

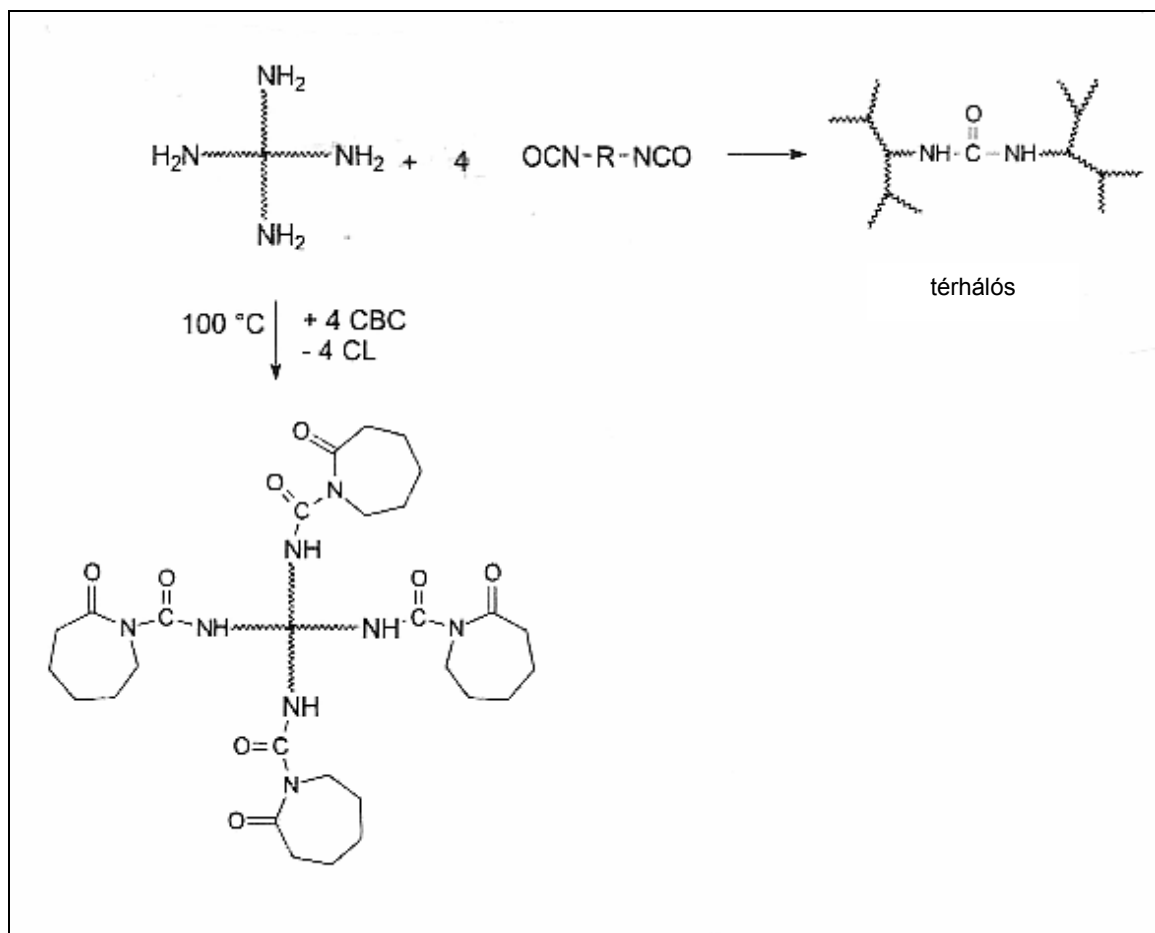
1.6 | A poliuretángyártás új útja: 3.1 | a CBC-kémia

Tárgyszavak: poliuretán; izocianát; karbonil-bisz-kaprolaktám (CBC); CBC-kémia; blokkolás.

