



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00972

(22) Data de depozit: 29.09.2011

(41) Data publicării cererii:
30.05.2013 BOPI nr. 5/2013

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU PROTECȚIA MEDIULUI SUBUNITATEA INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZV, OLTARE MARINĂ GRIGORE ANTIPA CONSTANȚA BD. MAMAMIA NR. 300, CONSTANȚA, CT, RO;
- INSTITUTUL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE ACVATICĂ, PESCUIT ȘI ACVACULTURĂ GALAȚI, STR. PORTULUI NR. 54, GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:

- MARIN CĂTĂLINA DANIELA, ALEEA GIURGENI NR. 4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- MARIN LAURENȚIU, ALEEA GIURGENI NR. 4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- PATRICHE NECULAI, STR. TECUCI NR. 32BIS, BL. CARPAȚI, SC. 3, AP. 25, GALAȚI, GL, RO;
- TALPEȘ MARILENA, STR. CONSTANTIN BRÂNCOVEANU NR. 2, BL. DL1, SC. 1, AP. 11, GALAȚI, GL, RO;
- TENCIU MAGDALENA, STR. REGIMENT 11 SIRET, NR. 8, BL. C12, SC. 1, AP. 11, GALAȚI, GL, RO;
- NICOLAEV SIMION, STR. ANGHEL SALIGNY NR. 18A, CONSTANȚA, CT, RO;
- PIESCU VICTORIA, STR. CISMELEI NR. 17, BL. 1A, SC. B, AP. 87, CONSTANȚA, CT, RO

(54) MATERIAL POLIMERIC CU PROPRIETĂȚI ANTIVEGETATIVE, PROCEDUREL SĂU DE OBȚINERE ȘI ACOPERIRE ANTIVEGETATIVĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui material polimeric cu proprietăți antivegetative, pentru protejarea obiectelor imersate în mediu marin. Procedeu constă din reacția de poliadiție a 4, 4'-diizocianatului de difenilmetan, în exces stoichiometric de 1,2/1, și un polieterpoliol liniar cu masa moleculară 2000, cu două grupe OH terminale, polimerul rezultat fiind supus ulterior unei reacții de grefare cu trifenilbor, în mediu de monoclorbenzen, în final, rezultând un polimer func-

ționalizat, conținând, pe catena hidrocarbonată, funcțiuni organice constând dintr-un atom de bor legat coordonativ de atomii de azot, substituit cu trei nuclee benzenice, care reticulează în atmosferă, ca urmare a umidității.

Revendicări: 3
Figuri: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENTIEI

MATERIAL POLIMERIC CU PROPRIETATI ANTIVEGETATIVE PROCEDEUL SAU DE OBTINERE SI ACOPERIRE ANTIVEGETATIVA

Inventia are aplicabilitate in industria producatoare de nave maritime si alte dispozitive tehnice ce lucreaza in mediul marin : Elemente componente submarine ale platformelor maritime de extractie si exploatare de hidrocarburi, cabluri de comunicatii submarine, conducte submarine de transport hidrocarburi.

Orice structura solida indiferent de materialul din care este constituita, imersata in mediul marin se va acoperi in timp cu tot felul de vietati marine si in timp va deveni un recif artificial.

Fenomenul de fixare, crestere si dezvoltare a micro si macroorganismelor pe structurile solide imersate in apa marii poarta numele de fouling.

In paralel suprafetele submerse sunt expuse unui proces intens de coroziune datorat :

- procesului electrochimic generat in conditiile salinitatii marine;
- coroziunii datorate proceselor enzimactice generate de epibioza.

Acest fenomen este deosebit de daunator mai ales navelor maritime a caror carena se incarca in timp cu depuneri vegetative care ingreuneaza vasul si totodata mareste foarte mult rugozitatea acesteia ingreunand inaintarea si conducand implicit la consumuri suplimentare de combustibil.

Pentru protectie impotriva coroziunii chimice, electrochimice si biologice precum si impotriva fenomenului natural de dezvoltarea foulingului suprafetele metalice submerse sunt acoperite cu pelicule anticorozive si antivegetative.

Pelicula de protectie (vopsea speciala, email special) este de fapt un compozit polimeric. Acesta este o matrice polimerica – de regula reticulata tridimensional pentru a rezista la hidroliza – in care se introduc diferite elemente active care confera proprietatile dorite.

Compozitul de protectie utilizat trebuie sa aiba un dublu rol :

- rol de protectie anticoroziva;
- rol de protectie antifouling

Rolul de protectie anticoroziva se manifesta impotriva actiunii electrochimice, corozive, a apei de mare, si se realizeaza datorita generarii unei pelicule continue de compozit polimeric, insolubila in apa si care nu reactioneaza chimic, in timp, cu aceasta si este dat de matricea polimerica.

Rolul de protectie antifouling se manifesta prin impiedicarea apropiarii, lipirii ,cresterii si dezvoltarii micro – prin aparitia si dezvoltarea biofilmului - si macroorganismelor marine pe suprafata structurii metalice si se realizeaza prin modificarea recepturii compozitului cu anumiti aditivi, care au rolul de a indeparta sau de a distruge organismele care adera la suprafata metalica imersata.

Domeniul materialelor de protectie antifouling este unul special in sensul ca exista in permanenta o legatura determinanta intre elementele componente ale compozitului de protectie, mai ales al elementelor active si cerintele de protectie a mediului inconjurator care pot determina schimbari, la intervale de timp ce rezulta in urma observatiilor, in sensul ca anumite substante care aveau rol de aditiv antifouling pot fi interzise ca urmare a observatiilor referitoare la protectia mediului inconjurator.

