



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00067**

(22) Data de depozit: **27.01.2010**

(41) Data publicării cererii:
29.07.2011 BOPI nr. 7/2011

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ 'PETRU PONI',
ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41 A, IAȘI,
IS, RO**

(72) Inventatori:
• **CAZACU MARIA, STR. SĂRĂRIE NR.6,
BL.6, SC.B, ET.2, AP.6, IAȘI, IS, RO;**
• **ȘTIUBIANU GEORGE THEODOR,
B-DUL SOCOLA NR.2, BL.F, SC.E, ET.1,
AP.1, IAȘI, IS, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CAUCIUC SILICONIC CU
VULCANIZARE LA TEMPERATURA CAMEREI FOLOSIND
LIGNINA CA MATERIAL DE UEMPLUTURĂ**

(57) Rezumat:

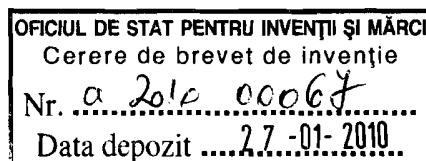
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui cauciuc siliconic. Procedeul conform invenției constă din aceea că lignina și bioxidul de siliciu se usucă la o temperatură de 110°C și 20 mmHg, se hidrofobizează prin tratare cu 20% octametildiclotetrasiloxan la 180°C, timp de 3 h, cu agitare, apoi se aduc la temperatura camerei și se încorporează mai întâi bioxidul de siliciu și apoi lignina într-un polidimetilsiloxan- α - ω -diol cu o masă moleculară medie viscozimetrică de 50000...

160000 g/mol, în care se adaugă apoi 8 ml metiltriacetoxisilan la 100 g de elastomer, și compoulul obținut se vulcanizează în formă timp de 24 h la temperatura camerei, rezultând un cauciuc siliconic cu o duritate de 6...24°ShA și o rezistență la rupere de 0,3...1,4 MPa.

