wad jak i zalet. Niewątpliwą ich zaletą jest wyeliminowanie substancji sieciujących oraz brak problemów z ich rozpuszczalnością i odpowiednim zdyspergowaniem w matrycy elastomerowej. Podstawową wadą jest natomiast nieduża wytrzymałość mechaniczna spowodowana zaburzeniami stereoregularności budowy łańcucha elastomeru [5].

Wnioski

Modyfikacja elastomerów realizowana w drodze sporządzania mieszanin elastomerów oraz analiza czynników wpływających na ich właściwości po usieciowaniu wpisuje się w nurt badań proekologicznych i rozwojowych, o potencjalnych możliwościach ich przemysłowego zastosowania. Sporządzanie i badanie właściwości niekonwencjonalnych, specjalistycznych materiałów zawierających CR oraz inne, wybrane kauczuki, umożliwia wytwarzanie produktów o lepszej odporności na starzenie i wytrzymałości mechanicznej niż produktów wytwarzanych w sposób klasyczny z wykorzystaniem konwencjonalnego zespołu sieciującego.

Badanie sieciowania i właściwości mieszanin elastomerów o zróżnicowanych i sterowalnych właściwościach jest nowatorskie, a jednym z celów jest poszerzenie wiedzy w dziedzinie właściwości niekonwencjonalnych mieszanin elastomerów.

Literatura

[1] Kauczuk chloroprenowy NPR 2008 Neoprene – Karta charakterystyki produktu DuPont (22-06-2013).

[2] De S. K., White J. R., Poradnik technologa gumy, Wydawnictwo Instytutu Przemysłu Gumowego „Stomil" w Piastowie, Piastów 2003, s.60-175.

[3] Běhal M., Duchăček V., 1988, Thermovulcanization of polychloroprene rubber and its blends with poly(vinyl chloride), J. Appl. Polym. Sci., 35, 507-515.

[4] Kozioł M., Rzymski W. M., 2005, Niekonwencjonalne sieciowanie mieszanin chlorosulfonowanego polietylenu i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, Polimery, 50(7-8), 587-592.

[5] Rzymski W. M., Kmiotek M., 2007, Reakcje interelastomerowe w niekonwencjonalnych mieszaninach elastomerów, Polimery, 52(7-8), 511-516.

[6] Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., Science and Technology of Rubber, wyd. 3, Elsevier Academic Press, Burlington, MA 1994, s.321-367, 529-555.

[7] Alex R., De P. P., De S. K., 1989, Self vulcanisable rubber blend system based on epoxidised natural rubber and carboxylated nitrile rubber, J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett. Ed., 27, 361-367.

Natalia Sienkiewicz, Tomasz Szmechtyk
natalia.sienkiewicz@p.lodz.pl
Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Zastosowanie efektywnych nośników epoksydowych w katalizie heterogenicznej

Wstęp

W ciągu ostatnich lat zainteresowanie polimerami funkcjonalizowanymi stosowanymi jako nośniki dla katalizatorów kompleksowych ciągle rośnie, co jest związane z ich korzystnymi właściwościami użytkowymi. Nośniki polimerowe, w tym nośniki epoksydowe wykorzystywane do osadzania metalicznych katalizatorów mają wiele zalet w porównaniu do najczęściej używanych nośników nieorganicznych takich jak tlenki (np. tlenek glinu czy krzemu), bezpostaciowe glinokrzemiany, węgiel aktywny czy krystaliczne glinokrzemiany (zeolity). Najważniejszą z zalet nośników polimerowych jest możliwość precyzyjnego modelowania struktur chemicznych polimerów zawierających różne typy wiążących grup funkcyjnych, co umożliwia oddziaływanie pomiędzy nośnikiem, a substratami.

Żywice epoksydowe są jak dotąd najważniejszymi tworzywami wykorzystywanymi w technologii materiałów powłokowych, klejów i kompozytów. Pomimo, iż procedura polimeryzacji wykorzystująca otwieranie pierścienia epoksydowego stwarza wiele możliwości na łatwą funkcjonalizację, jak i bezpośrednie wprowadzanie kompleksów metali w strukturę usieciowanej żywicy, to jak dotąd brak jest doniesień dotyczących wykorzystania żywic epoksydowych jako nośników katalizatorów kompleksowych stosowanych w syntezie organicznej. Jednym z nielicznych przykładów jest zastosowanie żywicy epoksydowej domieszkowanej molibdenem, palladem i rodem, które pełnią funkcję inicjatorów polimeryzacji,

Rys.1 Richard F. Heck wraz z Ei-ichi Negishi oraz Akirą Suzuki zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 2010 roku za opracowanie metody pozwalającej na tworzenie skomplikowanych cząsteczek organicznych [3-4]

a także prekursora centrów katalitycznych w usieciowanej żywicy w katalizie heterogenicznej jako katalizatorów epoksydowania, uwodornienia i hydroformylowania [1-2].

