

Przemysłowe zastosowania metatezy olefin

Dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

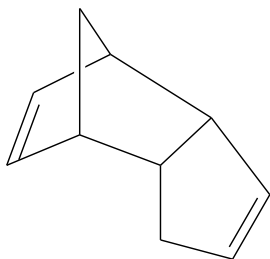
Katedra Chemii Organicznej
Wydział Chemiczny PW, ul. Noakowskiego 3
Gmach Chemii, pokój 143

Email: wbuch@ch.pw.edu.pl

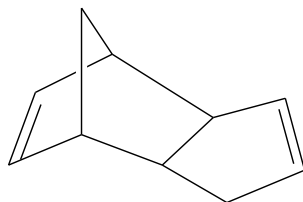
Tel.: 22 234 5150

Konsultacje: czwartki, godz. 12-14

Dicyklopentadien (DCPD, C₁₀H₁₂)

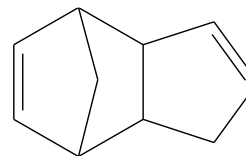


endo-



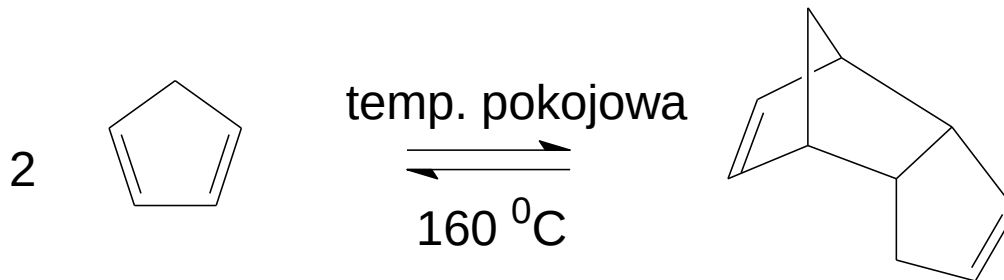
exo-

=



białe, krystaliczne ciało stałe w temp. pokojowej (temperatura topnienia 33 °C) o niskiej toksyczności, charakterystyczny zapach podobny do kamfory
izomer *exo* jest bardziej trwały termodynamicznie niż *endo*, ale izomer *endo* powstaje szybciej niż *exo*, dlatego handlowy dicyklopentadien zawiera powyżej 90% izomeru *endo*

Dicyklopentadien



powstaje w reakcji Dielsa-Aldera dwóch cząsteczek cyklopentadienu
cyklopentadien powstaje podczas przerobu ropy naftowej w wysokiej temperaturze
(kraking termiczny)

dicyklopentadien jest pozyskiwany przez destylację frakcji C6-C12, dicyklopentadien
wysokiej czystości jest otrzymywany w wyniku reakcji cyklopentadienu w mieszaninie
frakcji C5

jest dostępny handlowo w kilku odmianach o różnej czystości (od 60 do powyżej 99%)
główni producenci: *Braskem, Chevron Phillips Chemical Company, Kolon Industries,*
Inc., Cymetech Corporation, Exxon Mobil, Shell Chemicals

Zastosowania dicyklopentadienu

przemysłowe: (wartość rynku ok. 500 mln \$ w 2014 roku)

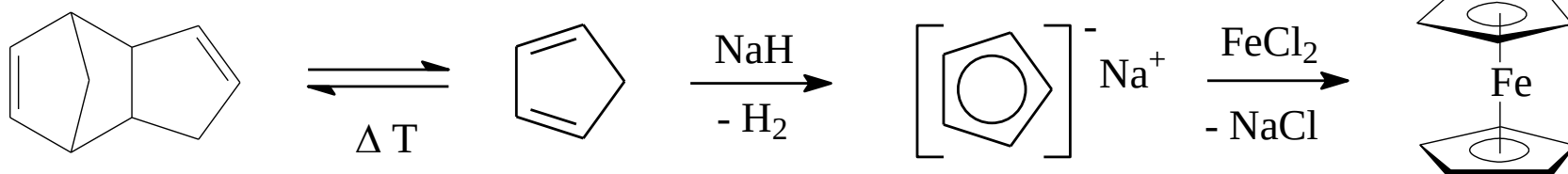
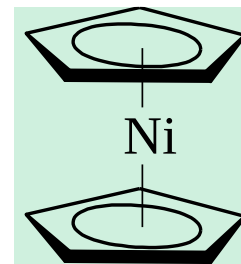
monomer, ko-monomer lub dodatek w produkcji:

- ☐ nienasyconych żywic poliestrowych
- ☐ elastomerów eten-propen-dieny (EPDM)
- ☐ kopolimerów z cyklicznymi olefinami (COC, COP)
- ☐ poli(dicyklopentadien)u (poli-DCPD)
- ☐ surowiec w syntezie organicznej związków o specjalnych
zastosowaniach: pestycydów, substancji smakowych, substancji
zapachowych, związków zmniejszające palność

