

# Przemysłowe zastosowania metatezy olefin

dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

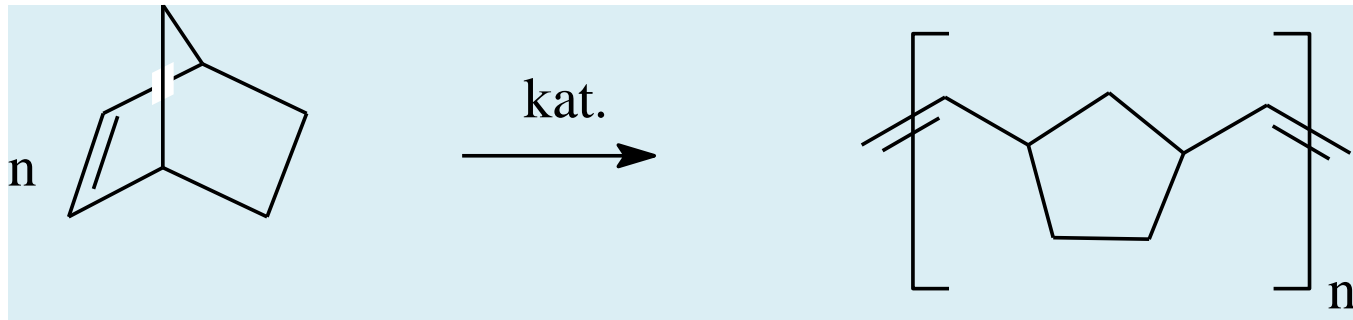
Katedra Chemii Organicznej  
Wydział Chemiczny PW, ul. Noakowskiego 3  
Gmach Chemii, pokój 143

*Email:* [wbuch@ch.pw.edu.pl](mailto:wbuch@ch.pw.edu.pl)

*Tel.:* 22 234 5150

*Konsultacje:* czwartki, godz. 12-14

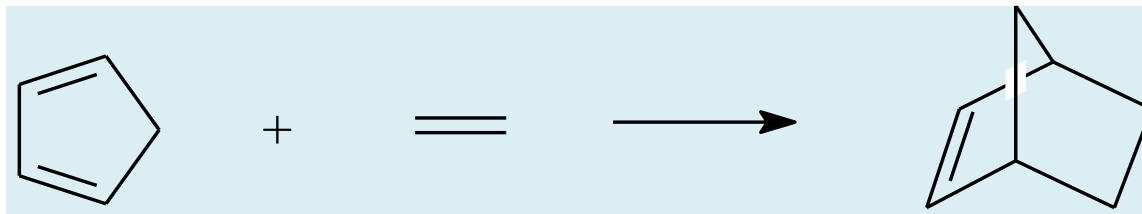
# Metateza polimeryzacyjna norbornenu



nazwa handlowa *Norsorex*®

pierwszy komercyjny polimer otrzymywany z zastosowaniem metatezy olefin  
produkowany od 1976 roku przez *CdF-Chimie*  
od 1978 także w USA i Japonii, *Elf Atochem* we Francji  
obecnie *Astrotech Advanced Elastomer products GmbH* (od 2008) i *Nippon Zeon*

# Synteza i właściwości norbornenu



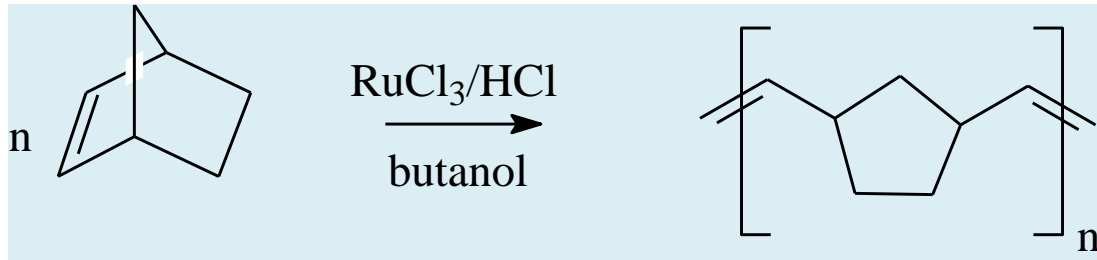
bicyklo[2.2.1]hept-2-en (2-norbornen):  $C_7H_{10}$ , białe, krystaliczne ciało stałe, temperatura topnienia:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , charakterystyczny zapach

znaczne naprężenie w pierścieniu: jest reaktywny, ulega polimeryzacji i kopolimeryzacji według mechanizmu ROMP i innych mechanizmów addycyjnych

zastosowania: monomer w ROMP, ko-monomer w syntezie kopolimerów z etenem (Cyclic Olefin Copolymer, COP)

reaktywny związek stosowany w syntezie organicznej: półproduktów o różnych zastosowaniach (farmaceutyki, pestycydy, związki zapachowe)