Poliuretánok előállítása hagyományos és új módszerekkel

A poliuretánok széles tulajdonságválasztékkal, „testre szabott” tulajdonságokkal készíthető műanyagok. A prepolimerek és blokkolt izocianátok különféle lakkok, ragasztók és tömítőanyagok gyakran használt térhálósító, reaktív vagy tapadást javító adalékai. A toxikus izocianátok alkalmazása különleges biztonsági intézkedéseket tesz szükségessé, és sok esetben az izocianátok alkalmazását a reaktív feldolgozási módszerekben éppen az izocianát illékonyága korlátozza. A prepolimerek előállításakor az izocianátot feleslegben kell alkalmazni, ami komplex reakciókat és adott esetben elreagálatlan izocianátmaradékot jelent. A maradék izocianátot vagy ki kell vonni a rendszerből, vagy blokkolni kell. Tipikus blokkolószer a fenolok, a ketoximok és a kaprolaktám. A kismolekulás melléktermékek képződése feldolgozáskor azonban problémát jelenthet toxicitási és környezetvédelmi (emissziós) szempontból is. A melléktermékek képződése különösen kifejezett akkor, ha elágazó polioloikat vagy poliaminokat alkalmaznak, ugyanis ilyenkor a térhálósodás elkerülése végett különösen nagy izocianátfelesleget kell alkalmazni. Sztöchiometrikus mennyiség esetében, különösen poliaminoknál, a legrövidebb idő alatt végbemegy a térhálósodás (1. ábra). Blokkoláskor még egy reakciólépésre van szükség, ahol a megmaradó izocianátcsoportokat blokkolószerrel, pl. kaprolaktámmal kell reagáltatni. Az így létrejövő N-karbamoil-kaprolaktámokat hővel vagy katalizátor hozzáadásával el lehet bontani, és az így felszabaduló izocianát polioloikkal vagy aminokkal reagálni képes. Ebben a reakcióban újdonságot jelent a DSM cég Allinco márkanevű karbonil-bisz-kaprolaktám (CBC) adaléka. Mint azt a 2. ábra mutatja, a CBC egy aktivált szénsavszármazék, amelyet a DSM fehér por, a Clariant cég pedig mesterkeverék formájában kínál. A CBC 112 °C-on olvad meg, és egyáltalán nem mérgező (az LD₅₀ érték >2000 mg/kg). Ezzel a szénsavszármazékkal az aktivált szénsav szokott reakciói mellett teljesen új reakcióutak is bejárhatók. Erre példa az

1. ábra. Az izocianáttól eltérően a CBC sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazva mellékreakciók és térhálósodás nélkül karbamoil-végcsoportot tartalmazó prepolimereket képez, ami megfelel a kaprolaktámmal blokkolt izocianátok szerkezetének. A reakció lefutásához a poliamint 100 °C körüli hőmérsékletre kell felhevíteni a CBC-vel. A felszabaduló kaprolaktámot kigázosítással vagy vizes mosással el lehet távolítani. Katalizátor hozzáadására nincs szükség, ezért a katalizátor a később felhasználandó poliolt aktivitásának megfelelően választható meg. Olyan elágazó polioltok is használhatók, mint a pentaeritrit, de polipropilénglikolt vagy poliészter-poliolt is lehet reagáltatni az így előállított blokkolt izocianáttal.

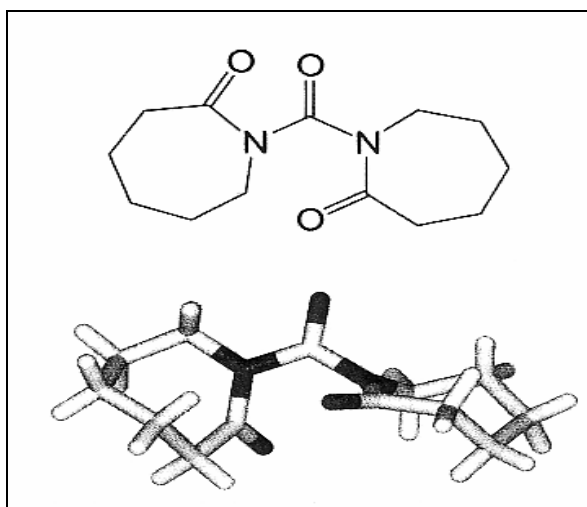


1. ábra Elágazó poliaminok reakciója diizocianáttal (jobbra) vagy karbonil-bisz-kaprolaktámmal (CBC) (lefelé)