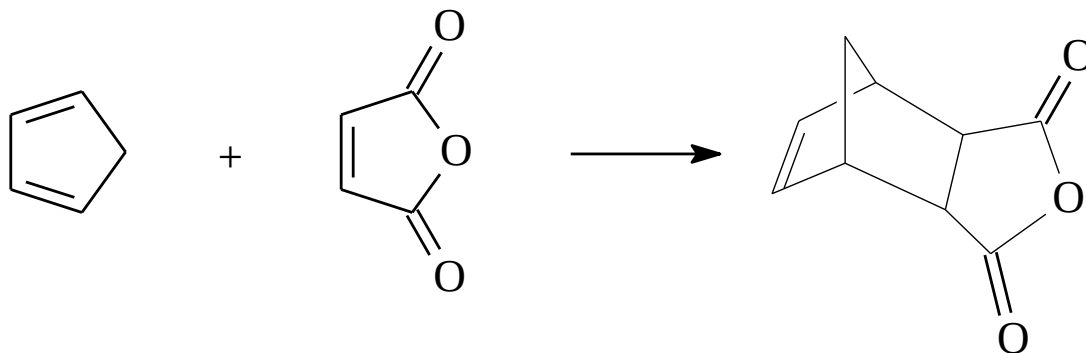
Zastosowania dicyklopentadienu

w *laboratorium*:

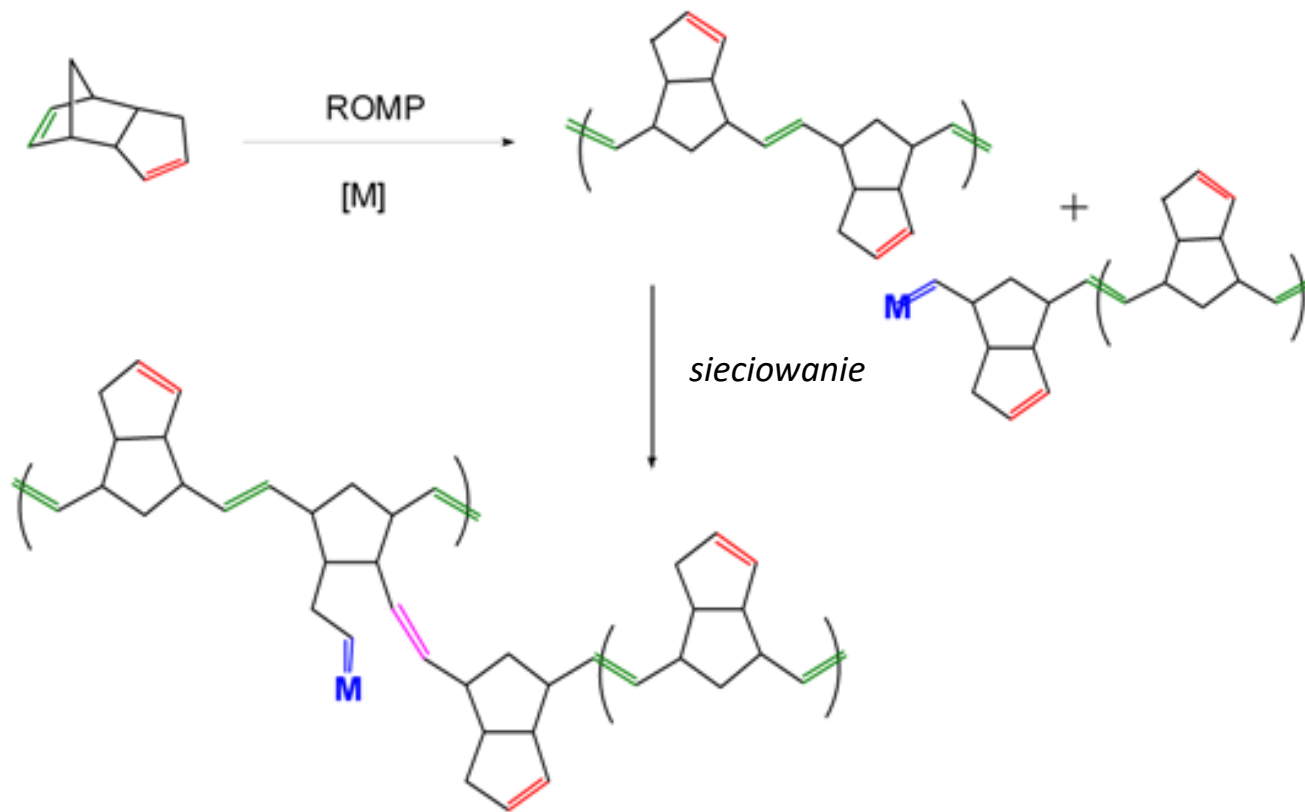
substrat do otrzymywania cyklopentadienu, który jest używany w syntezach cyklopentadienylowych kompleksów metali