Revendicări: 1



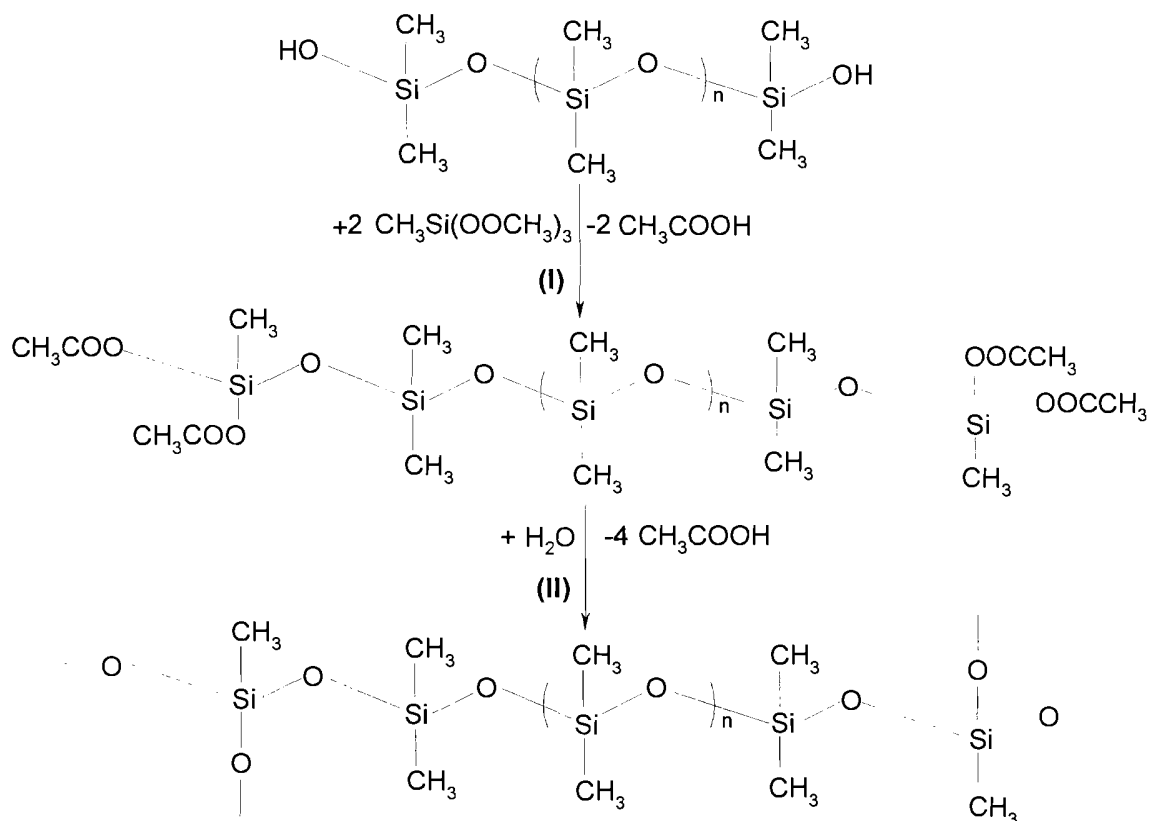
24



Procedeu de obținere a unui cauciuc siliconic cu vulcanizare la temperatura camerei folosind lignina ca material de umplură

În prezenta invenție se descrie procedeul de obținere a unui cauciuc siliconic cu vulcanizare la temperatura camerei, monocomponent, conținând alături de bioxid de siliciu (silice de ardere) ca material de umplură întăritor și lignină ca material de umplură ne-întăritor.

Polimerul care stă la baza acestui cauciuc este polidimetilsiloxan- α,ω -diolul care poate avea mase moleculare cuprinse în domeniul 15000-150000. Fenomenul de transformare a elastomerului siliconic de tip α,ω -diol în cauciuc siliconic de acest tip se face prin vulcanizare. Pentru aceasta, după amestecare cu materiale de umplură, si eventual pigmeți se adaugă reticulant - metiltriacetoxisilan - în exces. Pentru a fi păstrat timp îndelungat, acest amestec se introduce într-un recipient (de exemplu tub din aluminiu sau polietilenă) închis pentru a-l feri de umiditatea din atmosferă. În primul stadiu, după amestecare, încă în ambalajul în care se păstrează, are loc reacția (Schema 1,I) [1]:



Schema 1

Cel de-al doilea stadiu al reacției are loc odată cu utilizarea compoundului, când grupele acetoxi finale sunt expuse la umiditatea din atmosferă, polimerul reticulează repede și se degajă acid acetic cu miros caracteristic (Schema 1,II).

În același timp cu vulcanizarea are loc și aderența materialului la unele suprafețe ca: sticlă, ceramică, zidărie, metal, lemn, unele mase plastice, cauciuc, etc.

Rolul adaosurilor numite materiale de umplură este acela de a contribui la îmbunătățirea caracteristicilor mecanice și a reducerii prețului de cost. Ca material de umplură întăritor se folosește de obicei silicea de ardere sau silice aerogel iar ca material de umplură semi- sau neîntăritor un silicat natural.

Invenția de față lărgeste gama componentelor pentru obținerea cauciucului siliconic prin utilizarea unui derivat din biomasa vegetală, lignina, care rezultă în cantități mari ca produs secundar în industria celulozei și hârtiei [2,3]. Interacțiunile intermoleculare puternice și structura reticulată a ligninei fac dificilă încorporarea acestora în alte materiale. De aceea, sunt puține amestecuri miscibile ale acestui

biopolimer cu alte sisteme [4]. Totuși, în condiții optime de amestecare, aceste interacțiuni pot fi alterate. În ultimii ani s-au făcut eforturi pentru a încorpora lignina în diferite materiale polimerice, și anume, poli(etilen tereftalat) [5,6], poli(alcool vinilic) și polipropilenă [6,7], poli(clorură de vinil) [8,9], polietilenă și polistiren [10] sau cauciuc natural [11]. Încorporarea ligninei în polidimetilsiloxan nu a fost abordată decât recent [12] pentru obținerea de compozite polisiloxan-lignină.

În continuare, se dau exemple de realizare practică a invenției.

Materiile prime utilizate:

Octametilsiloxan, D₄: puritate - 99%; T_i = 17,5°C; T_f = 70 °C/20 mm Hg; n_D²⁰ = 1,3962; d₄²⁰ = 0,955.

