

ALKOHOLÝZA N,N'-DIFENYLMOČOVINY A POLYURETÁNOV

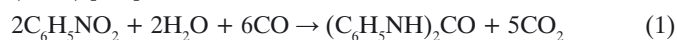
¹MACHO V., ²FUJERÍK R., ²PLEVÁK Z., ²HYŽÁK P., ²GÁŠEK P.

1. TnUAD, Fakulta priemyselných technológií, Púchov,

2. Continental Matador Rubber, s.r.o, Púchov, fujerik@conti.sk, zdeno.plevak@conti.sk

Modelovými experimentami sa skúma kinetika katalyzovanej i nekatalyzovanej alkoholýzy N,N'-difenyľmočoviny (DPU) alkanolmi C1 až C8 pri teplote 180–210 °C, za vzniku alkyl-N-fenylkarbamátov a anilínu. Pri teplote 200–210 °C počas 90 min. kvantitatívne alkoholýzujú DPU. Potom aj tvrdé a make polyuretánové peny (PUR) za neprítomnosti vzduchu sa glykolyzujú. Reakčný mechanizmus je podobný, či už okrem diizokyanátov sa ako diolový alebo triolový komponent použijú polyéterpolyoly alebo polyesterpolyoly. Vzorka PUR pripravená polyadiciou oligobutándiolu a 1, 4-butándiolu s toluéndiizokyanátom (TDI) sa pri teplote 180 ± 4 °C termoglykolyzuje. Kvapalný podiel termoglykolyzy sčasti (z 50% mol. a 70% mol.) nahradzuje oligobutándiol v pripravených vzorkách PUR. Porovnávajú sa ich fyzikálno-mechanické vlastnosti, pričom pevnosť v ťahu, napätie po predĺžení o 100% a tvrdosť je vyššia ako prvej, ale znižuje sa relatívne predĺženie a zvyšková trvalá deformácia. Rysuje sa možnosť aspoň čast' surovín PUR substituovať produktami alkoholýzy, hlavne glykolyzy PUR.

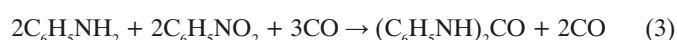
Už dávnejšie sme zistili [1–3], že z nitrobenzénu, CO a H₂ alebo H₂O namiesto H₂, za katalytického účinku nielen zlúčenín Pd so zlúčeninami Fe [1–3], ale aj za katalytického účinku síry, resp. H₂S alebo karbonylsulfidu v zásaditom prostredí, za aktivačného účinku zlúčenín päťmocného vanádu vzniká N,N'-difenyľmočovina (DPU) [4–6]:



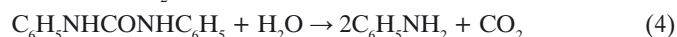
Pravda, DPU už dávnejšie sme pripravovali z nitrobenzénu v dvoch stupňoch, pričom prakticky s rovnakým „sírnym“ katalytickým systémom, karbonylačnou redukciou nitrobenzénu na anilín:



konjugovanou s jeho reduktívnou karbonyľáciou z nitrobenzénu a CO na DPU:



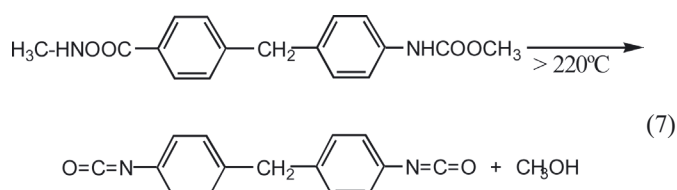
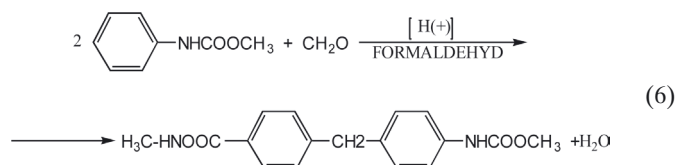
Hlbšie sme preskúmali [5,6] jednak reduktívnu karbonyľáciu anilínu s nitrobenzénom a CO, jednak karbonylačnú redukciu nitrobenzénu s CO a H₂O podľa rovnice (1), za účinku katalytického systému na základe síry, najmä jej nízkomolekulových zlúčenín (COS, H₂S) v zásaditom prostredí, najvhodnejšie aj promotujúceho účinku zlúčenín päťmocného vanádu. Avšak technologicky jednoduchá jednostupňová príprava DPU podľa rovnice (1) nie je však výrazne príťažlivejšia v porovnaní s dvojestupňovou prípravou podľa rovníc (2) a (3), lebo už vytvorená DPU účinkom prítomnej vody, potrebnej na karbonylačnú redukciu nitrobenzénu v zásaditom prostredí, jej simultánnym účinkom nežiaduco hydrolyzuje DPU na anilín a CO₂:



Jednoznačne sme preukázali [5, 6] nižšiu selektivitu prípravy DPU podľa rovnice (1), v porovnaní so selektivitou 94 až 98 % na DPU, prípravou za použitia katalytického systému COS, resp. H₂S-Et₃N-NH₄VO₃ (1 % H₂S hmot./nitrobenzén) v úplne bezvodom prostredí, pričom je reakčná rýchlosť podstatne vyššia. Tak bolo možné očakávať, že DPU okrem hydrolyzy by mala za prítomnosti alkoholov a ďalších organických hydroxyzlúčenín, najmä pri zníženej teplote, alkoholýzou dávať odpovedajúce alkyl-N-fenylkarbamáty:



Tiež môžu byť aj prekursorom fenylizokyanátu (vzniká pyrolyzou alkyl-N-fenylkarbamátu [7–9], ako aj difenyľmetán-4,4'-diizokyanátu:



Analogicky, ako alkoholýza môže prebiehať aj glykolyza a aminolyza. A tak okrem potenciálneho aj technologického využitia uvedených a analogických reakcií na prípravu izokyanátov, resp. diizokyanátov bezfosfénovým spôsobom, dokonca aj [10,11] oligouretánov bezizokyanátovým postupom, ich v podstate možno aplikovať aj na hydrolyzu, amonolyzu, alkoholýzu [12], glykolyzu a solvolýzu [13] PUR. V súvislosti s rastúcou výrobou PUR a tým potrebou zhodnotiť aspoň z celej produkcie 5–10 % mäkkých i tuhých PUR pien, vznikajúcich ako odpad pri finálnej výrobe, najmä ich penových produktov, ale aj z ekologického hľadiska bezpečnej likvidácie už opotrebovaných PUR odpadov, aktuálna je nielen lacnejšia výroba PUR, ale aj čo najvyššie možná ich recyklácia a tým aj ochrana životného prostredia. V ďalšom prezentujeme vybrané výsledky experimentálneho prieskumu alkoholýzy katalyzovanej i nekatalyzovanej alkoholýzy DPU alifatickými alkoholmi, ako aj glykolyzy PUR.

Experimentálna časť

Chemikálie

N,N'-difenyľmočovina (DPU) pripravená postupom [5], čistoty 99,3 % hmot. Alkanoly C₁–C₈ p.a alebo chemicky čisté, dosušované pod obsah vody 0,01 %. Anilín, predestilovaný, sušený s obsahom vody pod 0,05 % hmot. Štandardy, príslušné karbamáty boli pripravené reakciou fenylizokyanátu a odpovedajúceho n-alkanolu, trikrát prekryštalizovaného z n-hexánu.

Oligobutadiéndiol o priemernej mol. hmotnosti 2 000 g.mol⁻¹. 1,4-Butándiol čistoty 99,5 % hmot. 2,4-Toluéndiizokyanát s prímiesou 8 % hmot. 2,6-Toluéndiizokyanátu. Polyetylén glykol o priemernej mólovej hmotnosti 400 g.mol⁻¹ od fy Sasol-Slovec, Nováky. Ostatné chemikálie boli čistoty p.a.