Interzicerea unor substante conduce la modificarea tehnologiilor de fabricatie, la obtinerea unor produse noi ce pot fi introduce pe piata numai dupa verificari atente timp de mai multi ani.

Stabilirea listelor cu substantele permise si prohibite se efectueaza anual de catre organisme abilitate la nivel mondial. In momentul in care o substanta anterior permisa devine

interzisă totuși producătorii de acoperiri antifouling vor fi obligați să nu o mai utilizeze în tehnologiile lor.

Primii aditivi antifouling utilizați încă din antichitate au fost rasinile de copac de conifere în special. Lemnul din care erau construite ambarcațiunile era impregnat cu rasina de obicei prin fierbere iar apoi din acest lemn tratat se construiau ambarcațiunile. Un alt aditiv antifouling utilizat de-a lungul timpului a fost un gudron și anume uleiul de creozot. Acesta se mai utilizează și astăzi la impregnarea obiectelor din lemn (stalpi, traverse de cale ferată).

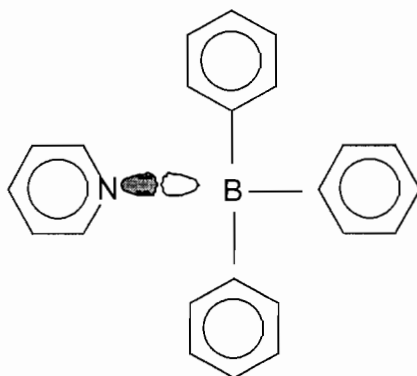
O serie de aditivi utilizați timp de aproape 50 de ani cu o eficiență excepțională antifouling au fost compuși organostanici. Din anul 2002 aceștia nu se mai utilizează datorită efectelor deosebit de daunătoare asupra organismelor superioare.

O navă maritimă trebuie să aibă la bordul său documente referitoare la tipul de compozit de protecție antifouling cu care este protejată din care să rezulte că nici un aditiv component al protecției nu intră în contradicție cu reglementările în vigoare la acel moment. Lipsa acestui document poate interzice accesul navei în portul sau zona respectivă.

În momentul de față principalii producători de protecții antifouling HEMPEL, YOTUN, care dețin peste 50% din producția mondială utilizează aditivi antifouling pe baza de compuși de cupru și zinc.

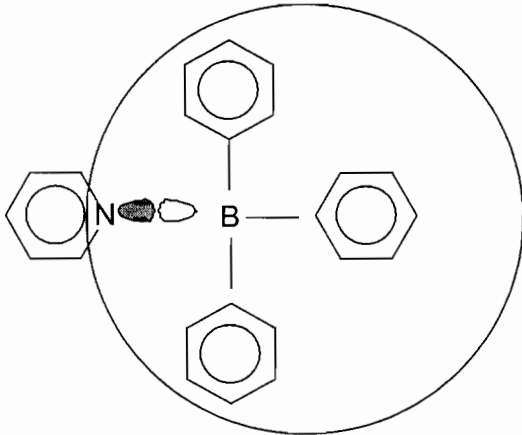
Proprietățile antifouling ale unui compozit polimeric de protecție sunt conferite prin modificarea fizică (adaugare de elemente active în compoziție). Aceste elemente active sunt fără excepție substanțe cu o toxicitate ridicată cu efecte negative asupra mediului. Adăugarea elementelor active antifouling într-o compoziție se face de regulă – de la fabricant la fabricant – în proporții cuprinse între 20 și 100 % raportate la matricea polimerică a compozitului. Cele mai des utilizate elemente active care au avizele toxicologice internaționale sunt: Cu_2O – oxidul de cupru monovalent care se introduce în proporții de 20 – 50 % raportat la matricea polimerică, $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ tiocianatul de cupru care se introduce în proporție de 5-10 % raportat la matricea polimerică, Pyritionatul de Zn – adăugare 5-10 %, Pyritionatul de Cu, adăugat în proporție de 5-10% - aceștia din urmă sunt agenți antifouling ajutatori care în urma unor fenomene sinergice sporesc acțiunea agenților antifouling proprii – zisi (Cu_2O , $\text{Cu}(\text{SCN})_2$).

În anumite situații utilizarea cuprului și a compușilor recunoscuți ai acestuia ca aditivi antifouling este inacceptabilă în special la protejarea vaselor cu carena din aluminiu deoarece se realizează la suprafața vasului pile electrochimice care conduc în scurt timp la distrugerea carenei prin coroziune electrochimică. În aceste condiții, precum și în cazul navelor cu carena din lemn se utilizează cu cele mai bune rezultate trifenilborpiridina. Deoarece se utilizează singură în compoziție trifenilborpiridina se adăugă în proporție ridicată de 20-30 % raportat la matricea polimerică.



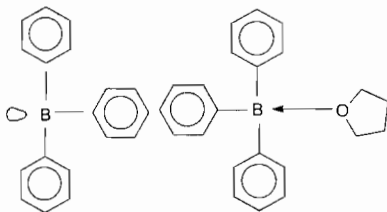
Trifenilborpiridina

Soluția tehnică din care a rezultat prezenta cerere de brevet a avut la baza structura chimică a acestei substanțe și proprietățile antifouling ale acesteia.