# Metateza polimeryzacyjna norbornenu



katalizator:  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}$  w butanolu, proces bez atmosfery gazu obojętnego

powstaje polimer o zawartości wiązań (*E*)- $\text{C}=\text{C}$  90% i wysokiej masie cząsteczkowej

$2 \times 10^6$  g/mol

mogą być otrzymane odmiany o niższej zawartości wiązań (*E*)- $\text{C}=\text{C}$  jeżeli zastosuje się inne katalizatory

$T_g = 35$  °C, w obecności plastyfikatorów:  $T_g = -60$  °C

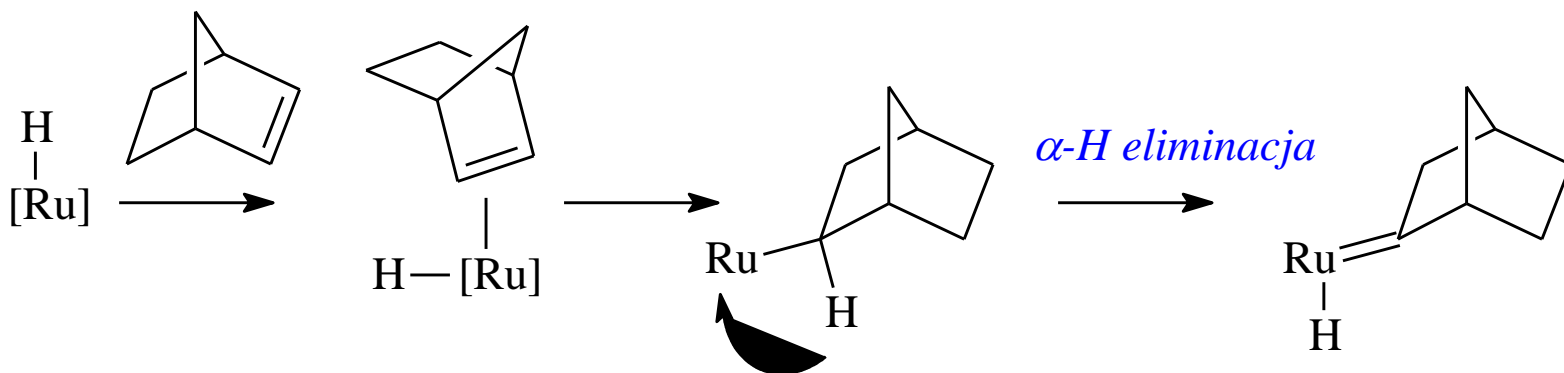
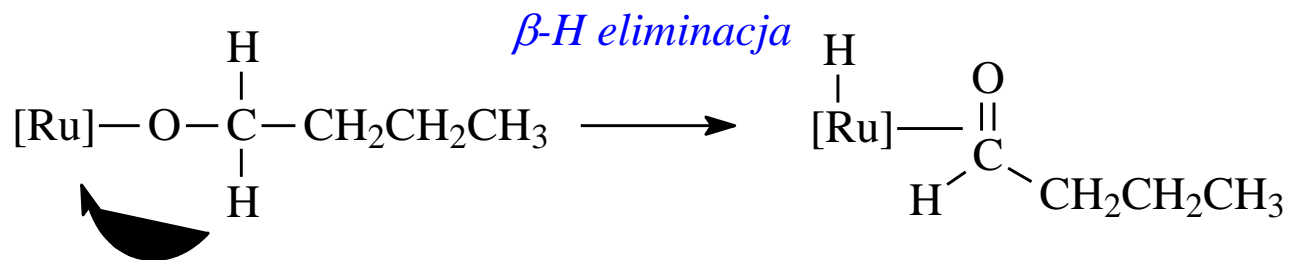
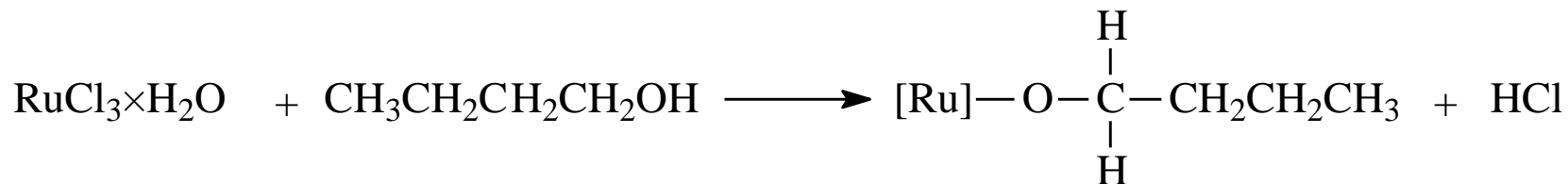
dostępny w handlu jako proszek, który może być przetwarzany i wytłaczany w temperaturach