substrat w syntezach organicznych, na przykład



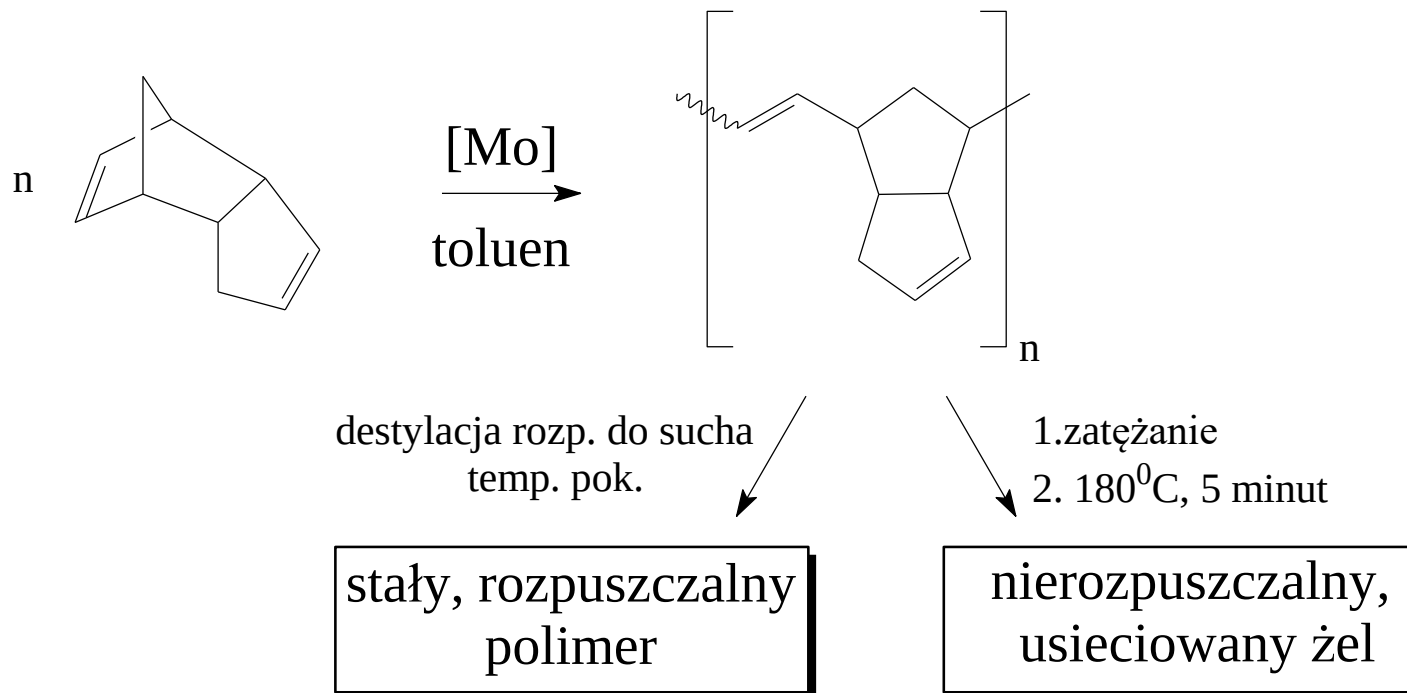
ROMP dicyklopentadienu



początkowo powstaje liniowy polimer na skutek reakcji jednego wiązania C=C
drugie wiązanie C=C reaguje według mechanizmu *ROMP* lub w innych reakcjach:
termicznych lub z kwasami Lewisa jeżeli katalizator metatezy jest dwuskładnikowy