S-a constatat prin incercari cu substante asemanatoare din punctul de vedere al structurii chimice, ca proprietatile antifouling sunt prezente numai in urmatoarea context chimic : Un atom de B central care realizeaza trei legaturi covalente cu singurii sai 3 electroni exterior aflati in 3 orbitali hibridizati sp^2 cu simetrie trigonala cu trei nuclee benzenice si o legatura covalent coordinativa cu un atom de azot

Pentru verificarea teoriei contextului chimic mai sus mentionat s-au utilizat trifenil borul,

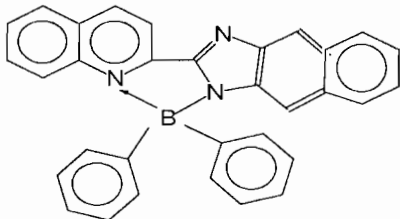


trifenilbor Triphenyl(tetrahydrofuran)bor

precum si Triphenyl(tetrahydrofuran)bor. Prima substanta s-a utilizat pentru a verifica daca proprietatile antifouling sunt conferite de structura $(C_6H_5)_3B$ iar cea de a doua substanta s-a utilizat pentru a se verifica daca proprietatile antifouling sunt conferite structurii de catre legatura chimica covalent coordinativa $B \leftarrow N$.

S-a constatat ca nici una din aceste nu prezinta proprietati antifouling. Mai mult decat atat trifenilborul in timp hidrolizeaza si structura chimica se distruge.

Tot pentru verificarea proprietatilor antifouling si a legaturii intre acestea si structura chimica s-a utilizat si urmatoarea aduct:



Aduct organic cu atom central de B.

S-a constatat ca si aceasta substanta are proprietati antifouling nu atat de accentuate ca si trifenilbor piridina dar suficient de accentuate pentru a trage concluzia ca determinanta pentru aparitia proprietatilor antifouling este legatura covalent coordinativa dintre un atom de bor substituit cu trei grupe organice aril si un atom de azot dintr-un alt context molecular

organic. Verificarea proprietatilor antifouling a acestor compusi s-a efectuat prin procedee standardizate – cf. ASTM 6990 – 05 Standard Practice for Biofouling and Physical Performance of Marine Coating Systems.

Aceste observatii stiintifice preliminare au constituit punctul de plecare in realizarea solutiei tehnice pentru care se solicita prezenta cerere de brevet . Solutia tehnica consta in sinteza unui material polimeric fara nici un fel de aditiv, cu proprietati antifouling intrinseci, modificat chimic prin grefarea pe catena organica a acestuia, in centrul activi constituiti de atomi de azot hibridizat sp^3 , a unor specii chimice alcatuite dintr-un atom central de bor legat covalent de trei nuclee benzenice respectiv trifenilbor.

Prin aceasta solutie tehnica se realizeaza eliminarea aditivilor antifouling care, chiar daca sunt permisi de legislatia de la un anumit moment dat sunt foarte toxici, dintr-o receptura de material de protectie antifouling.

Legatura chimica dintre trifenilbor si catena organica se realizeaza printr-o coordinatie stabilita intre atomii de azot din catena organica si atomul central de bor din trifenilbor.

Catena organica pe care ulterior se grefeaza trifenilborul, se sintetizeaza in urma reactiei dintre un polieterpoliol si un izocianat. Se obtine astfel o macrocatena ce contine ca unitate structurala gruparea uretan iar sinteza acesteia se conduce astfel incat sa contina grupe terminale izocianat. Gruparea uretan are in constitutie un atom de azot pe care ulterior se grefeaza specia chimica trifenilbor pentru a dobandi proprietati antifouling iar grupele izocianat terminale realizeaza reticularea produsului dupa depunerea sa pe obiectul de protejat.

REALIZAREA INVENTIEI

Pentru a se verifica teoria conform careia exista o legatura intre structura chimica a substantei utilizata ca agent antifouling si proprietatile antifouling ale acesteia s-au realizat o serie de panouri epruveta de composite polimerice aditivate cu trifenilborpiridina, trifenilbor, Triphenyl(tetrahydrofuranyl)bor, precum si pentru comparatie, din polimerul functionalizat care constituie solutia tehnica brevetabil din care s-au realizat apoi panouri epruveta care s-au instalat in mediu marin pentru incercari.

Aditivii mai sus mentionati s-au adaugat in compozitie in proportie de 15 parti gravimetrice raportate la 100 parti gravimetrice matrice polimerica. In polimerul functionalizat nu s-a introdus nici un fel de aditiv antifouling. Periodic panourile epruveta s-au inspectat si dupa 1 an de imersie s-au identificat urmatoarele concluzii: Cele mai bune proprietati antifouling le are compozitul obtinut prin modificarea fizica a matricei polimerice cu trifenilborpiridina. Proprietati antifouling comparabile cu acesta are si test panelurile obtinute cu polimer functionalizat. Celelalte materiale obtinute prin modificarea matricei polimerice cu trifenil bor respectiv cu triphenyl(tetrahydrofuranyl)bor nu au prezentat deloc proprietati antifouling.

Eficienta antifouling s-a stabilit pe baza ASTM 6990 – 05. Astfel test panelul obtinut din material polimeric modificat fizic cu trifenilborpiridina a avut o acoperire de 10-12 % din suprafata cu fouling de-a lungul unui an, polimerul functionalizat respectiv solutia tehnica a prezentat acoperire de 18-20 % din suprafata iar celelalte test paneluri au prezentat acoperiri de peste 80 % din suprafata. Conform ASTM 6990 – 05 se considera o acoperire de max 25 % intr-un an de zile de expunere ca fiind una foarte buna.