Polidimetilsiloxan- α,ω -dioli de mase moleculare medii viscozimetrice: 54 000, 58 000 și respectiv 60 000 preparați conform ref. [13,14].

Silice de ardere, Aerosil 380 (Degussa), puritate 100%, suprafață specifică 380 m²/g, diametrul particulei 0.003 – 0.015 μ m.

Lignina Protobind 100SA-140 de masă moleculară joasă (masa moleculară medie gravimetrică, Mw= 1500) (furnizată de Granit Recherché Development SA Lausanne) cu următoarele caracteristici: 93.59% solid; temperatura de înmuiere (°C) >200; pH=2.11; OH aromatic =1.75mmol/g; carboxil=2.12 mmol/g. Mărima particulelor evaluată prin SEM a fost de 0.5-8 μ m.

Atât silicea cât și lignina au fost supuse uscării și hidrofobizării printr-un procedeu adaptat după ref. [15]. Materialul de umplură sub formă de pulbere (silice sau lignină) se introduce într-un balon cu trei gâturi echipat cu pâlnie de picurare, termometru și agitator mecanic. Se încălzește materialul la 110⁰ C, se aplică un vacuum de 20 mm Hg și se menține în aceste condiții 1 oră. Apoi se aduce balonul la presiune normală și se adaugă din pâlnia de picurare octametilsiloxan (20% gr., raportat la cantitatea de pulbere). Se înlocuiește pâlnia de picurare cu un refrigerant de reflux. Se ridică temperatura la 180°C cu agitare continuă și amestecul se menține în aceste condiții 3 ore, după care se aduce la temperatura camerei.

Încorporarea materialelor de umplură în matricea polidimetilsiloxanică se realizează cu ajutorul unui malaxor cu palete Duplex, la temperatura camerei. În malaxor se introduc 100 g polidimetilsiloxan- α,ω -diol de masă moleculară dorită. Sub amestecare, se adaugă, pe rând, în porțiuni mici, materialele de umplură (bioxidul de siliciu și lignina) hidrofobizate. După stocare 3 zile la temperatura camerei,

amestecul se dezaerează în vid și se amestecă cu reticulantul (metiltriacetoxisilan) într-o încălțată închisă prin care circulă un curent de azot uscat după care se introduce în tuburi de aluminiu bine închise pentru a fi protejat de umiditatea din aer până în momentul utilizării. Acesta este un cauciuc siliconic cu vulcanizare la temperatura camerei, monocomponent.

Prin expunere la umiditatea din atmosfera, are loc vulcanizarea cauciucului siliconic, pentru care se determină caracteristicile mecanice.

Exemplul 1. La 100 g polidimetilsiloxan- α,ω -diol cu masa moleculară medie viscozometrică, $M_v = 54000$ s-au adăugat sub agitare în malaxor, la temperatura camerei 10 g silice de ardere hidrofobizată, 20 g lignină hidrofobizată și 8 ml metiltriacetoxisilan, așa cum s-a descris mai sus. Din compoundul rezultat s-au preparat filme prin turnarea materialului în forme metalice rectangulare, presate între două plăci metalice teflonate cu dimensiuni de 20x20x0,2 cm și lăsate 24 h pentru vulcanizare în mediul din laborator.

Se obține un material cu următoarele caracteristici fizico-mecanice:

- rezistența la rupere: 1,413 MPa;
- alungire la rupere: 248%;
- duritate: 24° ShA.

Exemplul 2. La 100 g polidimetilsiloxan- α,ω -diol cu masa moleculară medie viacozimetrică, $M_v = 58000$ s-au adăugat sub agitare în malaxor, la temperatura camerei 10 g silice de ardere hidrofobizată, 20 g lignină hidrofobizată și 8 ml metiltriacetoxisilan, așa cum s-a descris mai sus. Din compoundul rezultat s-au preparat filme prin turnarea materialului în forme metalice rectangulare, presate între două plăci metalice teflonate cu dimensiuni de 20x20x0,2 cm și lăsate 24 h pentru vulcanizare în mediul din laborator.