Znane jest również zastosowanie żywic epoksydowych do funkcjonalizacji żeli agarozowych używanych jako nośniki protein i enzymów mających użycie w katalizie enzymatycznej. Poprzez immobilizację protein wewnątrz porowatych nośników możliwe jest zwiększenie stabilności enzymu na skutek zahamowania procesów międzycząsteczkowych, takich jak proteoliza czy agregacja, jak również możliwa jest ochrona enzymu przed działaniem czynników zewnętrznych, jak tlen, powietrze czy niemieszające się rozpuszczalniki organiczne. Stosowany przemysłowo nośnik epoksydowy o nazwie Sepabeads-EP użyty do immobilizacji proteiny umożliwia efektywną immobilizację poprzez wielopunktowe kowalencyjne wiązanie z nośnikiem. Otrzymywany w procesie sieciowania nośnik, posiada zarówno odpowiednie właściwości dla wielopunktowej immobilizacji, jak i odporność mechaniczną niezbędną w użytkowaniu finalnego biokatalizatora.

Obecnie poszukuje się nowych katalizatorów, dzięki którym reakcje chemiczne mogłyby być prowadzone z większą szybkością. Pierwiastki, takie jak pallad, platyna i rod są głównymi składnikami większości katalizatorów. Ich wysoka cena sprawia, że konieczne jest opracowanie metody syntezy katalizatorów, która umożliwi oddzielenie takiego układu po zakończeniu reakcji i ponowne wykorzystanie. Zastosowanie nowych epoksydowych katalizatorów ułatwia ich separację i pozwala na wielokrotne użycie.

Proponowany przez nas proces otrzymywania epoksydowych nośników katalizatorów umożliwia kontrolę dystrybucji przestrzennej centrów katalitycznych wewnątrz cząstek usieciowanej żywicy, zarówno poprzez dobór wyjściowej żywicy, jak i w szczególności, poprzez zastosowanie utwardzaczy o określonej budowie chemicznej łańcucha. Umożliwia to otrzymanie matryc polimerowych różniących się morfologią powierzchni, która w znacznym stopniu wpływa na aktywność oraz selektywność katalizatora heterogenizowanego.

Katalizatory palladowe wykorzystuje się między innymi w reakcji Hecka, która jest jedną z najpowszechniej stosowanych reakcji w syntezie organicznej prowadzącej do wytworzenia nowych wiązań C-C oraz w reakcji uwodornienia pod ciśnieniem 40 bar. Richard F. Heck, amerykański chemik odkrył reakcję chemiczną, nazwaną na jego cześć reakcją Hecka. Za reakcje sprzęgania przy użyciu katalizatorów palladowych w syntezie organicznej został on uhonorowany Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 2010 roku.

Do związków otrzymywanych z użyciem reakcji Hecka należą m. in.: ProsulfuronTM – pestycyd firmy Novartis, p-metoksycynamonian – absorber UV (produkcja składnika kremów przeciwsłonecznych (filtr UVB), naproxen (Aleve®, Anaprox®, Naprelan®, Napron X®, Naprosyn®) – środek przeciwbólowy, Singulair – lek na astmę firmy Merck.

Rys. 2 Lek przeciwbólowy zawierający naproksen (związek chemiczny otrzymywany przy użyciu reakcji Hecka) [5]

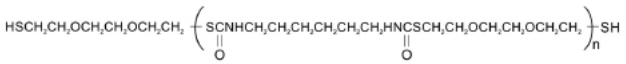
Reakcje sprzęgania z użyciem katalizatorów palladowych znajdują więc zastosowanie do syntezy leków, chemikaliów (także tych stosowanych np. w rolnictwie) oraz zaawansowanych materiałów technologicznych. Najczęściej reakcja Hecka prowadzona jest w obecności homogenicznego katalizatora palladowego z ligandami fosfinowymi, co ma wiele wad takich jak wysoka toksyczności, wrażliwość na zanieczyszczenia i wysoki koszt. Z tego powodu w ostatnich latach kładzie się duży nacisk na badania nad zastosowaniem nowych katalizatorów, które nie zawierają ligandów fosfinowych.