Patentul american *U.S. Patent 7906544 – 15 March 2011 Inhibition of bacterial biofilms with imidazole derivatives* - Inhibitori pe baza de derivati de imidazol pentru biofilmul bacterian prezinta o solutie tehnica de evitare a foulingului inca de la stadiul de biofilm. Aceasta consta in modificarea unor catene polimerice cu compusi organici pe baza de imidazol. Acestia se pot cupla la catena organica prin intermediul unor legaturi covalente in urma unor tehnici destul de complicate de condensare carbonilica si/sau peptidica in functie de substratul pe care se efectueaza.

Solutia tehnica prezentata in cererea de brevet are avantajul fata de cea prezentata in *U.S. Patent 7906544 – 15 March 2011 Inhibition of bacterial biofilms with imidazole derivatives* ca grefarea functiunilor organice trifenil bor pe centrul activi constituiti de atomii de azot din catena organica de poliuretan se face in urma unor reactii simple fara parametrii de reactie deosebiti si fara a avea o aparatura excesiv de sofisticata, ceea ce face solutia tehnica interesanta din punctul de vedere al aplicabilitatii industriale.

Patentul American *United States Patent 7,989,521 August 2, 2011, Antifouling coating composition, antifouling coating film formed using the composition, coated article having the coating film on the surface, and antifouling treatment method to form the coating film* prezinta o solutie tehnica de obtinere a unor acoperiri antifouling cu impact redus asupra mediului inconjurator prin modificarea unor copolimeri acrilosilicici - triorganosilyl ester cu aditivi pe baza de zinc si/sau cupru precum si o rasina pe schelet de acid abietic. Aditivii de modificare sunt inclusi in formula intr-o proportie de 80 % sau mai mult parti gravimetrice raportate la copolimer.

Fata de aceasta, solutia tehnica prezentata in cererea de brevet are avantajul ca nu utilizeaza aditivi antifouling propriu zisi. In compozitia materialului prezentat ca solutie brevetabila se gaseste doar rasina de conifere (colofoniu) care este naturala cu un impact nul asupra mediului care in plus are si rolul de modificator de lipiciozitate pentru peliculogenul obtinut.

Patentul American *United States Patent 7,989,520 August 2, 2011 Antifouling paint composition*

prezinta o solutie tehnica ce are la baza modificarea unor materiale polimerice cum ar fi rasini poliesterice, cauciuc policloroprenic sau rasina vinilica cu aditivi pe baza de metale alcaline, metale alcalino pamantoase precum si cu acrilat de cupru. Compozitia este in asa fel construita sa se erodeze controlat sub actiunea apei marii si sa aduca la suprafata sa un strat proaspat de compozitie cu caracter antifouling. (self polish antifouling sistem).

Fata de aceasta solutie tehnica, cea prezentata in prezenta cerere de brevet are marele avantaj ca nu elibereaza in mediu inconjurator nici un fel de material sau element daunator. Masa polimerica functionalizata are ea insasi caracter antifouling.

Obtinerea unui polimer cu proprietati antifouling intrinseci reprezinta o noutate tehnica si prezinta marele avantaj ca in compozitia sa nu se mai introduc aditivi toxici care ulterior sa migreze in mediul marin.

Materialul polimeric functionalizat prin sinteza reprezinta solutia tehnica brevetabila.

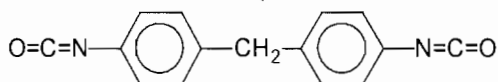
Polimerul functionalizat cu proprietati antifouling se obtine in doua etape de sinteza.

1. Sinteza macrocatenei organice

2. Functionalizarea macrocatenei prin aditia grupelor trifenilbor la centrul activi (atomii de azot)

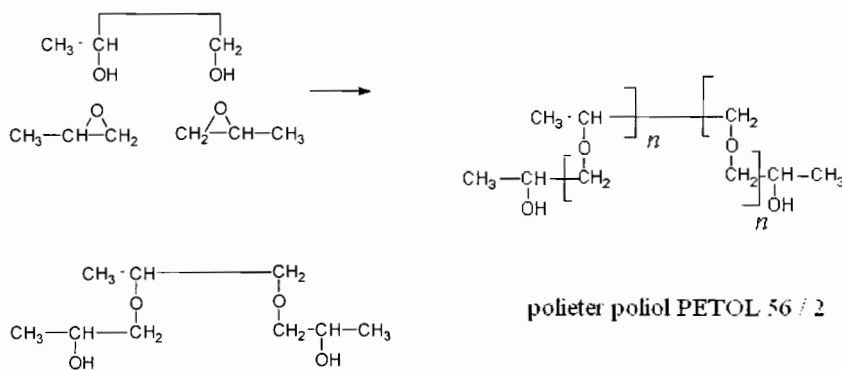
1. Sinteza macrocatenei organice

Pentru obtinerea macrocatenei polimerice care ulterior va fi functionalizata s-au utilizat un polieterpoliol tip PETOL Oltchim Rm Valcea si anume sortimentul PETOL 56 / 2 si un diizocianat si anume (4,4' diizocianat difenil metan MDI)



MDI se prezinta sub forma unei pulberi albe cu un punct de topire de 60 °C

Poliolul PETOL 56/2 are masa moleculară 2000 UAM si se obține prin reacția propilen glicolului cu propilenoxid. Datorită existenței grupărilor OH secundar are o reactivitate scăzută.