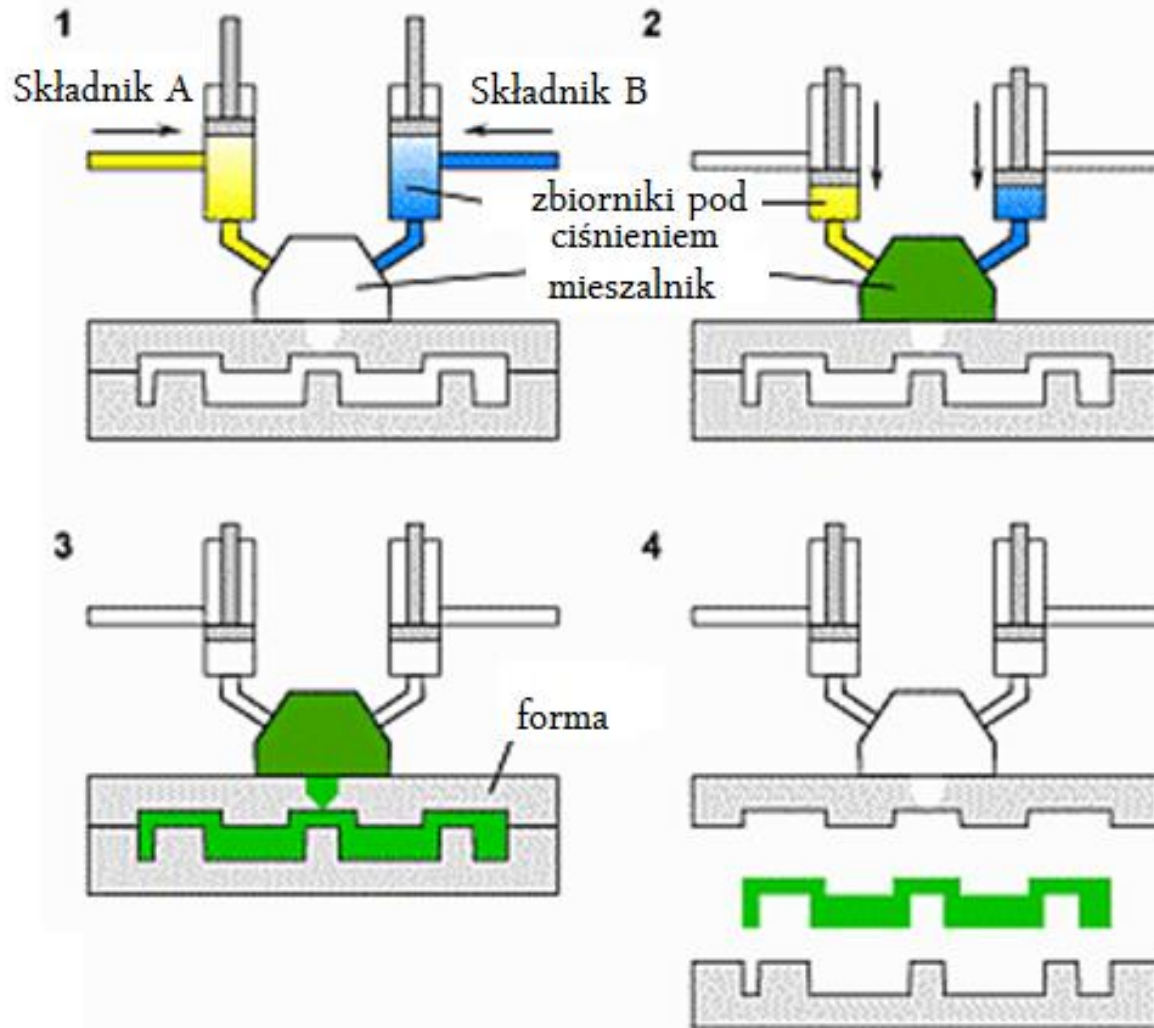
***ROMP* dicyklopentadienu**

w warunkach laboratoryjnych, stosując jednoskładnikowe katalizatory (inicjatory) metatezy, można uzyskać liniowy, rozpuszczalny polimer



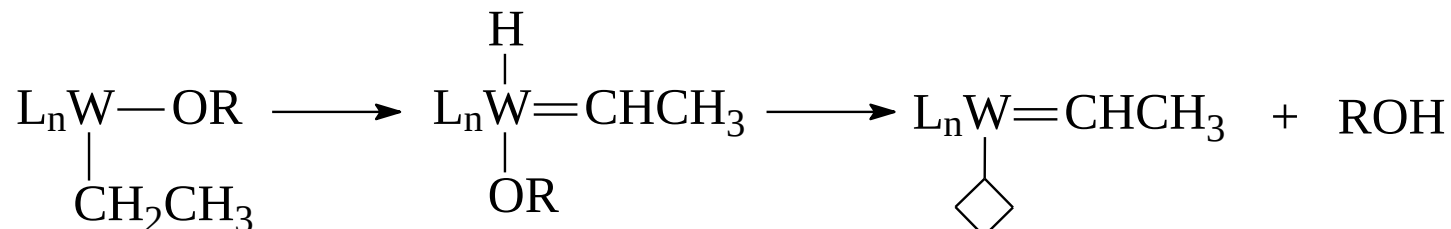
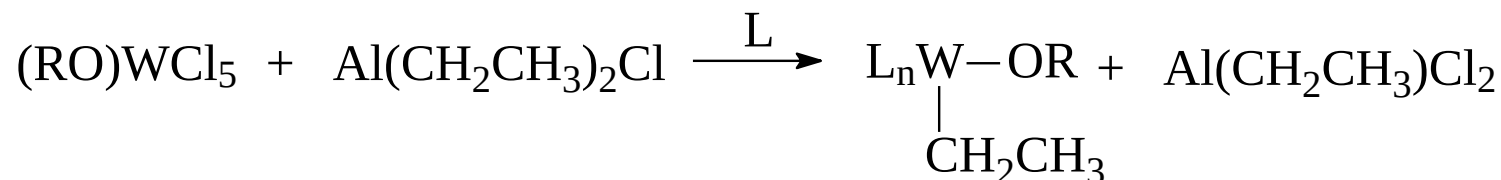
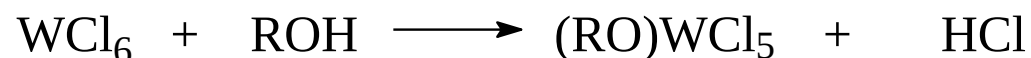
w warunkach przemysłowych uzyskuje się usieciowany polimer
poli(dicyklopentadien) (PDCPD) jest tworzywem termoutwardzalnym

Sposób wytwarzanie produktów z PDCPD: Reaktywne formowanie wtryskowe (*Reactive Injection Molding, RIM*)