do  $200$  °C w standardowych urządzeniach stosowanych do innych polimerów, np. PCV

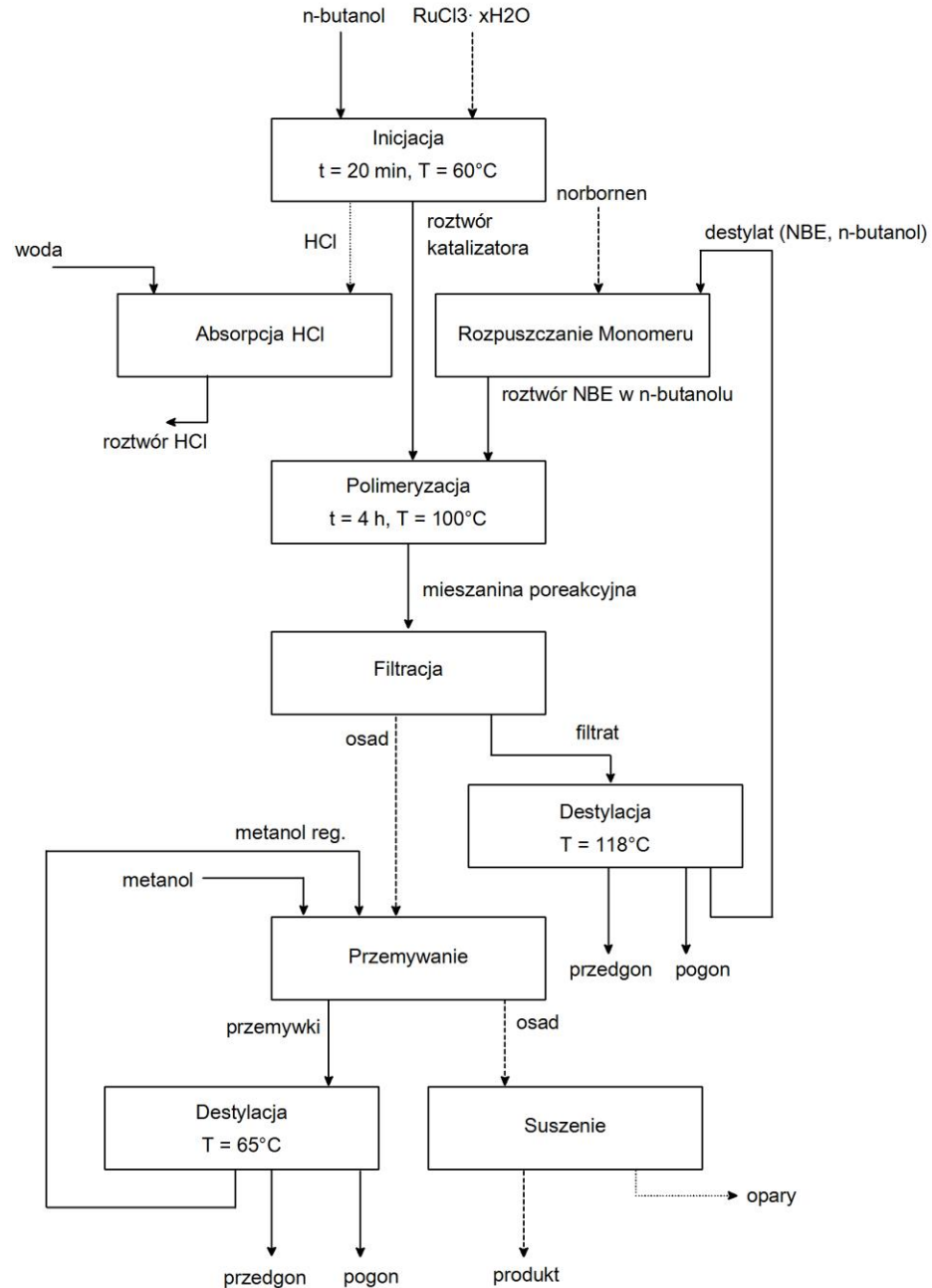
jest klasyfikowany jako nietoksyczny i nie wykazuje działania mutagennego, nie jest