Se obține un material cu următoarele caracteristici fizico-mecanice:

- rezistența la rupere: 1,24 MPa;
- alungire la rupere: 306%;
- duritate: 13° ShA.

Exemplul 3. La 100 g polidimetilsiloxan- α,ω -diol cu masa moleculară medie viacozimetrică, $M_v = 60\ 000$ s-au adăugat sub agitare în malaxor, la temperatura camerei 10 g silice de ardere hidrofobizată, 20 g lignină hidrofobizată și 8 ml metiltriacetoxisilan așa cum s-a descris mai sus. Din compoundul rezultat s-au

preparat filme prin turnarea materialului în forme metalice rectangulare, presate între două plăci metalice teflonate cu dimensiuni de 20x20x0,2 cm și lăsate 24 h pentru vulcanizare în mediul din laborator.

Se obține un material cu următoarele caracteristici fizico-mecanice:

- rezistența la rupere: 1,072 MPa;
- alungire la rupere: 424%;
- duritate: 10° ShA.

Duritatea și rezistența la rupere scad cu creșterea masei moleculare a polimerului datorită creșterii distanței între punctele de reticulare (capetele lanțului macromolecular) iar alungirea la rupere crește.

Procedeul, conform invenției, lărgeste gama materialelor folosite drept componente pentru obținerea cauciucului siliconic prin utilizarea unui derivat din biomasa vegetală, lignina, care poate induce proprietăți noi față de alte materiale. Folosirea ligninei, pe de o parte rezolvă în parte problemele de mediu create prin cantitățile mari în care aceasta rezultă ca produs secundar în industria celulozei și hârtiei, iar pe de altă parte contribuie la reducerea prețului de cost al materialului în care este încorporată.

Bibliografie

1. Noll, W., Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, New York, London, 1968, p. 395-399.
2. Charlyse Pouteau, Stéphanie Baumberger, Bernard Cathala, Patrice Dole. C. R. Biologies 2004, 327, 935-943.
3. Pucciariello R., Villani V., Bonini C., D'Auria M., Vetere T. Polymer 2004, 45 (12), 4159-4169.
4. Norgren M., Gardlund L., Notley S. M., Htun M., Wagberg L. Langmuir 2007, 23, 3737-3743.
5. Pucciariello R., Villani V., Bonini C., D'Auria M., Vetere T. Polymer 2004, 45 (12), 4159-4169.
6. De Chirico A., Armanini M., Chini P., Cioccolo G., Provasoli F., Audisio G. Polym. Degrad. Stab. 2003, 79(1), 139-145.
7. Raghi S.El, Zahran R. R., Gebriel B. E. Mater. Lett. 2000, 46(6), 332-342.
8. Canetti M., Bertini F. Compos Sci Technol 2007, 67(15-16), 3151-3157.
9. Gregorová A., Košíková B., Moravčík R. Polym. Degrad. Stabil. 2006, 91(2), 229-233.
10. Pouteau C., Baumberger S., Cathala B., Dole P. Comp. Rend. Biol. 2004, 327(9-10), 935-943.
11. Mishra S. B., Mishra A. K., Kaushik N. K., Khan M. A. J. Mater. Proc. Technol. 2007, 183(2-3), 273-276.
12. Stiubianu, G., Cazacu, M., Cristea, M., Vlad, A., J. Appl. Polym. Sci. 2009, 113 (4), 2313-2321.
13. Cazacu, M., Marcu, M., Macromol. Rep. A 1995, 32(7), 1019-1029.
14. Marcu, M., Simionescu, M., Cazacu, M., Lazarescu, S., Ibanescu, C., Iran. J. Polym. Sci. Techn. 1994, 3(2), 95-104.
15. Marcu, M., Stanciu. A., Brevet Romania nr. 110517/1996.

Revendicare

Procedeu de obținere a cauciucului siliconic cu vulcanizare la temperatura camerei, monocomponent cu rezistență mecanică de 1,072 -1,413 MPa, alungire la rupere de 248-424% și duritate de 10-24° ShA, în funcție de masa moleculară a polidimetilsiloxanului, utilizând ca material de umplură inert lignina - un derivat din biomasa vegetală, ieftin rezultat ca produs secundar în industria celulozei și hârtiei.