Pracovné postupy

Alkoholýza DPU a anlyza produktov

Pokusy alkoholýzy DPU sme uskutočňovali pomocou oceľových kyviet o objeme 10 cm³, temperovaných v kúpeľi silikónového oleja. Dbali sme o tesnosť kyviet. Kyvety boli úplne ponorené v oleji, vopred vytemperované na požadovanú reakčnú teplotu. Po uplynutí požadovanej reakčnej doby sa vzorky z kúpeľa vybrali, rýchlo schladili na teplotu miestnosti, ich obsah sa zväžil a analyzoval GC s plameňoionizačnou detekciou.

Dokončení na ďalší straně

Alkoholýza a glykolýza PUR

Väčšiu vzorku PUR sme pripravili z oligobutadiéndiolu (mólová hmotnosť 2 000 g/mol), 1,4-butándiolu a 2,4-toluéndiizokyanátu, pri pomere $[NCO]/[OH] = 1,05$. Ako glykolyzačné, či deštruktívne činidlo sme aplikovali polyetylén glykol 400. Produkty sme analyzovali GC [14], HPLC, stanovením OH čísla a stanovením mólovej hmotnosti kryoskopicky.

Pokusy glykolýzy sme uskutočňovali v atmosfére žiarovkového dusíka v uzavretom autokláve, opatrenom kotvovým miešadlom (300 ot/min.). Autokláv bol umiestnený v temperovanom kúpeli silikónového oleja, vyhriatom na požadovanú teplotu. Do neho sa po vyhriatí na potrebnú teplotu za neustáleho miešania po častiach pridával rozdrobený PUR, pričom ďalšia časť PUR sa pridala, až keď predchádzajúca sa v prostredí alkoholýzy, či glykolýzy „rozpusťala“. Niektoré ďalšie postupy uvádzame v súvislosti s výsledkami experimentov.

Výsledky a diskusia

Sledovaním kinetiky alkoholýzy DPU pentanolom (0,5 g DPU, 4, 153 g pentanolu, 0,05 g Et_3N) sme zistili, že priebeh alkoholýzy vyhovuje kinetickej rovnici pre I. poriadok. Závislosť $\log k$ [min^{-1}] od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty T v rozsahu 443 až 483 K je lineárna.

So vzrastajúcou mólovou hmotnosťou alkanolu, resp. dĺžkou alkyly, rýchlosť alkoholýzy klesá. Výrazný rozdiel v rýchlosti alkoholýzy, hlavne medzi metanolom a etanolom, súvisí aj s rýchlejšou poklesom polarizácie. Malý pokles s dĺžkou alkylov medzi heptanolom a oktanolom, či butanolom až oktanolom, súvisí s nepatrnými rozdielmi polarizácie butanolu a zvlášť hexanolu, v porovnaní s n-oktanolom a s väčšou hydrofóbnosťou dlhších alkylov.

Poznamenávame, že výťažky ako alkyl-N-fenylkarbamátov, tak aj anilínu na teóriu sú vysoké, prakticky totožné, dosahujúce viac ako 98%. V prípade alkoholýzy DPU metanolom, výťažok metyl-N-fenylkarbamátu a anilínu väčší ako 98%, sa dosahuje už za 30 min., etyl-N-fenylkarbamátu počas 60 min., propyl-N-fenylkarbamátu počas 90 min., butyl-N-fenylkarbamátu počas 120 min., n-heptyl-N-fenylkarbamátu ako aj n-oktyl-N-fenylkarbamátu a anilínu počas 180 min.

Bázami katalyzovaná alkoholýza DPU prebieha síce rýchlejšie, ako bez ich prísady, ale rozdiely sú pomerne malé, čo zrejme súvisí s tvorbou anilínu, ktorý je síce slabšou bázou, než trietylamin, ale alkoholýzou stúpa jeho množstvo. Tak v prípade tzv. nekatalyzovanej alkoholýzy DPU ide prakticky o autokatalyzovanú alkoholýzu.