biodegradowalny

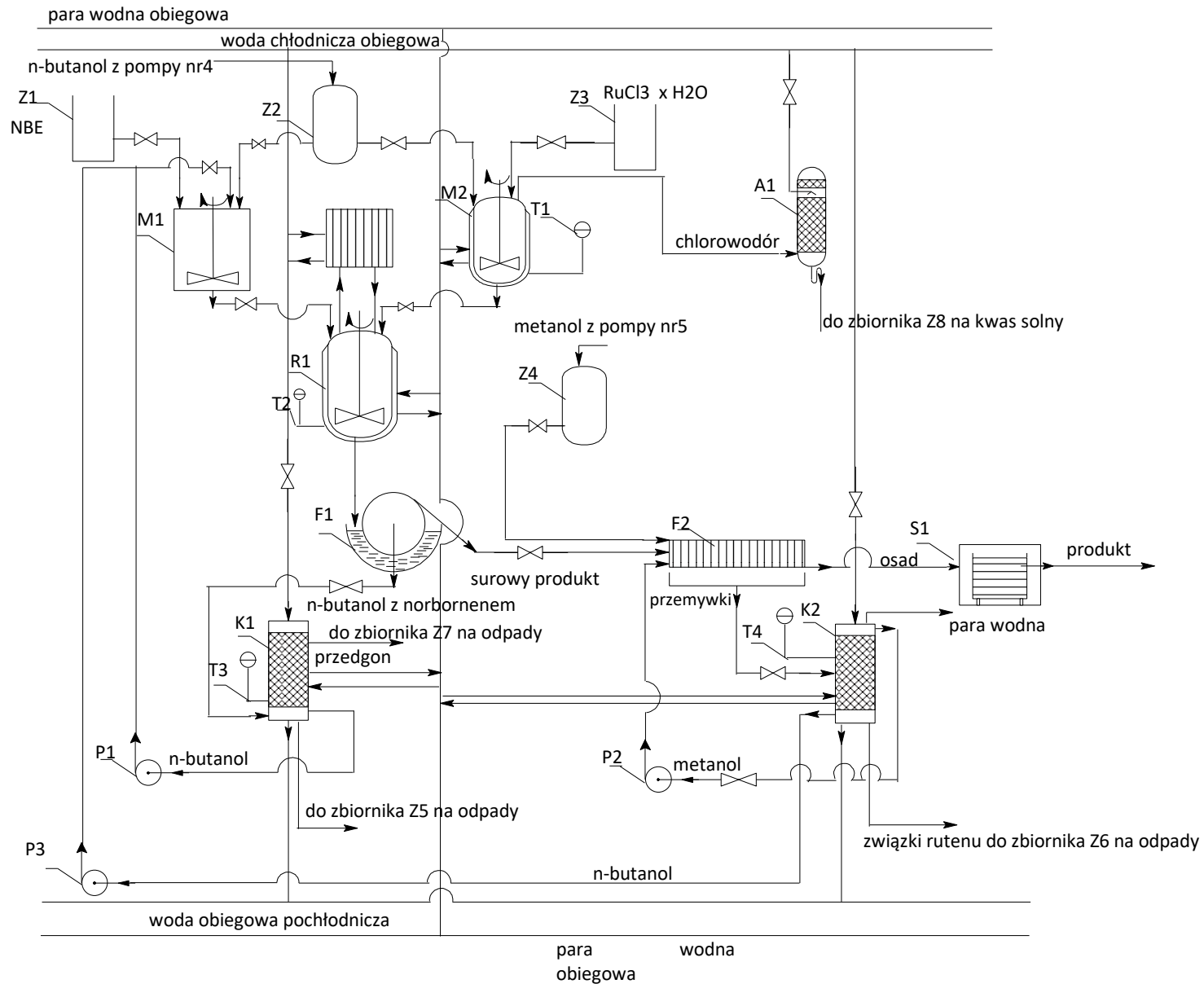
# Schemat aktywacji prekursora katalizatora