A CBC-kémia

A CBC kémia sokoldalú, és sokkal nagyobb lehetőségeket kínál, mint a jelenleg ismert izocianátkémia. A poliuretánkémiaiban hagyományosan alkal-

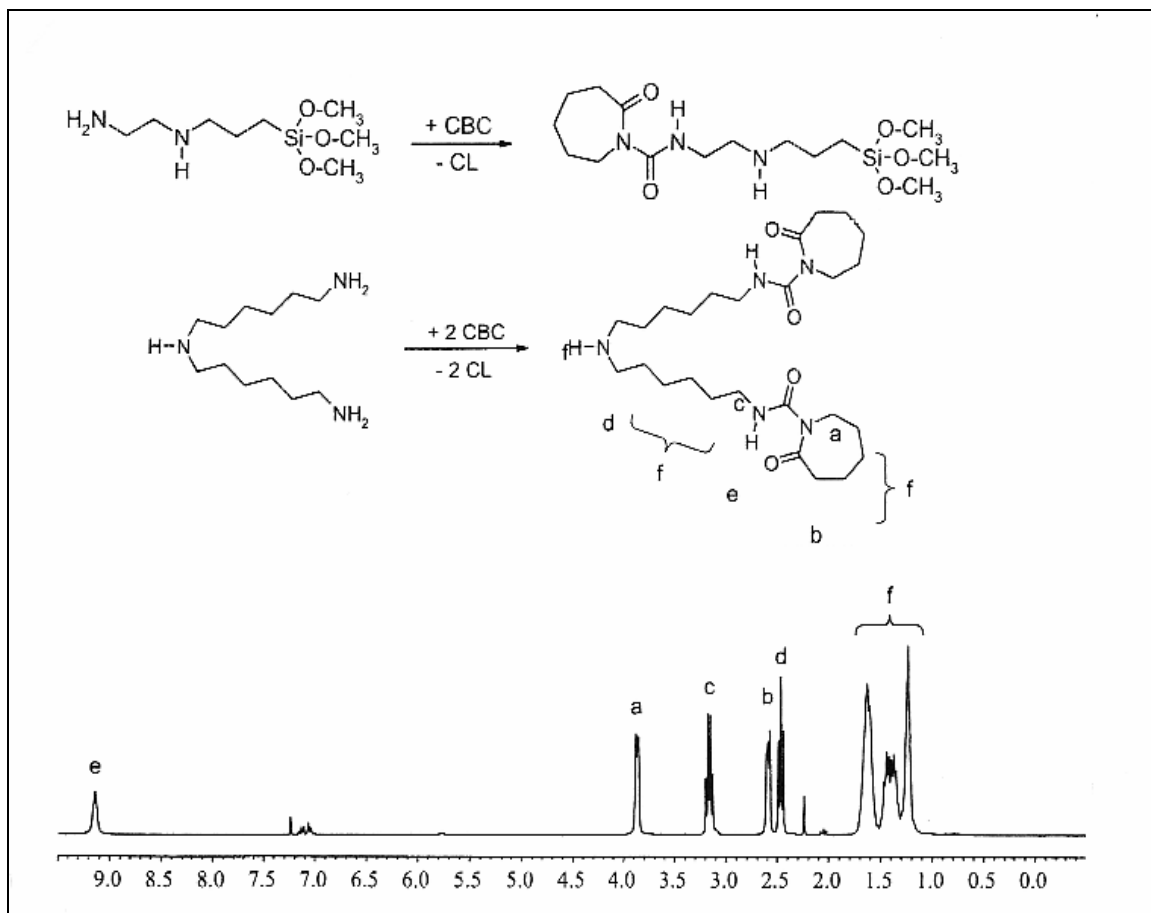
mazott izocianátok nagyon reaktívak, és reakciójuk primer és szekunder aminokkal rendszerint kevésbé szelektív. Mint azt a 3. ábra mutatja, a CBC kémiai szelektivitása figyelemre méltó. 100 °C körüli hőmérsékleten csak a primer aminok alakulnak át blokkolt izocianátokká, a szekunder aminok reakciójához jóval magasabb hőmérséklet szükséges. A szelektív reakció segítségével előállíthatók olyan blokkolt izocianátok, amelyek szekunder amincsoportot tartalmaznak. A 3. ábra azt mutatja, hogy milyen termék keletkezik, ha bisz-hexametilén-triamint CBC 30%-os toluolos oldatához adnak, majd 70 °C-on 2 h keverés után a kaprolaktámot 2%-os CaCl₂-oldattal extrahálják. Szűrés és a toluol eltávolítása után a sárga, folyékony karbamoil-származékot kvantitatív mennyiségben nyerik ki. Az NMR spektrum tanúsága szerint nincsenek jelen szennyező melléktermékek. Egy másik reakció során a Degussa cég Dynasilan DAMO termékét közvetlenül, oldószer nélkül reagáltatták CBC-vel, és itt is csak a primer amin reagált. Ilyen szilánt izocianátokkal nem lehetne előállítani, mert azok a szekunder aminokkal is reakcióba lépnek. A CBC-aminoszilán reakcióval új tapadásközvetítőket lehet előállítani, és amincsoportok juttathatók be a polimer térhálóba. Az újfajta blokkolt izocianátok sok helyen alkalmazhatók a lakkiparban, ragasztókban vagy az elektronikában. Ezek a gyanták alkalmazhatók pl. új típusú egymásba hatoló térhálók előállítására vagy különböző adalékoknak a polimermátrixban való rögzítésére.