S-a optat pentru un polioli 2 (cu doua grupari OH -) si nu pentru un polioli 3 (3 cu trei grupari OH -) pentru a exclude, ulterior poliaditiei, obtinerea unei retele polimerice tridimensionale. O astfel de retea ar fi insolubila in solventii care realizeaza mediul de reactie al grefarii ulterioare si ar face imposibila functionalizarea catenei.

Reactivitatea scazuta a gruparilor OH – secundar, ajuta foarte mult controlul ulterior al cineticii de reactie.

Pentru obtinerea polimerului s-a lucrat utilizandu-se instalatia din fig.1:

Intr-un vas de reactie (balon cu 4 racorduri) 1 termostatat se introduce o cantitate de izocianat solid 4,4' diizocianatdifenilmetan (MDI) cantarita in prealabil astfel incit vasul de reactie sa se umple in proportie de cca 40%.

Pe racordurile vasului de reactie se amplaseaza celelalte componente ale instalatiei experimentale dupa cum se vede in figura 11. Racordarea se efectueaza prin intermediul unor dopuri de cauciuc găurite care asigura etanșarea . Instalatia se prinde pe un stativ.

Intr-o seringă gradată 2 se introduce o cantitate de cca 0,8 x cantitatea stoechiometrică de polioli PETOL 56 / 2 uscat in prealabil si care contine 0,1 % zeolit de 3 A ° pentru anhidrizare, raportată la cantitatea de izocianat introdusa in vasul de reactie. Aceste cantitati se cantaresc cu precizie de 0,01 g .

O prima etapa de lucru este crearea atmosferei inerte, concomitant cu topirea izocianatului.

Se incepe incalzirea cuvei termostatate 10 pana la temperatura de 60 °C si se urmareste topirea izocianatului. In tot acest timp agitatorul instalatiei functioneaza la un regim de turatie de cca 60 rot/min.

Se inchid robinetii R5 , R2 si R4, si se deschide robinetul R3 . Prin intermediul robinetului R3 se face legatura intre vasul de reactie si o pompa de vid care realizeaza un vid moderat in interiorul vasului de reactie. Este necesar crearea vidului pentru a indeparta urmele de apa din interiorul instalatiei. Concomitent se deschide robinetul tubului de azot 8. Prin intermediul robinetului R1, azotul din tubul 8 care este trecut in prealabil prin coloana de uscare 9 este deocamdata purjat in atmosfera. Dupa topirea completa a izocianatului (cca. 30'), se maresc viteza agitatorului la cca 180 – 200 rot /min si se deschid progresiv robinetele R2 si R5 astfel incit azotul sa patrunda in vasul de reactie si sa creeze atmosfera inerta in care va avea loc reactia de aditie electrofila a hidrogenului activ din gruparea OH a polioliului la gruparea – NCO. Dupa alte 10 minute se inchide robinetul R3 (racordul de vid). In acest moment curentul de azot are urmatorul traseu: Tub azot, reductor presiune, coloana de uscare, atmosfera, rotametrul, vas de reactie, vas de barbotare 5, atmosfera. Vasul de barbotare 5 contine polioli din acelasi tip cu cel din reactie (PETOL 56/2 anhidru) pentru a se evita impurificarea mediului de reactie in cazul unei refluxari accidentale si are rolul unei supape de etansare.

Urmatoarea etapa este reglarea debitului de azot ce asigura atmosfera de sinteza din vasul de reactie.

Prin intermediul robinetilor R1,R2,R5 se regleaza debitul de azot, astfel incit sa aiba o valoare de cca . 1 dmc/min, valoare citita la rotametrul 6.

Se incepe alimentarea mediului de reactie cu componenta poliolică (PETOL 56) din seringă 2. Alimentarea cu polioli anhidru se face prin aplicarea unei forte asupra pistonului seringii. Alimentarea cu polioli nu se poate face prin cadere libera intrucit în interiorul vasului de reactie este o ușoară suprapresiune creată de curentul de azot. Debitul de polioli cu care s-a lucrat a fost de 5 ml / 5 min. Alimentarea s-a facut in tranșe de cite 5 ml la interval de 5 min una de alta. Intervalul de 5 minute este intervalul de timp minim in care are loc omogenizarea reactantilor sub influența agitării. După ce s-a introdus întreaga cantitate de polioli se lasă mediul de reactie sub agitare încă 1 oră. Pe tot timpul pregătirii reacției, al reacției propriu zise si al post reacției temperatura mediului de reactie va fi menținuta la o temperatură constantă de 60 °C, prin menținerea vasului de reactie într-o cuva termostată.

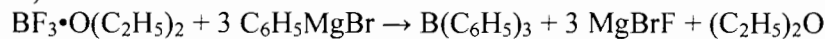
În final se obține o masă viscoasă de polimer cu grupări izocianat terminale datorită excesului de izocianat. Grupările izocianat terminale au un rol esențial într-o rețiculare ulterioară a polimerului

Polimerul astfel obținut se pastrează închis etans ferit de umezeala pentru a nu rețicula.