# Schemat ideowy polimeryzacji norbornenu (NBE)



# Schemat technologiczny polimeryzacji norbornenu



# Właściwości polinorbornenu

- polinorbornen to białe ciało stałe o strukturze gąbki,
- ma zdolność do absorpcji węglowodorów, halogenków alkilów, halogenków aryłów, olejów; może absorbować do ok. 10 razy więcej oleju niż własna masa
- obecność podwójnych wiązań C=C umożliwia sieciowanie tego polimeru
- dzięki różnym dodatkom, jak plastyfikatory, wypełniacze, antyutleniacze i EPDM (polimer etyleno-propyleno-dienowy) ma bardzo dużą odporność na ozon, starzenie się i warunki atmosferyczne
- ma właściwości antywibracyjne
- niewulkanizowany polinorbornen jest rozpuszczalny lub znacznie pęcznieje w węglowodorach aromatycznych i chlorowcopochodnych
- po wulkanizacji polinorbornen jest odporny na wrzącą wodę, detergenty, stęż. kwas solny, nie jest odporny na stęż. kwas siarkowy i azotowy



# Właściwości polinorbornenu

*szerokie zastosowania tego polimeru wynikają z:*

- możliwości formowania mieszanin z różnymi plastyfikatorami, napełniaczami, dodatkami, itp. o szerokim zakresie twardości
- bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej (wydłużenie o 150-700%)
- dobrych właściwości w niskich temperaturach (do  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- niskiego odkształcenie trwałego po ściskaniu
- odporności termicznej do  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$
- bardzo dobrej odporności na wodę
- umiarkowanej odporności na oleje
- łatwości przetwarzania przez wytłaczanie lub wtrysk

# Zastosowania polinorbornenu

- przemysł motoryzacyjny i transport: jest głównym składnikiem materiałów służących do tłumienia wibracji oraz pochłaniania fal dźwiękowych:
- maty pod tory tramwajowe
- części samochodowe (zderzaki, opony, uszczelki)
- jest wykorzystywany w obudowach klimatyzatorów oraz wentylatorów w celu ich wyciszenia i zminimalizowania głośnej pracy
- dzięki bardzo dobrej adhezji i niskiej stałej dielektrycznej jest używany jako składniki międzywarstwowych filmów izolacyjnych
- polinorboren jest stosowany w kosmetykach w celu zapobiegania świeceniu się skóry.
- polinorboren może być stosowany jako dodatek obniżający palność

# Zastosowania polinorbornenu

w przemyśle odzieżowym polinorbornen jest używany do produkcji odzieży ochronnej dla motocyklistów, narciarzy, rowerzystów (rękawice ochronne, nakolanniki, kombinezony, gogle, kamizelki); zapewnia optymalny komfort podczas aktywności fizycznej przy jednoczesnej ochronie najważniejszych części ciała człowieka



kamizelka z ochroniaczami z Norsorexu ®



Absorpcja paliw płynnych i rozpuszczalników przez **NORSOREX® APX** jako wielokrotność masy (wg firmy *Sanyo Corporation of America*, czas reakcji do 24h)

Typ surowca	Wielokrotność masy polimeru
oleje ciężkie	10
oleje lekkie	10
oleje silnikowe	6
oleje napędowe	10
nafta	8
polichlorowane bifenyle	10-17

Rozpuszczalnik	Wielokrotność masy polimeru
trichloroetylen	31
trichlorobenzen	10
eter difenylowy	8
benzen	8
toluen	10
cykloheksan	8
heksan	4
glikole	2