2. ábra A CBC adalék szerkezeti képlete és geometriai szerkezete Hyperchem 6.0 programmal szimulálva

A szokatlan CBC-kémia nem korlátozódik aminokra. Polioloiból (pl. pentaeritritből) is lehet CBC-felesleg nélkül blokkolt izocianátot előállítani (4. ábra). 1 mól pentaeritritből és 4 mól CBC-ből kiindulva MgBr₂ katalizátor jelenlétében 125 °C-on 2 óra alatt a hidroxilcsoportok teljes fogyását és az észter-karbamoil-kaprolaktám 89%-os képződését lehet megfigyelni. A blokkolt izocianáttal

formálisan egyenértékű N-karbamoil-kaprolaktám képződését IV-spektrometriával jól lehet követni az 1536 1/cm-s amid-II sáv megjelenésével. Mellékreakcióként 7% N-allil-laktám és 4% karbonátcsoport képződik. A keletkezett gyanta viszkozitása 25 °C-on 9050 Pa.s, 70 °C-on pedig 21 Pa · s

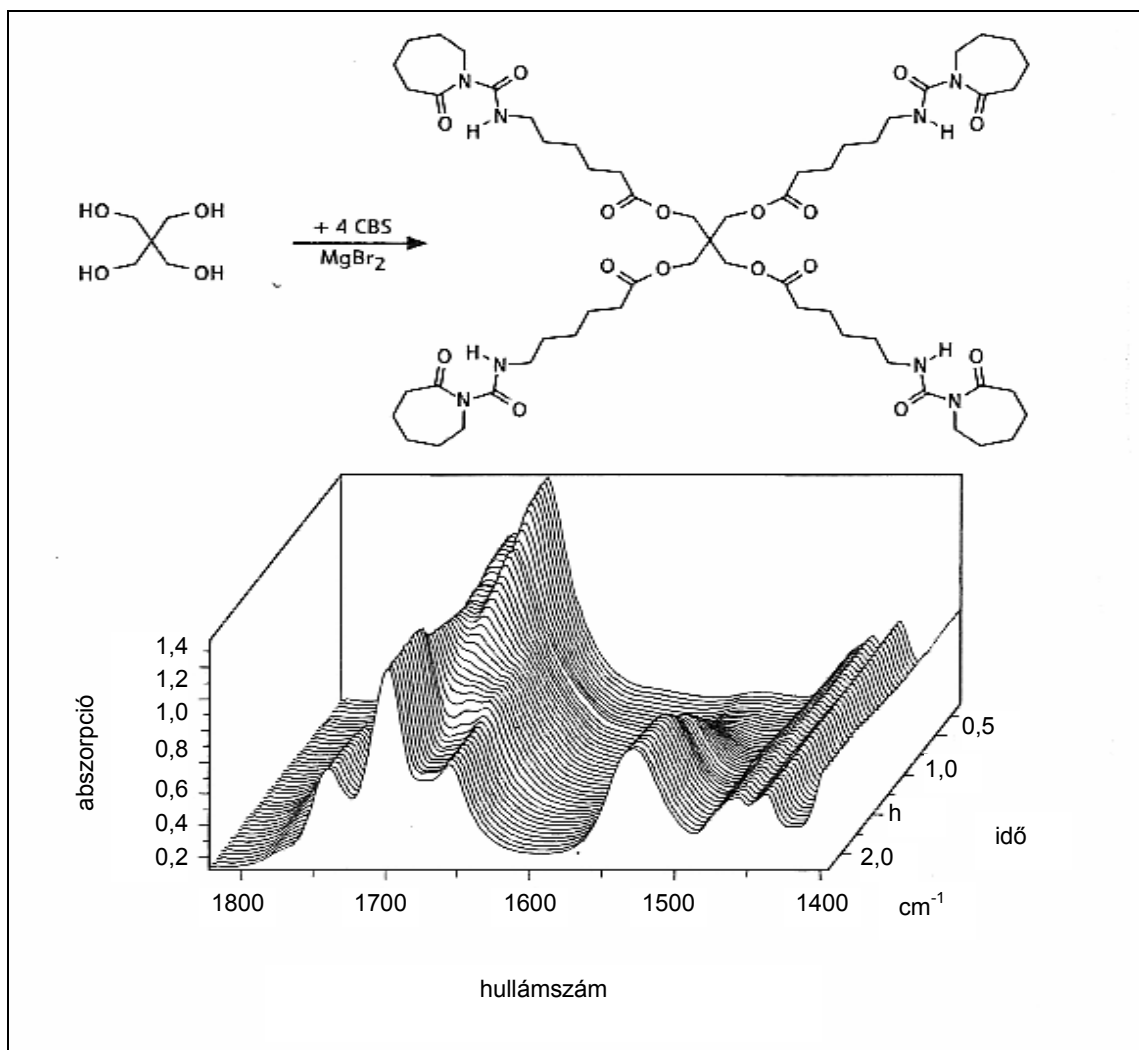


3. ábra A CBC aminokkal való reakciójának nagyfokú szelektivitása lehetővé teszi, hogy akár szilánok (fent), akár poliaminok (lent) esetében csak a primer amincsoport reagáljon, a szekunder amin pedig bent maradjon a blokkolt izocianáttermékben. Ezt bizonyítja a mellékelt NMR spektrum is