Ulterior sintezei materialul polimeric obținut a fost supus unor analize în vederea caracterizării acestuia. Cele mai elocvente analize au fost cele termogravimetrice. Diagrama termogravimetrică a polimerului este prezentată în fig. 3

2. Funcționalizarea macrocatenei polimerice

Polimerul obținut cf. pct 1. este pus în reacție cu trifenilborul. Reacția se desfășoară într-un vas de reacție, în mediu de monoclorbenzen la reflux la 70-80 °C. Reactivii au trebuit în prealabil uscați sub vid la temperatura de 60 °C timp de 2 ore. În prealabilul anhidrării clorbenzenului care reprezintă doar mediul de reacție i se adaugă 0,1 % zeolit 3 Å. Acesta are rolul de a fixa și ultimele urme de umezeală din substanță. S-a optat pentru monoclorbenzen deoarece este singurul solvent care dizolvă ambii reactanți (polimerul obținut în etapa 1 și trifenilborul). Reacția de grefare are loc în mediu anhidru, la presiune atmosferică, la temperatura de 70-80 °C timp de 4 ore. Dozarea reactanților s-a efectuat cf. stoechiometriei reacției de grefare. 1 mol polimer (2000 UAM + 2 x 174UAM) / 2 moli TFB (2x238 UAM) adică aprox 5 / 1 părți gravimetrice. Trifenil borul a fost obținut în laborator din trifluordietileterbor printr-o sinteză cu ajutorul reactivului Grignard (clorura de fenilmagneziu) astfel:

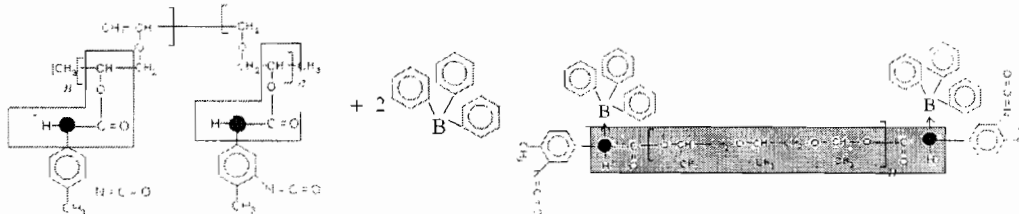


Reacția a avut loc în mediu perfect anhidru pentru a împiedica hidroliza compusului organomagnezian, la temp de 60 °C. Mediul anhidru s-a realizat cu ajutorul sitelor moleculare zeolit 3 Å. Pentru un alt set de probe s-a utilizat trifenilbor produs Aldrich. În ambele cazuri s-au obținut produse identice din punctul de vedere al proprietăților.

După 4 ore de mentinere a parametrilor de reacție se constată o ușoară schimbare de culoare a masei de reacție din incolor în galben brun.

Instalația de obținere a polimerului funcționalizat este prezentată în fig.2

Reacția dintre polimerul nefuncționalizat și trifenil bor are loc după următoarea schemă:



Catena poliuretanică funcționalizată.

Pentru a se pune în evidență reacția de funcționalizare a macrocatenei poliuretanică s-a efectuat în paralel analize termogravimetrice pentru polimerul funcționalizat obținut după etapele de poliadiție urmată de etapa de funcționalizare (diagrama din fig.4) și pentru polimerul obținut numai după etapa de poliadiție (diagrama din fig. 3).

Diferențele evidențiate pe cele două diagrame paralele (pe intervalul de temperatură 100-300 °C) coroborate cu identificarea în intervalul de descompunere 200 – 300 °C a unei specii chimice cu masă de 58 care în contextul chimic existent nu poate fi decât B₂O₃ conduce la concluzia că s-au realizat funcționalizări ale catenei poliuretanică pe centrii activi de N.

Din polimerul functionalizat s-au confectionat test paneluri. Confectionarea test-panelurilor s-a efectuat prin depunerea de polimer functionalizat peste o retea din fibra de sticla depusa la randul ei pe un suport antiaderent. Datorita gruparilor NCO terminale polimerul functionalizat reticuleaza in atmosfera. Reticularea este completa dupa cca 12 ore. Dupa reticularea completa, materialul se desprinde de pe suportul antiaderent deasupra caruia sa depus si se taie la dimensiunile conforme ASTM 6990. In final test – panelurile obtinute se prezinta sub forma unor placi de material ranforsat pe plasa de fibra de sticla. Plasa de fibra de sticla are doar rol de ranforsare mecanica a panoului epruveta pentru a oferi suficienta rezistenta mecanica test-panelului la fixarea acestuia pe cadrul metalic care urmeaza a fi incercat in mediul marin.

Studierea proprietatilor antifouling s-a efectuat de asemenea in paralel comparandu-se mostre realizate din matrice de polimer modificat fizic cu trifenilbor piridina 20 % raportat la 100 parti gravimetrice de polimer, cu mostrele de polimer functionalizat modificat cu piritoniat de zinc 3 %.

Aceste test paneluri s-au pozitionat pe rame diferite la o distanta de 2 m unele de altele pentru a nu se influenta reciproc.

Imaginile sunt ridicate dupa un an de imersie in mediu marin natural.

In urma studierii acestor test paneluri dupa un an de imersie se constata verificarea ipotezelor initiale referitoare la contextul chimic care genereaza proprietati antifouling. Poliuretanul functionalizat prezinta proprietati antifouling bune (acoperire sub 25 % din suprafata in timp de un an cf. ASTM 6990).(fig 13)

Pentru comparatie s-au realizat test paneluri din acelasi tip de material polimeric (poliuretan) nefunctionalizat care a fost modificat fizic cu trifenilborpiridina si cu material polimeric (poliuretan) nemodificat (fig. 5-7).