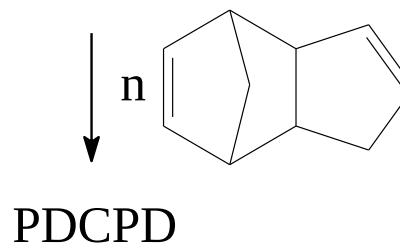


Wytwarzanie PDCPD dla katalizatora $WCl_6/ROH/AlEt_2Cl$

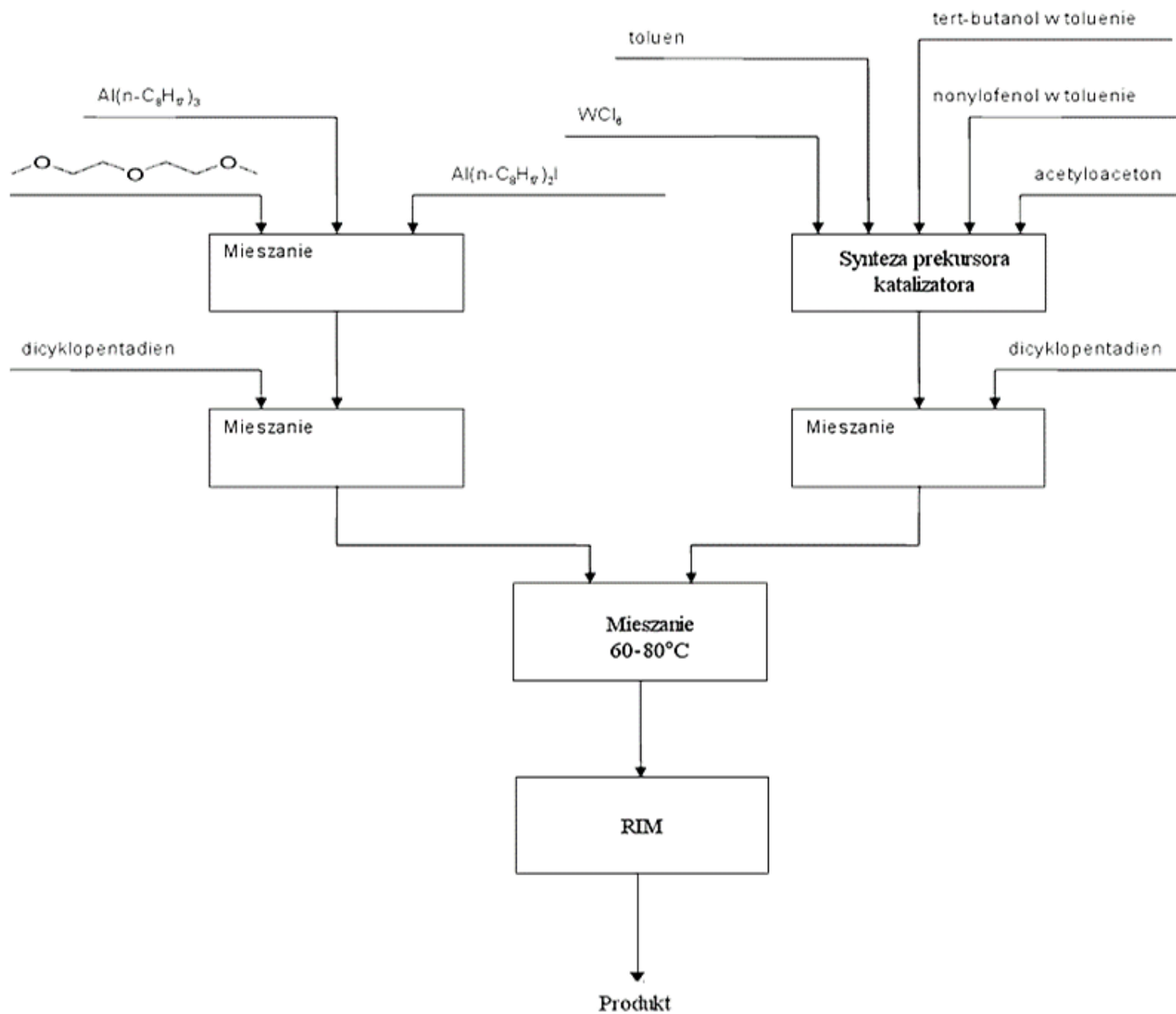
uproszczony schemat powstawania katalizatora *in situ*:



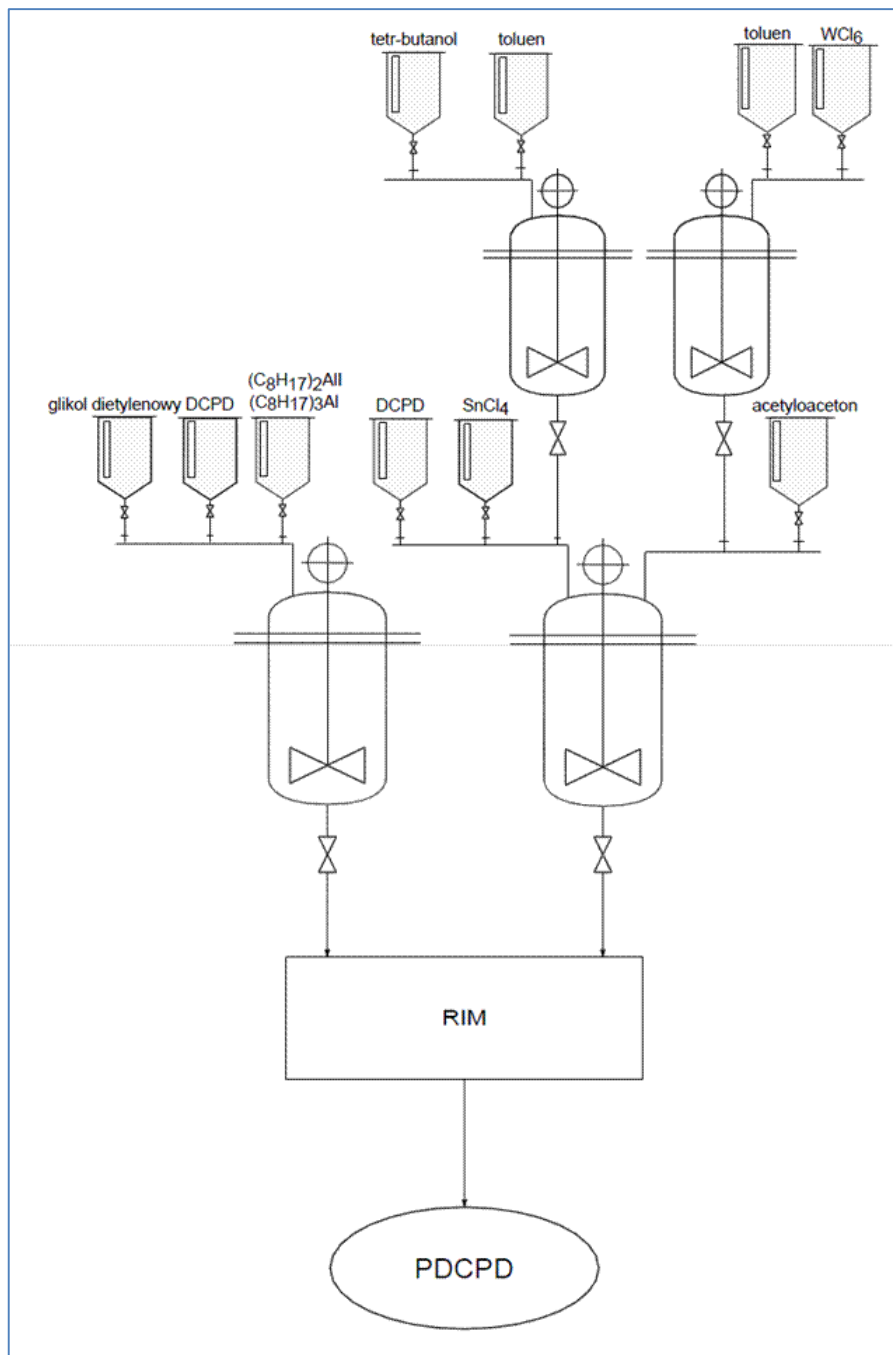
$\diamond$ = wolne miejsce koordynacyjne



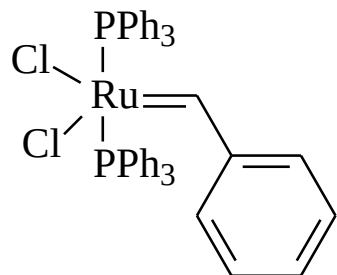
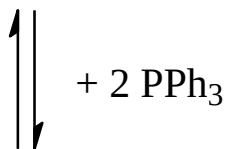
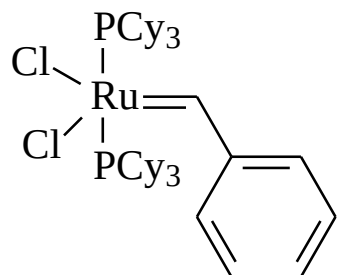
Schemat ideowy wytwarzania PDCPD dla katalizatora $\text{WCl}_6/\text{ROH}/\text{AlR}_2\text{X}$