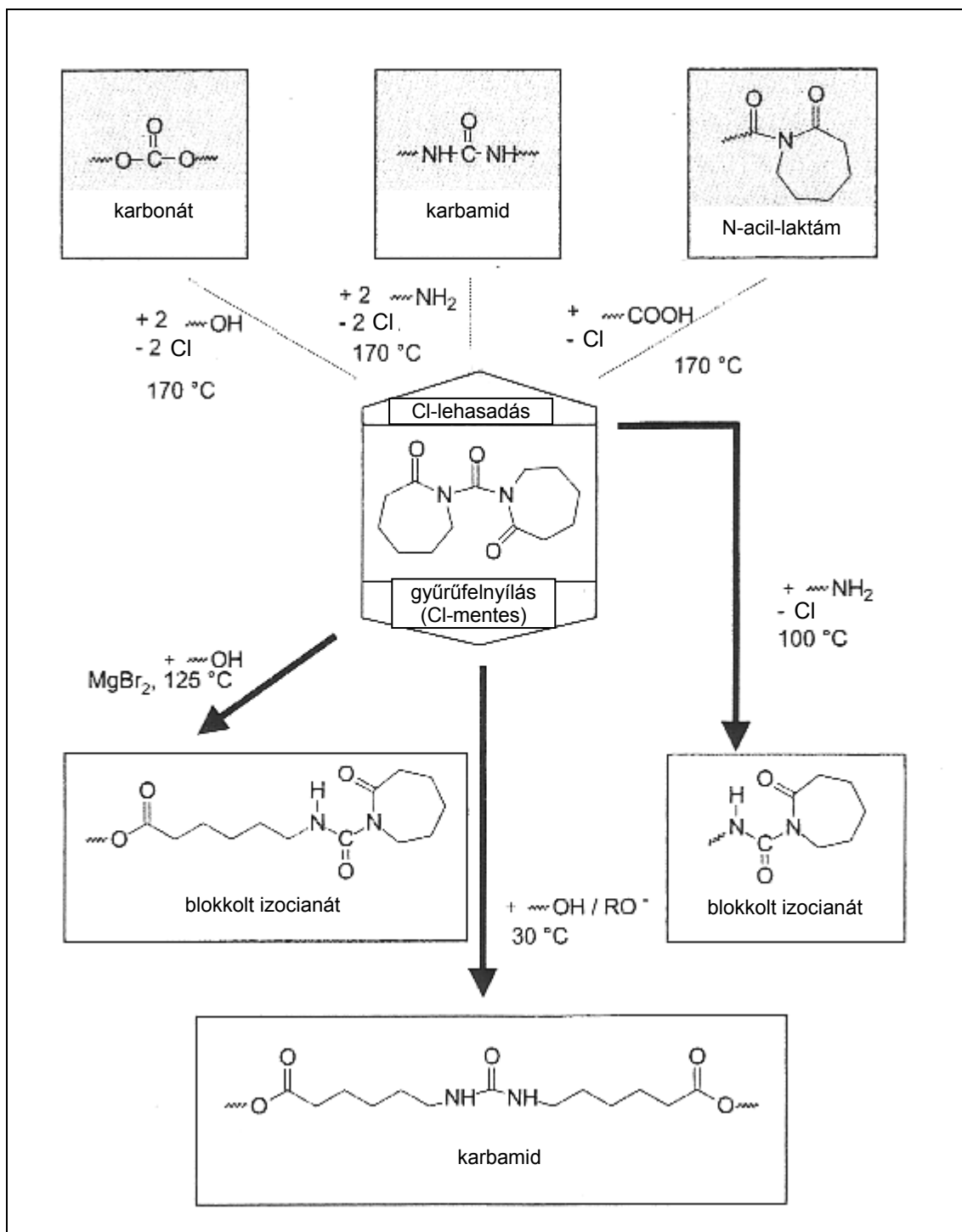
Új reakcióutak CBC-vel

A CBC-kémia kutatása új reakcióirányítási módszerek felfedezéséhez vezetett. A kulcsot a specifikus katalizátorok jelentik, amelyek a CBC reakcióit egyik vagy másik irányba befolyásolják. Amint azt az 5. ábra mutatja, a CBC olyan új reakcióutakra is képes, amelyek különböznek az aktivált szénsavszármazékok megszokott reakcióitól (lásd a felső három négyzetet az ábrában). A szénsavszármazékokon a nukleofil támadás általában a karbonilcsoporton következik be, a hidroxil-, amin- vagy karbonsavcsoport reagál a kar-

