

Sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych, takich jak, maleinowo-ftalowo-propylenowe żywice poliestrowe, żywice tereftalowe otrzymywane z recyklatu PET, nienasycone żywice maleinowo-izoftalowe, znajdujących zastosowanie do produkcji przedmiotów codziennego użytku, urządzeń, konstrukcji, kompozytów czy opakowań z tworzyw sztucznych.

Znane sposoby utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych polegają na dodaniu do żywicy inicjatora polimeryzacji rodnikowej i przyspieszacza, a niekiedy także promotora polimeryzacji. Przyspieszaczami są substancje, dzięki którym można regulować szybkość procesu polimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych, zwłaszcza gdy żelowanie wobec nadtlenków organicznych, stosowanych jako inicjatory, zachodzi zbyt wolno. Ogólnie dostępne i najczęściej stosowane przyspieszacze to małowartościowe związki jak 2-etyloheksanian kobaltu (II) lub naftenian kobaltu (II). Jednakże, obecne wytyczne REACH Europejskiej Chemicznej Agencji Regulacyjnej, wymagają zmniejszenia ilości lub wyeliminowania kobaltu, ze względu na jego toksyczność. Istnieje zatem zapotrzebowanie na przyspieszacze wolne od kobaltu.

Znane są z opisów patentowych EP 2652025 i PL 2688947 układy przyspieszaczy, w których zamiast kobaltu stosuje się związki innych metali przejściowych, takich jak, mangan, miedź, żelazo czy tytan. Jednakże, wolne od kobaltu przyspieszacze, nie wykazują dostatecznie efektywnego działania. Lepsze działanie utwardzające przedstawiono w opisie patentowym PL 2688947, w którym to zaproponowano użycie układów przyspieszaczy złożonych z dwóch związków metali przejściowych, przy czym jednym z nich musiał być kobalt (II), a drugim np. Mn i Cu.

W przypadku innych znanych przyspieszaczy używanych w reakcjach utwardzania żywic, wymieniane są sole żelaza Fe(II), których wadą jest łatwość utleniania do nieaktywnego Fe(III) oraz fakt, iż nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, przez co nie mogą być równomiernie wymieszane z żywicą.

Celem wynalazku było więc opracowanie sposobu utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych z użyciem nietoksycznego przyspieszacza, charakteryzującego się jednocześnie dużą odpornością na utlenianie, dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych, a także powodującego usieciowanie żywicy w dużym stopniu i stosunkowo krótkim czasie.

Nieoczekiwanie okazało się, że w takiej roli przyspieszacza, użytego w postaci roztworu w polarnych niearomatycznych rozpuszczalnikach organicznych, w odpowiedniej ilości w stosunku do reagentów, sprawdza się klatrochelate żelaza (II) przedstawiony wzorem 1.

Klatrochelaty są związkami zawierającymi jon metalu zamknięty w trójwymiarowej klatce makrobicyklicznych atomów ligandu. Wewnątrz tej klatki metal posiada unikalne właściwości i jest w dużym stopniu odizolowany od czynników środowiskowych. Takie kompleksy nadają się jako modele najważniejszych układów biologicznych, transportu błonowego, nośników elektronów, katalizatorów procesów fotochemicznych i redoks, receptorów kationowych i anionowych, co opisano w monografii *Clathrochelates. Synthesis, Structure and Properties*, Voloshin Ya.Z., Kostromina N.A., Kraemer R, Elsevier Science, 2002.

Klatrochelate żelaza (II) jest nowym związkiem, zsyntezowanym w Instytucie Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie i po raz pierwszy użytym do modyfikacji właściwości mechanicznych, termicznych i odporności chemicznej żywic epoksydowych, co opisano w artykule „Influence of cellulose particles on chemical resistance, mechanical and thermal properties of epoxy composites” N.V. Sigareva, V.A. Barbash, O.V. Yashchenko, S.V. Shulga, D. L. Starokadomsky, B.M. Gorolev w *Biophysical Bulletin*, 2020, 43, 57.

Związek ten nie był użyty w reakcjach polimeryzacji w charakterze przyspieszacza.