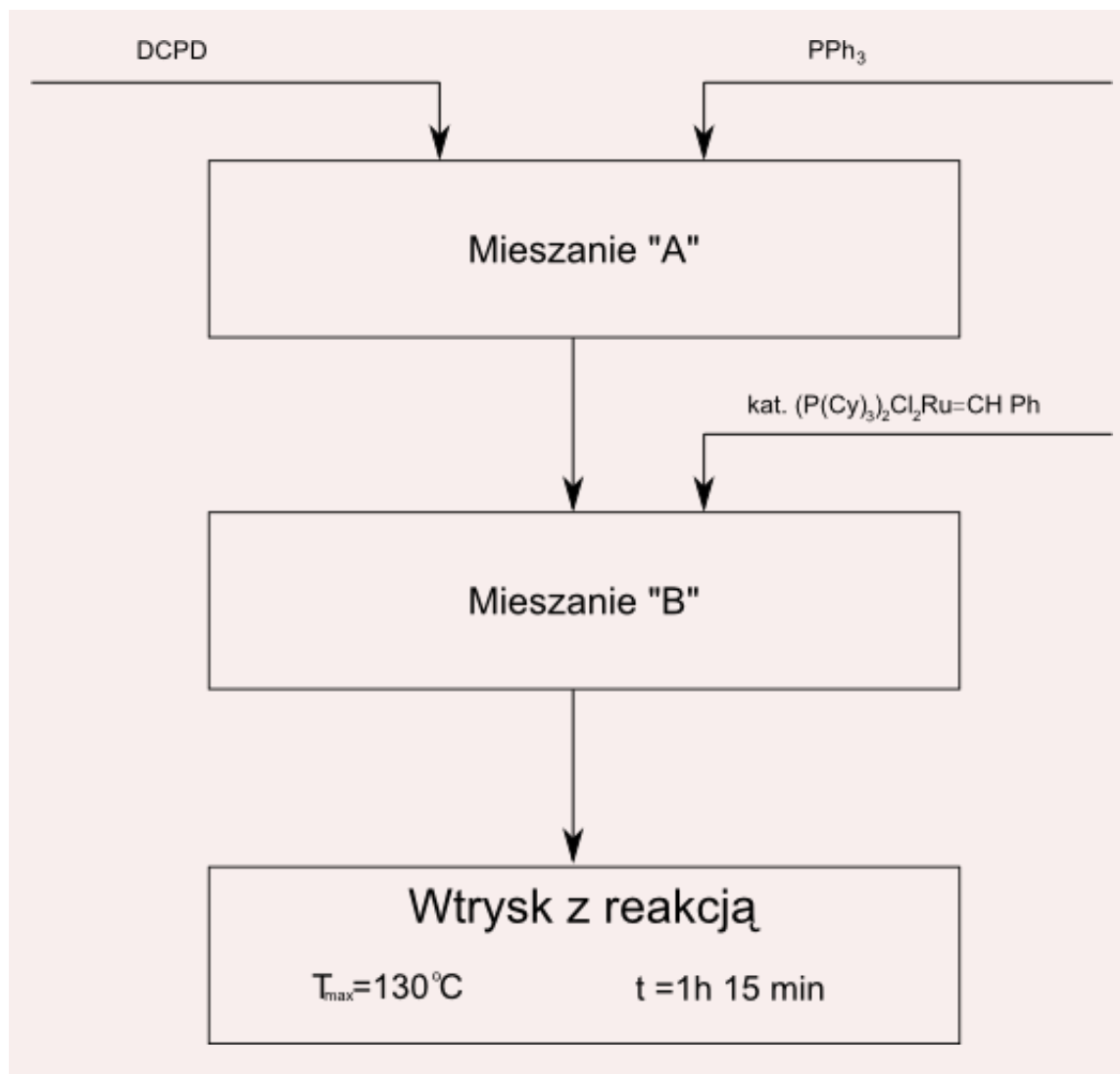
**Uproszczony schemat
technologiczny
wytwarzania PDCPD
dla katalizatora
 $\text{WCl}_6/\text{ROH}/\text{AlR}_2\text{X}$**



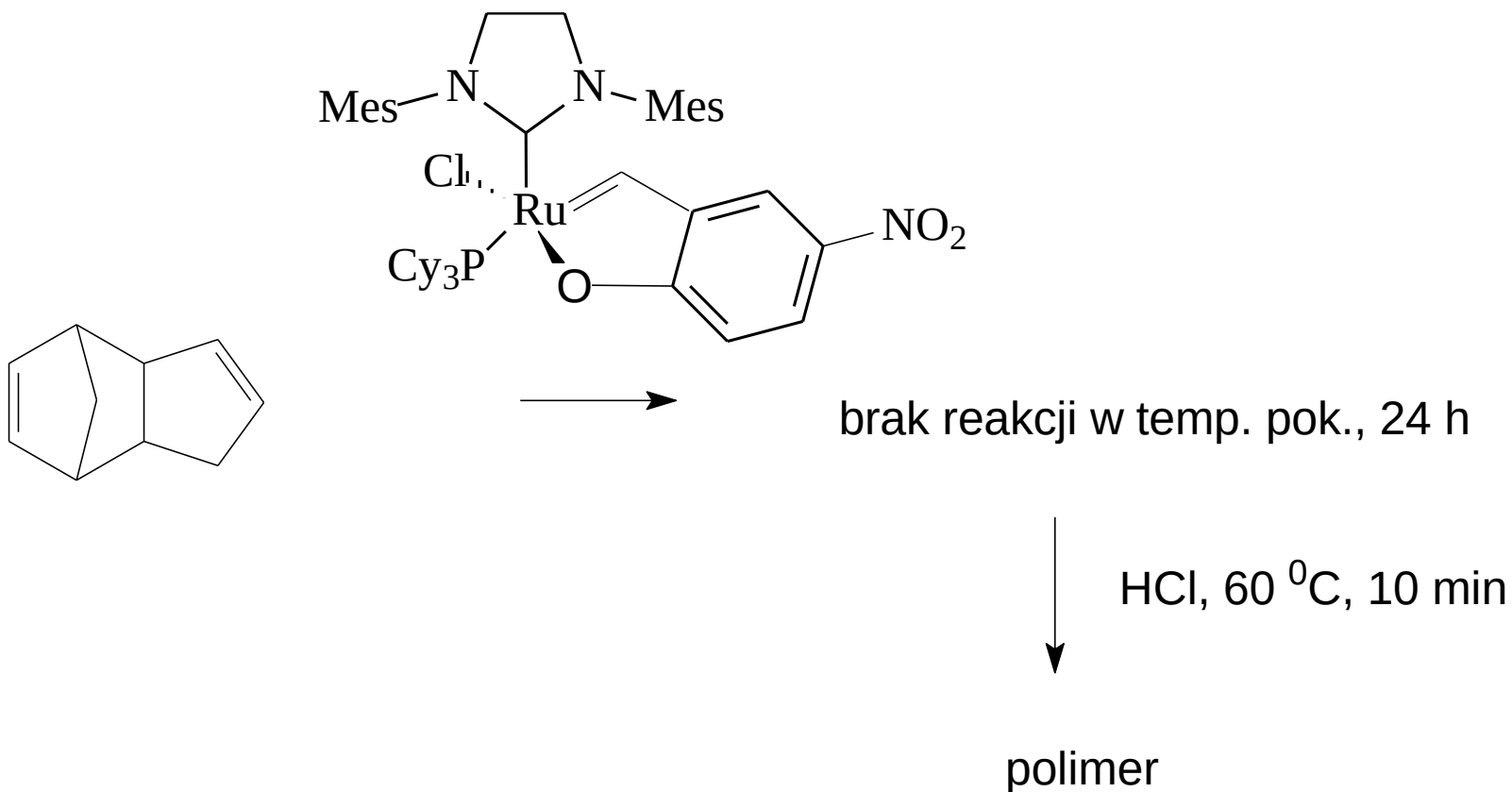
Schemat ideowy wytwarzania PDCPD z zastosowaniem karbenowego kompleksu Ru