Aj tieto výsledky nás inšpirovali hľadať spôsoby alkoholýzy, či glykolýzy a analogických reakcií, ako amonolýzy, hydrolýzy a solvolýzy PUR. Tak PUR získaný z oligomérov buténu, 1,4-butadiéndiolu a 2,4-toluéndiizokyanátu, sme v diskontinuálnych pokusoch v inertnej atmosfére pri teplote $180 \pm 4^\circ\text{C}$ podrobili termoglykolýze polyetylén glykolom 400 počas 4 h. Získaný produkt tvoril kvapalnú, pomerne homogénnu masu, ktorá pri sledovaní za inak normálnych podmienok sa rozvrstvila na dve frakcie. Hlavná, tvoriaca 90,5 %, mala výrazne tixotropné vlastnosti, obsahovala 4,85 % hmot. OH skupín. Vedľajšia frakcia (9,5 % hmot.) sa javila nenevtonovskou kvapalinou, s viskozitou blízko viskozite polyetylén glykolu 400 (111,4 a 98,6 mPa.s), s obsahom $[OH] = 7,6$ % hmot. Hlavná frakcia podľa IČ spektrálnej analýzy mala pásy OH a NH, skupín s maximom okolo 3460 cm^{-1} , diénovej skupiny (2675 a 1655 cm^{-1}), intenzívny pás CO skupiny (1732 cm^{-1}), aromatického jadra (1490 a 1545 cm^{-1}) a C-O skupiny (1115 cm^{-1}), ako aj charakteristický pás oligobutadiéndiolu (978 , 920 cm^{-1}).

Vo vedľajšej frakcii IČ spektra ukázalo intenzívne pásy OH skupiny, s maximom frekvencie okolo 3440 cm^{-1} , C-O skupiny (1120 cm^{-1}), rada pásov oligobutadiéndiolu (1305 , 1260 , 1045 , 895 a 850 cm^{-1}). Slabé deformované pásy diénových skupín (1655 a 1670 cm^{-1}), CO skupiny (1730 cm^{-1}) a deformačné vlnenie uretánovej skupiny (1563 a 1545 cm^{-1}). Z toho vyplýva, že prvá frakcia obsahovala makromolekuly oligobutadiénu s uretánovými, aro-

matickými a OH skupinami. Vedľajšia frakcia obsahovala zvyšky polyesterového reťazca s koncovými OH skupinami. Z uvedeného je zrejme, že dochádza tak ku glykolýze hlavne na miestach esterových a karbamátových skupín. V prípade polyesterpolyuretánových PUR budú tieto pravdepodobne ľahšie glykozovateľné, než polyéterpolyuretánové, lebo na glykolýzu sú k dispozícii len karbamátové skupiny. Bude však potrebné dbať aj na ich pomerne nižšiu termickú stabilitu [21,22], ohraničenú teplotou 235°C . Bolo preto zaujímavé, okrem už prezentovaného PUR elastoméru (I), pripraviť ďalšie 2 PUR elastoméry s náhradou časti oligobutadiéndiolu prvou frakciou z glykolýzy. Elastoméry PUR, ktorých zloženie je v tabuľke 3 a z nich pripravených príslušných PUR fólií o hrúbke 2 mm, sa využili na porovnanie ich fyzikálno-mechanických vlastností.

Tab. 1 – Zloženie PUR elastomérov

Elastomér	Obsah zložiek [móly]			
	Oligobutadiéndiol	1,4-butándiol	TDI	Frakcia 1 z termoglykolýzy
I	1	1	2,1	0,0
II	0,5	1	2,1	0,5
III	0,7	1	2,1	0,3

Tab. 2 – Fyzikálno-mechanické parametre PUR elastomérov s použitím produktu termolýzy PUR

	PUR vzorka		
	I	II	III
Pevnosť v ťahu [MPa]	6,0	9,5	6,5
Napätie pri predĺžení 100 % [MPa]	1,3	3,5	2,6
Relatívne predĺženie [%]	1365	382	374
Zvyšková trvalá deformácia [%]	50	6	0
Tvrdosť [Shore]	60	76	70,5