Opracowane przeze mnie katalizatory są również stosowane do uwodornienia aldehydów α,β-nienasyconych, co prowadzi do powstania α,β-nienasyconych alkoholi, które są ważnymi substratami do syntezy „fine chemicals". Ta grupa wyrobów chemicznych jest w Polsce wciąż dość słabo znana i rozpowszechniona. Produkty „fine chemicals" są to wysokowartościowe i zaawansowane technologicznie półprodukty chemiczne wykorzystywane w produkcji wielu chemikaliów specjalistycznych. Charakterystyczne dla tych substancji jest to, że mają one zwykle stosunkowo wąskie zastosowanie, czasem są wręcz „szyte na miarę", zgodnie z potrzebami konkretnych odbiorców. Jednocześnie jednak wachlarz tych produktów jest szeroki i stale się powiększa. Do innych większych obszarów zastosowań należy produkcja substancji: smakowo-zapachowych, barwników, kosmetyków czy dodatków do farb i lakierów. Dla przykładu, alkohol cynamonowy ma zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym oraz przy produkcji kosmetyków zapachowych.

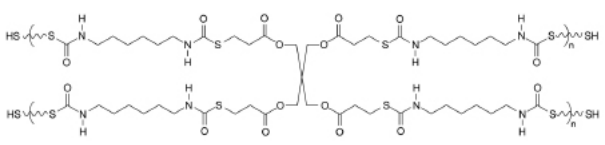
Część doświadczalna

Dyskusja

Nowe katalizatory oparte na usieciowanych nośnikach epoksydowych charakteryzują się wysokim stopniem konwersji po pierwszym użyciu, zbliżonym do tego jaki uzyskano dla katalizatora homogenicznego.

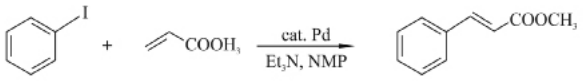


Rys. 3 Politiouretan liniowy zastosowany jako utwardzacz żywicy epoksydowej (DODT)



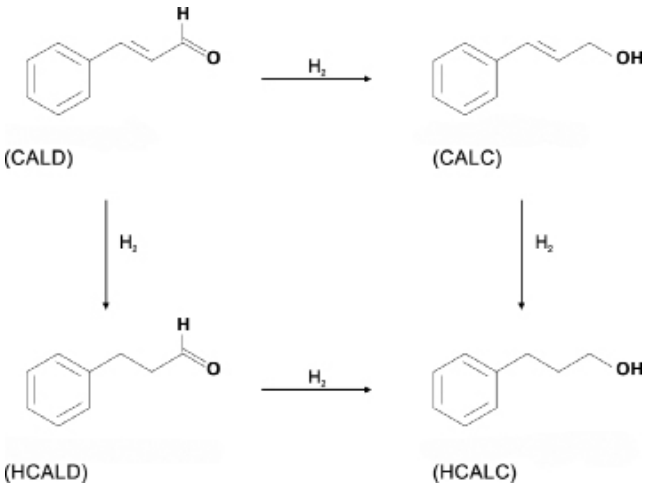
Rys. 4 Politiouretan rozgałęziony zastosowany jako utwardzacz żywicy epoksydowej (PETMP)

We wszystkich przypadkach aktywność spadała w kolejnych użyciach katalizatora, co mogło być związane z wymywaniem kompleksu metalu z powierzchni nośnika. W reakcji uwodornienia aldehydu cynamonowego powstał: aldehyd hydrocynamonowy (HCALD), alkohol cynamonowy (CALC) i alkohol hydrocynamonowy (HCALC).



Rys. 5 Schemat reakcji uwodornienia aldehydu cynamonowego

W badaniach jako modelową reakcję Hecka wybrano sprzęganie jodobenzenu z akrylanem metylu, zachodzącą w roztworze N-metylopirolidynonu w obecności trimetyloaminy. Jedynym obserwowanym produktem był trans-cynamonian metylu.



Rys. 6 Schemat reakcji Hecka

W celu wyznaczenia kinetyki reakcji pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej po 5, 15, 30, 60 i 90 min. Pobrane próbki analizowano za pomocą chromatografu gazowego (Hewlett-Packard 5890 II), zaopatrzonego w kolumnę kapilarną HP-50+ (30 m × 0,63 mm × 1,0 µm). Powierzchnię właściwą oraz średnią wielkość porów katalizatorów wyznaczono za pomocą metody adsorpcji azotu BET (aparat Sorptomatic Carlo Erba 2000). Wszystkie badane katalizatory wykazały po czwartym użyciu wzrost selektywności względem alkoholu hydrocynamonowego HCALC. Ze względu na dużą gęstość elektronową prekursora palladowego prawdopodobieństwo aktywacji wiązania C=C było niskie natomiast wzrastała polaryzacja wiązania C=O, podatnego na atak nukleofilowy, co spowodowało, że naniesione kompleksy $PdCl_2(PhCN)_2$ posiadały niską selektywność względem alkoholu CALC. Badane nośniki różniły się rozkładem wielkości porów, który najprawdopodobniej wynikał z różnicy w gęstości usieciowania żywicy. Zmniejszenie