bonáttal, és karbonátok, karbamidok vagy N-acil-kaprolaktám-származékok jönnek létre. A reakciók során kaprolaktám hasad le. A reakció megfelelő vezetésével azonban elérhető, hogy az aminokkal vagy hidroxilokkal közvetlenül blokkolt izocianátok jöjjenek létre anélkül, hogy kaprolaktám hasadna le. Ez annak a következménye, hogy az egyik kaprolaktámgyűrű felnyílik a reakció során. Alkoholátok jelenlétében szobahőmérsékleten polikarbamidok alakulnak ki. $MgBr_2$ katalizátor jelenlétében a poliolkok közvetlenül blokkolt észterizocianátokká alakíthatók. A lényeg itt is a kaprolaktámgyűrű felnyílása. A reaktivitás beállítható olyan módon, hogy csak az egyik kaprolaktámgyűrű reagáljon el. Ezzel a reakcióval a régen ismert poliolkok nagy funkcionalitású blokkolt izocianátokká alakíthatók át, amelyeket lakkokban és ragasztókban lehet felhasználni.



4. ábra Új típusú blokkolt izocianátok előállítása pentaeritrit és CBS reakciójával (a mellékelt IV-spektrumokon megfigyelhető az 1535 $1/cm$ -s amid II sáv megjelenése)



5. ábra Hagyományos (fent) és újszerű (lent) reakcióutak szokványos szénsavszármazékokkal és CBC-vel

A CBC alkalmazása reaktív feldolgozási módszerekben

A nem toxikus CBC jól alkalmazható polimerömlédek reaktív feldolgozásában is. A DSM-nél felhasználták a CBC-t poliamidok és poliészterek lánc-hosszabbítására. Ha pl. a CBC-t poliamid 6 olvadékához adják, az oldatviszkozitás jelentősen megnő, ami a lánc-hosszabbítás és mőtömeg-növekedés következménye. A reakciót 270 °C-on végezték 4 percig laboratóriumi, kétcsigás keverőben. A CBC hozzáadásával elkerülhető a szilárd fázisú utókondenzálás. A CBC felhasználható poliamid- és poliészterhulladékok újrafeldolgozásához, valamint újfajta ojtott és blokk-kopolimerek előállításához is. A polimerek végcsoportjait CBC segítségével ömlédfázisban aktiválni, majd azokat megfelelő egyéb funkciós csoportokkal reagáltatni lehet. Ilyen módon reaktív feldolgozással különféle polimereket egymással össze lehet kapcsolni.

Poliuretánhab izocianát és poliól nélkül

Az amerikai Eurotech Ltd. cég olyan új, hibrid poliuretán családot fejlesztett ki izocianátok és poliólak felhasználása nélkül, amely jobb hidrolitikus ellenállással, jobb vegyszerállósággal és kisebb áteresztőképességgel rendelkezik, mint a hagyományos poliuretánok. A HNIPU (hibrid, nem-izocianát poliuretán) rövidítéssel jellemzett anyag ciklokarbonátokból és primer aminokból jön létre. A hagyományos PUR anyagokkal szemben a HNIPU nem porózus és nem vesz fel vizet. Szobahőmérsékleten megköt, és nem tartalmaz toxikus komponenseket. A HNIPU-ból merev és félmerev habokat, bevonatokat, tömítőanyagokat és ragasztókat is elő lehet állítani. Tipikus felhasználási területek lehetnek különféle panelek, hangelnyelő szövetek, csőszigetelések és csomagolóanyagok.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Loontjens, T.; Scholtens B. stb.: Isocyanatfrei zu Polyurethan. = Kunststoffe, 92. k. 12. sz. 2002. p. 83–86.

No isocyanate or polyol makes better PU foam. = Plastics Technology, 48. k. 11. sz. 2002. p. 23.

EGYÉB IRODALOM

Juffernbruch, R.: Anbieter von Robotik und Automatisierungssystemen im WWW. Auf bestem Wege. (Robotok és automatizálási rendszerek kínálata az interneten.) = Plastverarbeiter, 53. k. 10. sz. 2002. p. 80–82.

Sechssachsroboter in der Mobiltelefonfertigung. (Hattengelyű robotok a mobiltelefonok gyártásában.) = Plastverarbeiter, 53. k. 10. sz. 2002. p. 84–85.