Z výsledkov v tab. 2 vidno, že pri pridaní produktu termoglykolýzy uvedeného PUR, resp. náhradou ním časti oligobutadiéndiolu, sa pevnostné parametre prakticky nemenia, dokonca sa o poznanie zlepšujú. Ale vedie k zníženiu hybnosti, či pružnosti fragmentov, následkom čoho rastie relatívne modul pružnosti a znižuje sa deformácia. S tým sa zrejme zvyšuje aj pevnosť s rastom koncentrácie tuhých blokov a stupeň mikrofázového rozdelenia. Avšak ukazuje sa, ako vyplýva z termoglykolýzy modelového PUR, že sa zvyšuje reálna možnosť nahradiť aspoň časť východiskových surovín, najmä polyéterdiolov až triolov a polyesterdiolov až polyolov, produktami glykolýzy inak už prakticky nevyužitelných PUR odpadov. O čoraz väčšom záujme o túto problematiku svedčia aj práce, zaoberajúce sa prípravou adhezív z produktov hlavne katalyzovanej (s PbO, ZnO) glykolýzy i amonolýzy PUR odpadov [17,18], dokonca niekoľko spôsobov recyklácie tvrdých pevných PUR materiálov viacerých nemeckých firiem, zvlášť fy Bayer [19]. V tomto smere inšpirujúca je aj podľa Kacperského [20] recyklácia PUR s PETP, s využitím polypreesterifikácie a alkoholýzy, navyše katalyzovanej trietanolamínom.

Kým v prípade alkoholýzy DPU aj bez osobitných prísad, len čo začne alkoholýza, táto je fakticky katalyzovaná tvoriacim sa anilínom, čiže pokračuje ako autokatalyzovaná alkoholýza. V prípade alkoholýzy PUR, zrejme bude vhodné aplikovať katalyzátory, hlavne rozpustné v reakčnom prostredí, lebo tam už tvorba báz nemusí byť tak jednoznačná. Avšak treba prihliadať pri výbere katalyzátora, ktorým okrem báz a olejorozpustných esterifikačných a preesterifikačných, či polyesterifikačných katalyzátorov (ako organické soli Zn, Ti, Ge, Sn a i) treba vybrať také, ktoré môžu zostať v produkte aminolýzy, alkoholýzy, či glykolýzy, ako dialkanolamíny, trialkanolamíny a iné. Totiž treba mať na zreteli aj ich možný negatívny vplyv na prípravu PUR, polyadiciou diolov až polyolov, produktov glykolýzy alebo aminolýzy s diizokyanátmi na PUR.

Záver

Preukázali sme, že katalyzovanou I autokatalyzovanou alkoholýzou DPU alkanolmi C1-C8 vznikajú alkyl-N-fenylkarbamáty za uvoľnenia anilínu. Alkyl-N-fenylkarbamáty môžu byť prekurzorom fenylizokyanátu i MDI. Podobne s diolmi až triolmi, možno očakávať glykolýzu oligouretánov až PUR. Najmä, ak namiesto diarylmočoviny by sa glykolyzovala diaryldimochovina.

Experimentálnym prieskumom sme potvrdili, že glykolýzou PUR možno získať až kvapalné, najmenej bifunkčné oligouretány, či vyššiemolekulové dioly až trioly. Tieto môžu aspoň sčasti substituovať pomerne drahé polyester-, resp. polyéterdioly až trioly vo výrobe najmä tvrdých i makkých PUR materiálov. Tým sa vytvárajú možnosti na využitie ľahko zhodnotiteľného a dokonca z ekologického hľadiska náročne likvidovateľného PUR odpadu. Otvára sa tak cesta pre technicky riešiteľnú recykláciu a najmä regeneráciu aspoň časti východiskových surovín PUR materiálov a široké využitie jej produktov.