Tab. 1 Charakterystyka struktury porowatej nośników oraz katalizatorów palladowych immobilizowanych na tych polimerach

	Żywica epoksydowa/ PETMP	Żywica epoksydowa/ PETMP/Pd	Żywica eposkydowa/ DODT	Żywica epoksydowa/ DODT/Pd
Powierzchnia właściwa [$m^2 g^{-1}$]	185	176	172	161
Średnica porów [nm]	29	21	23	19
Objętość porów [%]:				
Makro w > 50 nm	16,2	16,0	15,8	15,5
Mezo 2 nm < w < 50 nm	64,1	61,8	67,2	67,7
Mikro w < 2 nm	19,6	22,2	17,0	16,8

Tab. 2 Produkty uwodornienia aldehydu cynamonowego oraz konwersja jodobenzenu (w reakcji Hecka) w obecności immobilizowanych katalizatorów palladowych

Katalizator	Krotność użycia	Konwersja [%]	HCALD [%]	HCALC [%]	CALC [%]	Konwersacja jodobenzenu
Żywica epoksydowa / DODT/Pd	1	98	10	67	23	97
	4	96	2	96	2	92
Żywica epoksydowa / PETMP/Pd	1	97	7	63	30	96
	4	95	3	95	2	91

średnicy porów po immobilizacji kompleksów wszystkich zbadanych katalizatorów stanowiło dowód na to, że część z nich została zablokowana w trakcie immobilizacji kompleksu palladu (tab.1).

Wnioski

Katalizator palladowy osadzony na epoksydowym nośniku charakteryzuje się dużą aktywnością oraz stabilnością podczas wielokrotnego użycia. Jedną z zalet tych układów jest możliwość łatwego oddzielenia ich ze środowiska reakcji, co umożliwia ponowne i szybkie wykorzystanie katalizatora w kolejnej reakcji katalitycznej. Ponadto nowy typ nośników charakteryzuje się lepszymi właściwości użytkowymi, takimi jak odporność termiczna i chemiczna w porównaniu do najczęściej stosowanych matryc polimerowych. Duży aplikacyjny potencjał nowej grupy żywic funkcjonalnych wynika zarówno z ich relatywnie korzystnych parametrów fizyczno-chemicznych oraz względów ekonomicznych związanych z prostą technologią ich otrzymywania, czy formowania do postaci użytkowej, co będzie podstawową przesłanką przemawiającą za opłacalnością podjęcia ich produkcji przez przemysł. Prosta technologia syntezy, wysoka dostępność, a co za tym idzie niska cena, szerokiej gamy żywic epoksydowych, stanowiących główny substrat w syntezie badanych żywic sprawia, że szacunkowe koszty proponowanych materiałów są niewielkie. Powyższe czynniki sprawią, że opracowane przeze mnie nośniki katalizatorów będą mogły konkurować z materiałami stosowanymi dotychczas w skali wielkoprzemysłowej.

Literatura

[1] Arnold U., Fan F., Habicht W., Döring M., 2007, Molybdenum-doped epoxy resins as catalysts for the epoxidation of alkenes, J. Catal., 245, 55.

[2] Artner J., Bautz H., Fan F., Habicht W., Walter O., Döring M., Arnold U., 2008, Metal-doped epoxy resins: Easily accessible, durable, and highly versatile catalysts, J. Catal., 255, 180.

[3] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/

[4] http://thehigherlearning.com/2014/10/15/the-awkward-business-of-carrying-your-nobel-prize-through-airport-security/

[5] http://www.foxnews.com/health/2014/02/11/fda-panel-says-data-does-not-support-lower-heart-risk-aleve/

[6] Strzelec K., Bączek N., Ostrowska S., Wąsikowska K., Szynkowska M., Grams J., 2012, Synthesis and characterization of novel polythiourethane hardeners for epoxy resins, Comptes Rendus Chimie,15, 1065–1071.

[7] Strzelec K., Bączek N., 2014, Thiirane Resins Cured with Polythiourethane Hardeners as Novel Supports for Metal Complex Catalysts, J. APPL. POLYM. SCI., 131, 40330.

[8] Hartley F. R., The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers, London 1973.