REVENDICARI

1. MATERIAL POLIMERIC CU PROPRIETATI ANTIVEGETATIVE caracterizat prin aceea ca se obtine printr-o reactie chimica dintre un polieterpoliol tip PETOL 56/2 cu doua grupari OH terminale avand o masa moleculara 2000 UAM, cu doi moli de 4,4' diizocianatdifenilmetan cu M 174. Polimerul astfel obtinut se supune in continuare unei reactii de functionalizare in urma careia se grefeaza pe atomii de azot din catena, grupari de trifenilbor. Raportul molar polimer / trifenilbor este 1/2, respectiv (2000 + 2x174) UAM / 2x238UAM. Polimerul functionalizat astfel obtinut are proprietati antifouling proprii.

2. PROCEDEUL DE OBTINERE A UNUI MATERIAL POLIMERIC CU PROPRIETATI ANTIVEGETATIVE, caracterizat prin aceea ca este o succesiune de reactii chimice de obtinere a unei catene macromoleculare cu grupari izocianat terminale, functionalizate la atomii de azot cu grupari trifenilbor si care presupune doua etape de sinteza.

Prima etapa a consta in sinteza macrocatenei nefunctionalizate prin reactia dintre un polieterpoliol si un diizocianat cu grupari izocianat echivalente

A doua etapa consta in grefarea pe atomii de azot din macrocatena obtinuta anterior a unor grupari trifenilbor.

3.ACOPERIRE ANTIVEGETATIVA PE BAZA DE POLIMER FUNCTIONALIZAT caracterizata prin aceea ca utilizeaza ca matrice un polimer functionalizat cu trifenilbor, care in conditii de mediu ambiant se reticuleaza fara un adaos suplimentar de specie chimica (intaritor) datorita gruparilor functionale izocianat terminale din macromolecula si care are caracter antifouling

DESENE

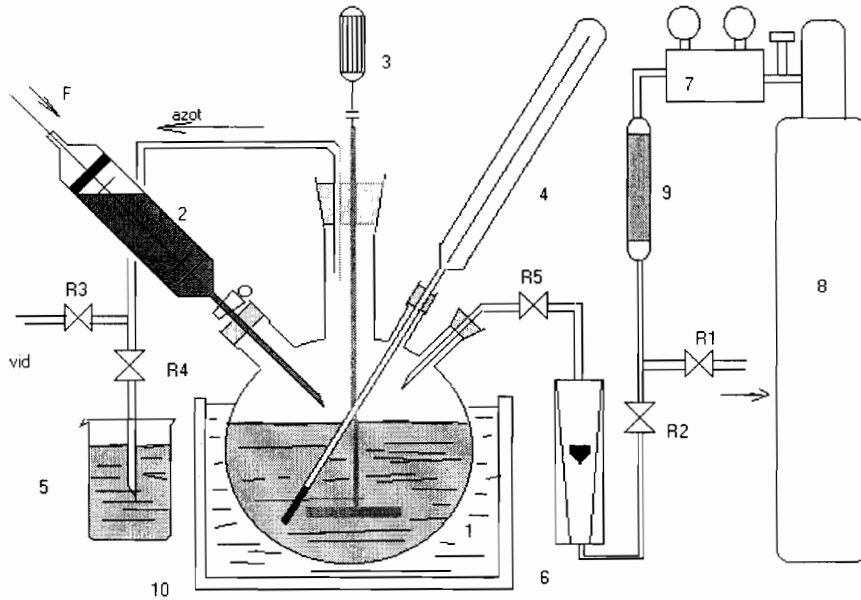


Fig. 1. Instalatie experimentală pentru obținerea poliimerului

Legenda:

- 1. Vas de reacție - balon de capacitate 2500 cmc;
- 2. Seringă pentru dozarea izocianatului;
- 3. Agitator cu ax flexibil și motor electric;
- 4. Termometru;
- 5. Vas de barbotare – pahar Berzelius de 800 cmc;
- 6. Rotametrul;
- 7. Reductor de presiune;
- 8. Tub de azot;
- 9. Coloana de uscare a curentului de azot;
- 10. Baie termostată la 60 °C .
- R1 – R 5 Robineti de trecere;

	Izocianat
	Poliol
	Azot

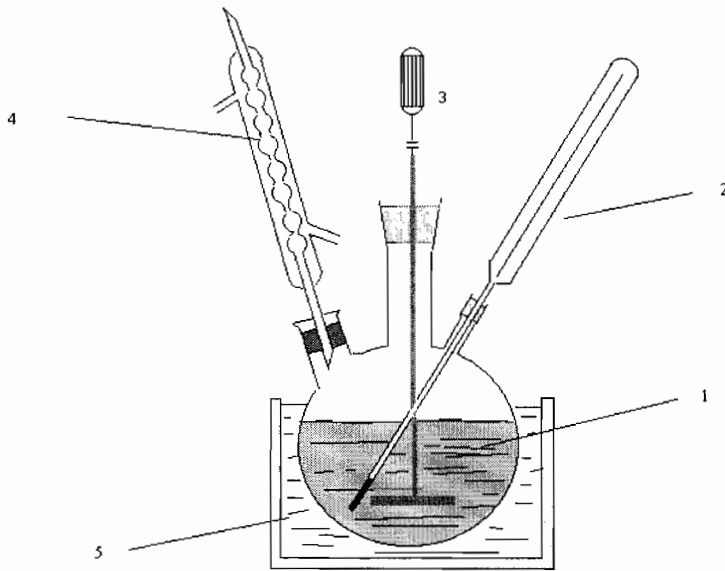


Fig. 2. Instalatie experimentală pentru obținerea polimerului funcționalizat

Legenda:

1. Vas de reacție de capacitate 2500 cmc;
2. Termometru 0-100 °C
4. Refrigerent de reflux
5. Cua termostată

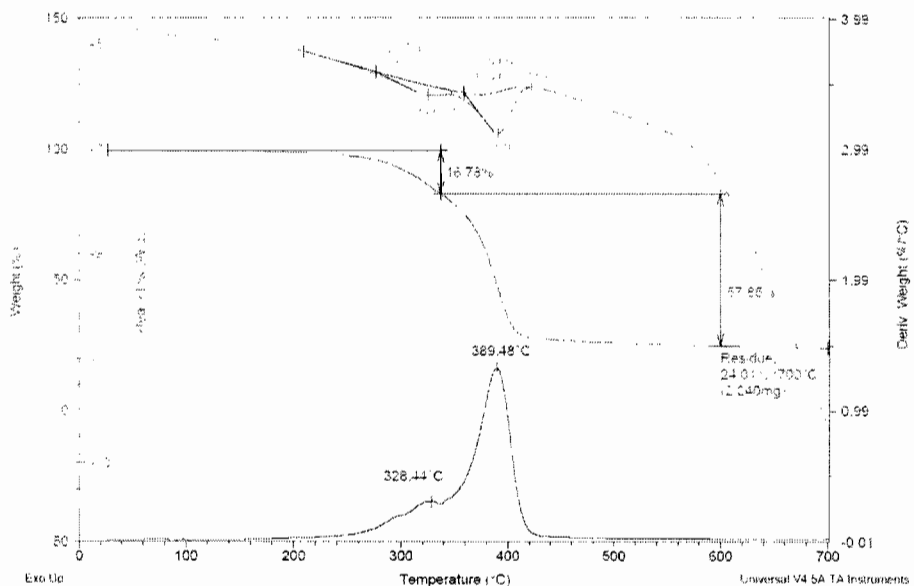


Fig. 3. Diagrama termogravimetrica a polimerului nefunctionaliza

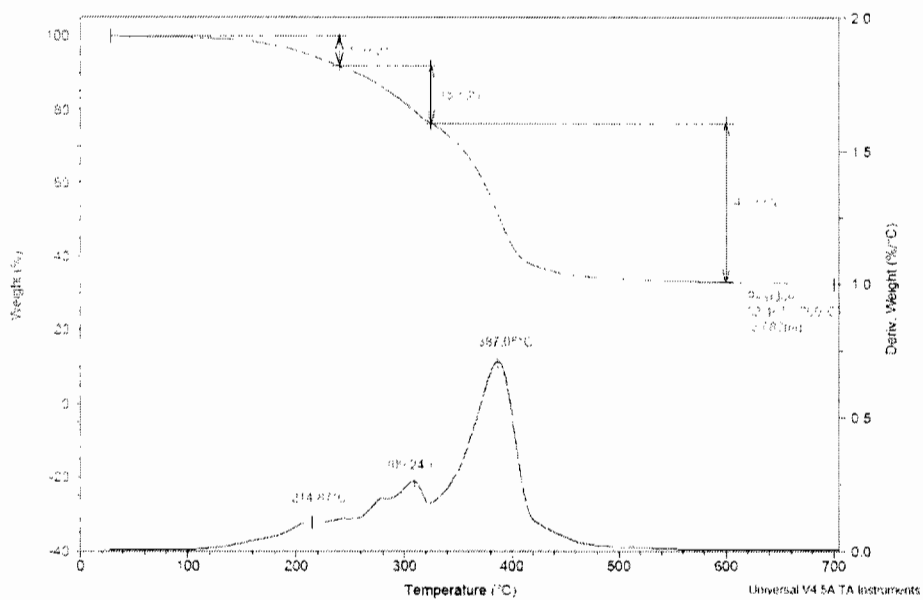


Fig. 4. Diagrama termogravimetrica a polimerului functionalizat.

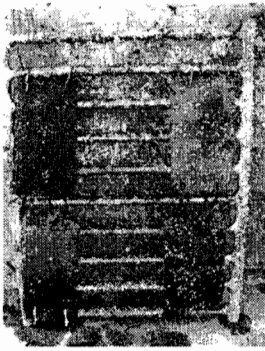


Fig. 5 – test paneluri realizate cu polimer functionalizat

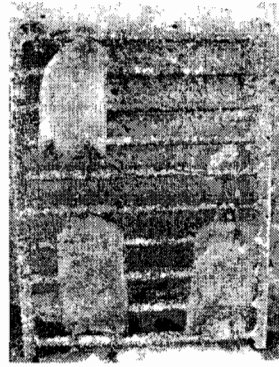


Fig. 6 – test panel realizat cu polimer nefunctionalizat modificat chimic cu trifenilbor-piridina

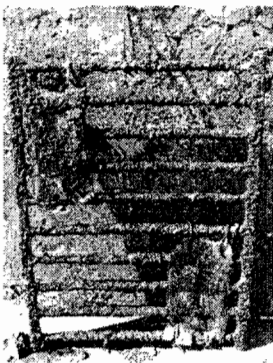


Fig. 7 Test panel cu proba martor – polimer nemodificat