Rubinsztajn, F. Burkus, T. Burnell, J. Cella, J. Stein, R. Espinoza, "Exsil 2200 - New Silicone, Nontoxic Foul-Release Coating System"SSPC International Conference - Charlotte, USA, 1996.
36. F. S. Burkus, E. Jeram, S. Rubinsztajn, C. Spiro, "Advanced Liquid Injection Molded Silicone Technology for Automotive Industry"SAE - International Congress and Exposition - Detroit, MI, USA 1996
37. S. Rubinsztajn, R. Eckberg, M. Krencieski, "Effect of Polymer Structure on the Release Properties of Silicone UV Cured Paper Release Coatings" XII International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai, Japonia, 1999.
38. R. Eckberg, S. Rubinsztajn, M. Krencieski, J. Hatheway, R. Griswold, "Novel Radiation Curable Vinyl Ether – Epoxysilicone Compositions and Coatings RadTech 2000 North America Conference, Baltimore, MD, USA, 04/2000
39. S. Rubinsztajn, R. Eckberg, "Recent Developments in UV Cured Paper Release Coatings" IUPAC Congress of Macromolecular Chemistry, Łódź, Polska, 07/2000
40. W. Stanczyk, A. Kowalewska, T. Ganicz, M. Butts, S. Nye, S. Rubinsztajn, "Modification of Polysiloxanes" Euro Summer School, 4th International School on Molecular Catalysis, Dymaczewo, Poland 09/2001
41. M.D. Butts, T. Ganicz, A. Kowalewska, S. Nye, S. Rubinsztajn, W. Stanczyk, "Modified Polysiloxanes" 35th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Guanajuato, Meksyk. 08/2002

42. R. Eckberg, S. Rubinsztajn, "Applications for Lipophilic Iodonium Photocatalysts" Radtech 2002 North America Conference, Indianapolis, USA, 04/2002
 43. J. Cella, S. Rubinsztajn, "Polymerization Reaction Mediated by Tris-Pentafluorophenyl Boron" 39th IUPAC Congress and the 86th Conference of the Canadian Society for Chemistry, Ottawa, Canada, 08/2003
 44. S. Rubinsztajn, D. Buckley, D. Esler, E. Fiveland, J. Campbell, A. Prabhakumar, D. Sherman, S. Tonapi, "Development of Novel Filler Technology for No-Flow and Wafer Level Underfill Materials", Polytronic 2003, Montreux, Szwajcaria, 10/2003
 45. A. Prabhakumar, S. Rubinsztajn, D. Buckley, J. Campbell, D. Sherman, D. Esler, E. Fiveland, A. Chaudhuri, S. Tonapi, "Development of a Novel Filled No-flow Underfill Material for Flip Chip Applications, Electronic Packaging and Technology Conference, Singapore 12/2003.
 46. A. Prabhakumar, S. Tonapi, S. Rubinsztajn, D. Sherman, D. Esler, J. Campbell, R. Mills, and D. Buckley, "The Role of Temperature Extremes in Thermal Shock on Failure Rates for Flip Chips Assembled with Filled No-Flow Underfills", SMTA International, 09/2004.
 47. S. Rubinsztajn, J. Cella, "Formation of Siloxane Bond via New Condensation Process" ACS Meeting, Anaheim, CA, USA 04/2004.
 48. S. Rubinsztajn, J. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata, "New Rearrangements processes Involving Cleavage of Siloxane Bond and Formation of Dimethylsilane" ACS National Meeting, San Diego, CA, USA 03/2005.
 49. F. Schattenmann, A. Prabhakumar, J. Campbell, R. Mills, P. Gillespie, D. Esler, S. Rubinsztajn, and S. Tonapi, "Functionalized Nanoparticles for Electronic Packaging Applications", ACS National Meeting, San Diego, CA, USA 03/2005.
 50. S. Rubinsztajn, J. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata, "New Process Leading to Cleavage of Siloxane Bond and Formation of Dimethylsilane" The 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Wurzburg, Niemcy, 08/2005.
 51. S. Rubinsztajn, J. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata, M. Cypryk, "Kinetics and Mechanism of the Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxysilanes Catalyzed by Tris(Pentafluorophenyl)Borane" The 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Wurzburg, Niemcy, 08/2005.
 52. A. Prabhakumar, J. Campbell, R. Mills, P. Gillespie, D. Esler, S. Rubinsztajn, and S. Tonapi, "Assembly and Reliability of Flip Chips with a Nano-Filled Wafer Level Underfill", Electronic Packaging and Technology Conference, Singapore, 12/2004.
 53. S. Rubinsztajn, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata, "Application of Dehydrocarbon Polycondensation to Preparation of Highly Branched Polysiloxanes" XVth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Jeju – Korea, 06/ 2008.
 54. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata, "Preparation of Highly Branched Alkoxy Substitute Polysiloxanes by Dehydrocarbon Polycondensation Catalyzed by (C₆F₅)₃B" Vth Workshop on Silicon-Based Polymers, Pusan – Korea, 06/ 2008
 55. J. Kurjata, W. Fortuniak, J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, "Dehydrocarbon Polycondensation of PhSiH₃ with (MeO)₄Si Catalyzed by Tris(pentafluorophenyl)-borane as a New Route to Silicone Resins" XVI International Symposium on Silicon Chemistry, Hamilton, ON, Canada 08/2011.
-

Summaryczny *impact factor* moich publikacji naukowych według listy Journal Citation Reports (JCR) jest 114.501. Liczba cytowań moich publikacji według bazy danych WoK jest 572. Indeks Hirscha moich opublikowanych publikacji według bazy danych WoK jest 15.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Rubinstein', with a long horizontal flourish extending to the right.