Literatúra

- [1] Macho V., Hudec J.: CS 162 837 (1976)
- [2] Macho V., Hudec J., Polievka M., Filadelfyová M.: Chem. Průmysl, 25, 140 (1975)
- [3] Macho V., CS 183 043 (1980); Chem. Abstr. 94, 174 288 (1981)
- [4] Macho V., CS 274 021 (1992) a CS 274 049 (1992)
- [5] Macho V., Vojček L., Schmidtova M., Terlandová J. Kaszonyi A.: CZ 279 469 (1995); SK 2 803 359 (1999).
- [6] Macho V., Králik M. Halmo F.: J. Mol. Catal. A.: Chemical 109, 118–125 (1996).
- [7] Merger F. et al. [BASF AG]: DE 3325185 (1985).
- [8] Fukuoka S. H., Aoki T. [Asahi Chem]: Jap. Pat. Prihl. 60-23164640 (1996) a 60-237058 (1985).
- [9] Fukuoka Sh. Watanabe T. [Asahi Chem]: US 4587056 (1986).
- [10] Macho V., Jakuš V., Pupáková J., Kaszonyi A.: SK 280 189 (1999)
- [11] Macho V., Chromý D., Sroková I.: Potencial Elastomers Based on Phosgene-free Diisocyanates up to Isocyanate-free Oligourethans and Polyurethanes. Slovak Rubber Conference 2000. Púchov, 23. – 24. Máj 200.
- [12] Münzmay T. Meckel W., Liman U., Neftzger H., Rasshofer W., Dörner K. H., Rucker A., DE 4324156 A1 (1994).
- [13] Pogorelova E. N. Jakuše R. M., Kondjurin A. V.: Plast. Massy 1998, No 8, 21.
- [14] Macho V., Olšovský M., Cingelová J., Vajdová J., Štubňa M., Sroková I.: Plasty a kaučuk 41 (7 – 8), 6 – 9 (2004).
- [15] Enders W., Lechner M. D., Steinberger M.: Angew. Makromol. Chemie, 25, 87 (1998)
- [16] Enders W., Lechner M. D., Steinberger M.: Makromol. Mater. Eng., 288, 525 (2003).
- [17] Bakirova I. N., Jusapova G. S., Demčenko I. G., Zenitová N. A., Rozentá' N. A.: Kaučuk I rezina (1998), No 3, 46
- [18] Kljačkin J. S., Denisjuk E. J., Šendrik E. N., Va'cifer V. A.: Kaučuk I rezina (1999), No 4; 35.
- [19] Zamarsky Z.: Plasty a kaučuk, 34 (2), 58 (1997).
- [20] Kacperski M., Spsychaj T.: Polym. Adv. Technol. 10, 620 (1999).

Abstract:

ALCOHOLYSIS OF N,N'-DIPHENYLUREA AND POLYURETANS

Summary: The kinetics of catalyzed and non-catalyzed alcoholysis of N,N'-diphenylurea (DPU) by alkanols C1 till C8 at temperature 180–210 °C leading to creation of alkyl-N-phenylcarbamate and aniline is researched by model experiments. DPU runs the quantitative alcoholysis at temperature

200–210 °C during 90 minutes. Then the hard as well as soft polyurethane foams (PUR) are able to run the glycolysis in the non-air environment. The reaction mechanism is similar when the polyetherpolyols or polyesterpolyols are used as a diol or triol component instead of diisocyanates. The sample of PUR prepared by polyaddition of oligobutanediol and 1,4-butanediol with toluenediisocyanate (TDI) is being thermoglycolised at 180 +/- 4 °C. Liquid fraction of thermoglycolysis partly replaces (50% mol. and 70% mol.) oligobutanediol in the prepared samples of PUR. Their physical-mechanical properties are compared, tensile strength, stress after elongation by 100% and hardness are higher than the first one, but relative elongation and residual tension set are decreasing. There is possibility to substitute at least the part of materials PUR by alcoholysis products, especially by glycolysis of PUR.