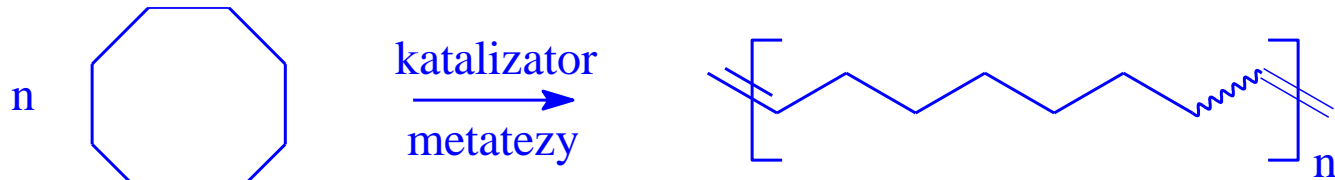
## Filtr do oczyszczania wody z **NORSOREX® APX Blend**

według producenta, jest do 50 razy bardziej skuteczny niż węgiel aktywowany

może być stosowany do  
oczyszczania wody  
używanej podczas  
szczelinowania  
hydraulicznego



# Metateza polimeryzacyjna cyklooktenu



polioktenamer (*polyoctenamer*,  
*trans-polyoctenamer*, TOR)

nazwy handlowe: *Vestenamer*® 8012

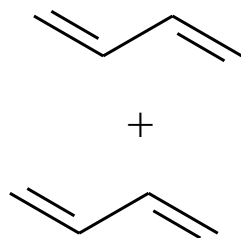
*Vestenamer*® 6213

elastomer produkowany od 1980 roku przez firmę *Degussa-Hüls AG* (obecnie *Evonik Industries*)

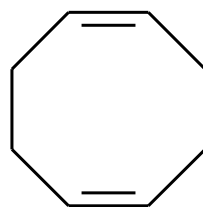
cechy charakterystyczne:

- krystaliczność
- niska lepkość powyżej temperatury topnienia
- duża zawartość związków makrocyklicznych (co najmniej 25% masowych)
- obecność wiązań podwójnych C=C

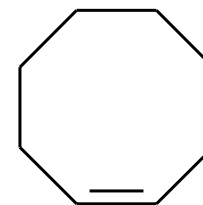
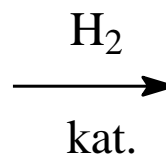
# Synteza cyklooktenu



1,3-butadien



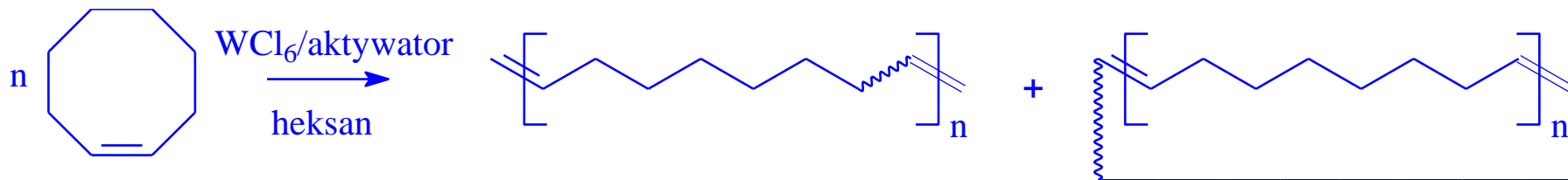
1,5-cyklooktadien



cyklookten

bezbarwna ciecz  
temp. wrzenia 145 °C

# Metateza polimeryzacyjna cyklooktenu



produkowany w roztworze heksanu w podwyższonej temperaturze z

zastosowaniem homogenicznego katalizatora zawierającego  $\text{WCl}_6$

wydajność blisko 100%

stosunek wiązań *Z/E* wiązań  $\text{C}=\text{C}$  zależy od warunków procesu i decyduje o

stopniu krystaliczności polimeru (im więcej (*E*) tym bardziej krystaliczny)

produkt składa się z dwóch frakcji: liniowego polimeru o wysokiej masie

cząsteczkowej (powyżej  $10^5$  g/mol) i cyklicznych oligomerów (masa do

100000 g/mol, 25% wagowych), PDI ok. 5

produkowany jako granulata



## Właściwości polioktenameru

w temperaturze 20 °C jest twardy i ma bardzo wysoką lepkość, powyżej 60 °C

ma konsystencję miodu, gęstość 0.91 g/cm<sup>3</sup>

ma dużą odporność na degradację termiczną, utleniającą i fotochemiczną

produkowany w dwóch odmianach handlowych:

*Vestenamer® 8012*: 80% wiązań *E*, lepkość 120 cm<sup>3</sup>/g w 25 °C, stopień krystaliczności 30% w 23 °C, temp. topnienia = 54 °C,  $T_g = -65$  °C

*Vestenamer® 6213*: 60% wiązań *E*, stopień krystaliczności 10% w 23 °C, temp. topnienia < 36 °C,  $T_g = -75$  °C, stosowany w niższych temperaturach niż

*Vestenamer® 8012*

## ***Vestenamer: zastosowania***

stosowany przede wszystkim jako dodatek do innych elastomerów w celu modyfikacji ich właściwości, jest kompatybilny z prawie wszystkimi rodzajami gumy niezależnie od ich struktury i polarności

jest kompatybilny z wieloma wypełniaczami

generalnie jest używany w mieszaninach w ilościach 5 – 15% wagowych podstawowego polimeru, zwiększa plastyczność i ułatwia formowanie wtryskowe

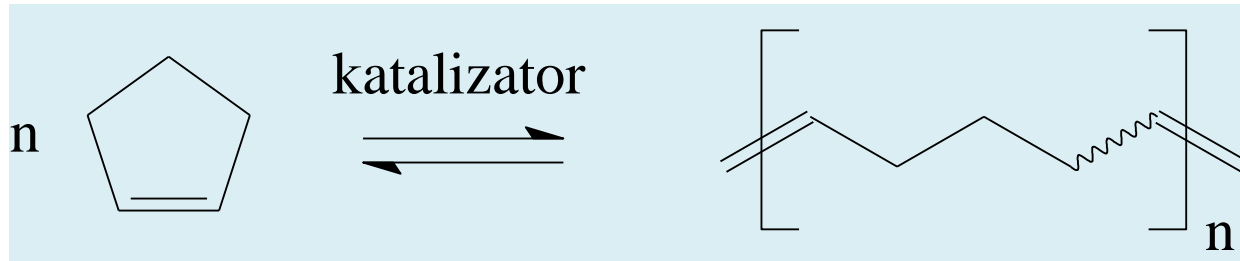
właściwości Vestenameru stają się w dużym stopniu charakterystyczne dla mieszanin (twarde w temp. pokojowej, plastyczne w podwyższonej temperaturze)

w mieszaninach umożliwia wulkanizację i kontrolę wulkanizacji, kontrolę twardości po wulkanizacji

## ***Vestenamer: zastosowania***

- ❑ produkcja opon, szczególnie cienkie, boczne części opon i bieżniki
- ❑ recykling wyrobów z gumy: ułatwia przetwórstwo zmielonej gumy, stosowany w roztworze w oleju do modyfikacji powierzchni granulatu
- ❑ wyrób asfaltów i betonów modyfikowanych gumą, ułatwia połączenie z wypełniaczem i zapobiega przedwczesnemu pękaniu asfaltu
- ❑ dodatek modyfikujący właściwości tworzyw termoplastycznych, takich jak poliolefiny

# Metateza polimeryzacyjna cyklopentenu



*trans*-polypentamer, *trans*-poly(1-pentenylen)

właściwości zbliżone do właściwości naturalnej gumy:

temp. topnienia = 20 °C

$T_g = -90$  °C

w latach 70-ych ubiegłego wieku przewidywano, że stanie się syntetycznym elastomerem o szerokich zastosowaniach, na przykład do wyrobu opon

*jednak dotychczas nie doczekał się komercjalizacji ...*

# Podsumowanie metatezy polimeryzacyjnej z otwarciem pierścienia

- ❑ poli(cykloalkeny) są elastomerami o szerokich zastosowaniach, często jako dodatki do innych, tańszych polimerów
- ❑ właściwości polimeru otrzymanego na drodze ROMP zależą od jego mikrostruktury, przede wszystkim konfiguracji wiązań C=C, i mogą być kontrolowane przez warunki procesu
- ❑ są otrzymywane w roztworach z zastosowaniem tanich, dwuskładnikowych katalizatorów, takich jak  $\text{RuCl}_3$ /butanol,  $\text{WCl}_6$  + aktywator
- ❑ ze względu na obecność wiązań podwójnych C=C mogą być wulkanizowane i stosowane jako dodatki umożliwiające wulkanizację innych polimerów
- ❑ poli(dicyklopentadien) jest tworzywem termoutwardzalnym o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej i chemicznej