Istotą wynalazku jest sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych takich jak, maleinowo-ftalowo-propylenowe żywice poliestrowe, żywice tereftalowe otrzymywane z recyklatu PET, nienasycone żywice maleinowo-izoftalowe, z udziałem przyspieszacza reakcji, promotora jakim jest N,N-dimetylo-p-

toluidyna i nadtlkiem 2-butanonu jako inicjatora charakteryzujący się tym, że jako przyspieszacz stosuje się klatrochelate żelaza (II) przedstawiony wzorem 1, rozpuszczony w polarnych niearomatycznych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak np., dichlorometan czy chloroform, czy N,N-dimetyloformamid, przy czym roztwór klatrochelatu żelaza (II), korzystnie w dichlorometanie, stosuje się w zakresie stężeń procentowych od 1 do 10, korzystnie 2% i w ilości od 0,005 do 0,05 % wagowych w stosunku do masy użytej żywicy, korzystnie 0,01 %, zaś N,N-dimetylo-p-toluidyna, dodawana jest w ilościach od 0,05 do 0,18g na 100g żywicy, korzystnie 0,10 g, a nadtlnek 2-butanonu dodawany jest w ilości od 0,9 do 1,1% wagowych w stosunku do masy żywicy, korzystnie 1,1%, przy czym reakcję sieciowania prowadzi się najpierw w temperaturze pokojowej albo podniesionej do 55°C przez 2 godziny pod próżnią, a następnie przez 18 godzin, podnosząc temperaturę stopniowo i łagodnie do 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Specyficzna budowa klatrochelatu, związku zawierającego jon metalu zamknięty w trójwymiarowej klatce makrobicyklicznych atomów ligandu, dzięki czemu metal posiada unikalne właściwości i jest w dużym stopniu odizolowany od czynników środowiskowych, odpowiada za równomierne tworzenie reaktywnych rodników zarówno z cząsteczek poliestru nienasyconego jak i monomeru sieciującego, co w konsekwencji prowadzi do przyspieszenia procesu sieciowania żywicy.

Wynalazek rozwiązuje problem techniczny w postaci opracowania nowego sposobu utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych, bez stosowania toksycznych związków kobaltu (II) w roli przyspieszacza reakcji, a sam proces przebiega w stosunkowo krótkim czasie i niewysokiej temperaturze.

Wynalazek przedstawiono w następujących przykładach wykonania.

Przykład 1.

Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej żywicy poliestrowej zawierającej 40% wagowych styrenu, dodano 0,005 g klatrochelatu żelaza w 5 ml dichlorometanu (1 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,1 g nadtlku 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,09g N,N-dimetylo-p-toluidyny. Żelowanie zabarwionej żywicy nastąpiło po 24 godzinach. Utwardzanie prowadzono przez 2 godziny w temperaturze pokojowej pod

próżnią, po czym reagenty podgrzano do temp. 55°C i dalej prowadzono utwardzanie w ciągu 18 godzin, podnosząc temperaturę stopniowo i łagodnie do 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 78 według Shore'a D.

Przykład 2.

Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej żywicy zawierającej 40 % wagowych styrenu, dodano 0,005 g klatrochelatu żelaza w 5 ml dichlorometanu (1 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,1 g nadtlenu 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,18 g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie nastąpiło po 6 godzinach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze 55°C pod próżnią, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 81 według Shore'a D.

Przykład 3.

Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej żywicy zawierającej 40 % wagowych styrenu, dodano 0,010 g klatrochelatu żelaza w 5 ml dichlorometanu (2 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,1 g nadtlenu 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,10 g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie żywicy nastąpiło po 40 minutach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze 55°C pod próżnią, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 82 według Shore'a D.

Przykład 4.

Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej żywicy zawierającej 40% wagowych styrenu, dodano 0,050g klatrochelatu żelaza w 5 ml dichlorometanu (10 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 0,9g nadtlenu 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,05g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie żywicy nastąpiło po 15 minutach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 86 według Shore'a D.

Przykład 5.

Do 100g żywicy tereftalowej otrzymywane z recyklatu PET, dodano 0,010g klatrochelatu żelaza rozpuszczonego w 5 ml chloroformu (10 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,1g nadtlenu 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,10g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie żywicy nastąpiło po 55 minutach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 85 według Shore'a D.

Przykład 6.

Do 100g żywicy tereftalowej otrzymywane z recyklatu PET, dodano 0,040g klatrochelatu żelaza rozpuszczonego w 5 ml chloroformu (8 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 0,9g nadtlenu 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,05g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie żywicy nastąpiło po 25 minutach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 84 według Shore'a D.

Przykład 7.

Do 100 g nienasyconej żywicy maleinowo-izoftalowej, dodano 0,020g klatrochelatu żelaza rozpuszczonego w 5 ml *N,N*-dimetyloformamidu (4 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,0g nadtlenu 2-butanonu i dokładnie wymieszano. Żelowanie żywicy nastąpiło po 2 godzinach. Dalej prowadzono utwardzanie przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 80 według Shore'a D.

PROREKTOR

dr hab. Zbigniew Paszalski, prof. UMCS