deaktywacja katalizatora



Uśpione („latent”) katalizatory metatezy



Przemysłowe katalizatory stosowane w polimeryzacji dicyklopentadienu

- sole amonowe molibdenu $(R'_4N)_{2y-6x}Mo_xO_y$ aktywowane Et_2AlCl lub $(RO)RAlCl$ i $SnCl_4$ jako inicjatora kationowego (*Telene*®)
- $WCl_6 + WOCl_4/ROH$ aktywowany Et_2AlCl (*Metton*®)
- $WCl_6/2,6$ -diisopropylofenol/ R_3SnH (*Shell*)
- katalizatory Grubbsa (*Materia, Proxima resins?*)

Podstawowe właściwości/zalety PDCPD

- materiał technicznie i ekonomicznie optymalny do produkcji w zakresie 500-25 tys. sztuk rocznie
- typowy czas trwania cyklu: 4 do 6 minut, elementy od 5 do kilkuset kilogramów (pojedynczy wtrysk), nieograniczona grubość wyrobów
- gęstość $1,03 \text{ g/cm}^3$ z czego wynika niska masa elementów: na przykład $1 \text{ m}^2/4\text{mm} = 4.1 \text{ kg}$
- duża sztywność i odporność na uderzenia w temperaturach do $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, (T_g ok $150 \text{ }^\circ\text{C}$)
- bardzo dobra odporność na korozję, w tym na działanie stężonych kwasów i zasad
- niska podatność na zmianę wymiarów
- łatwość obróbki mechanicznej (np. wiercenie otworów, gwintowanie)
- dobre przyleganie powłok malarskich
- dobre właściwości izolacyjne (elektryczne)

Zastosowania PDCPD

nazwy handlowe: *Proxima, Telene, Metton, Rutene*

duże elementy karoserii ciężarówek i autobusów

(np. zderzaki)

części maszyn rolniczych

duże pojemniki na odpady

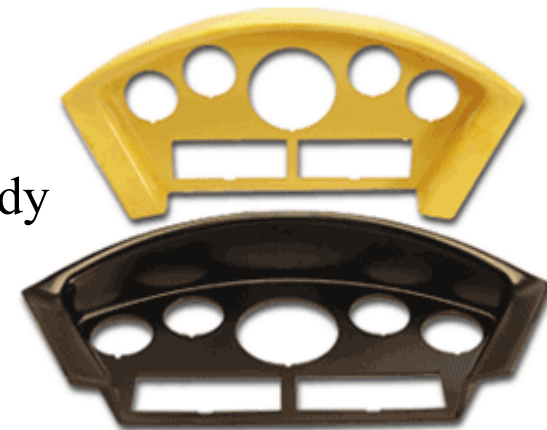
odporne na korozję zbiorniki na agresywne chemikalia

elementy konstrukcyjne

kontenery

elementy turbin wiatrowych

części pomp i filtrów stosowanych w oczyszczalniach wody



Przykłady zastosowań PDCPD



Przykłady zastosowań PDCPD



Przykłady zastosowań PDCPD



Podsumowanie

- poli(dicyklopentadien) (PDCPD) jest „młodym” polimerem produkowanym od 1984 roku
- PDCPD jest tworzywem termoutwardzalnym: nie nadaje się do ponownego przetwórstwa
- PDCPD jest wytwarzany w wyniku reaktywnego formowania wtryskowego (*RIM*): polimeryzacja zachodzi w formie wtryskowej, powstaje gotowy produkt o określonych kształtach
- W produkcji najczęściej są stosowane dwa strumienie: monomer + katalizator oraz monomer + aktywator (ewentualnie inhibitor)