

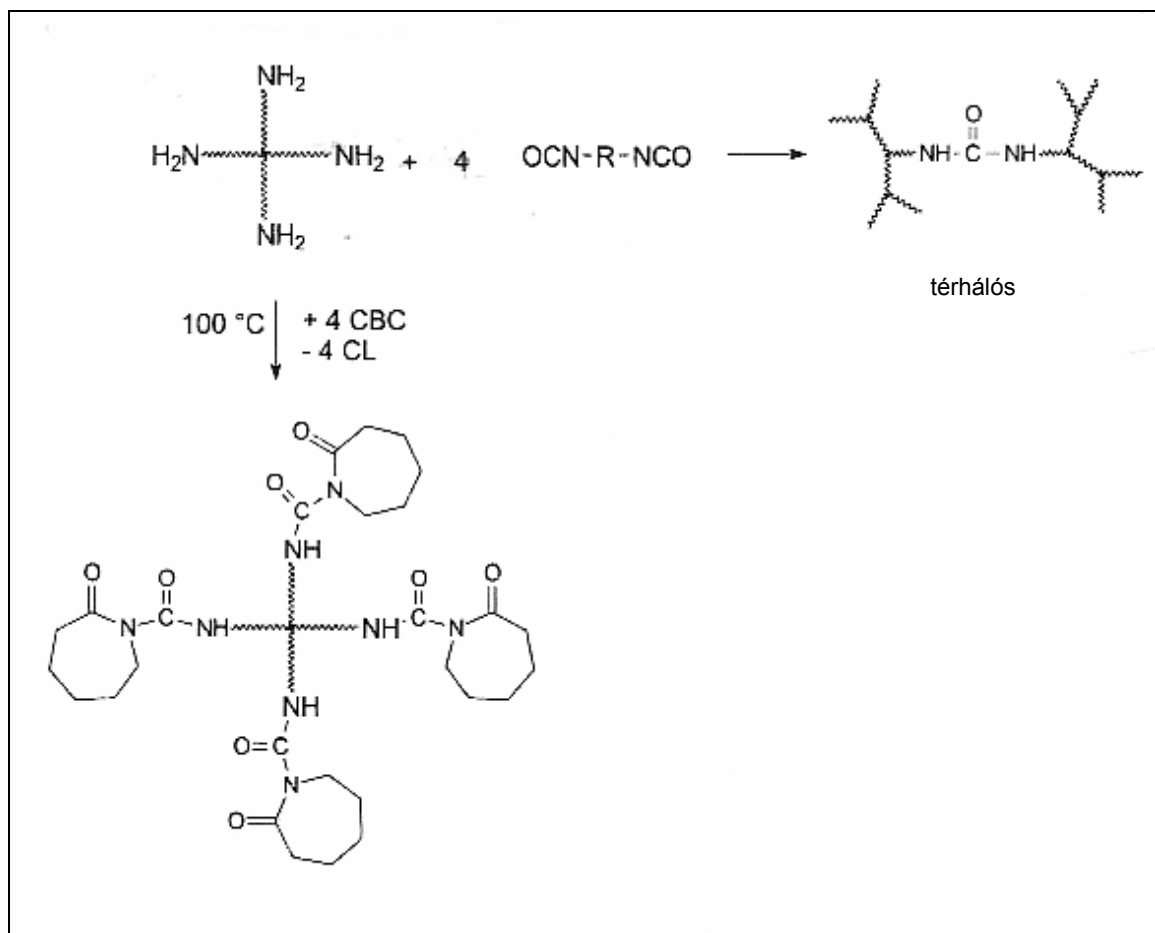
## 1.6 | A poliuretángyártás új útja: 3.1 | a CBC-kémia

*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 LD<sub>50</sub> 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.

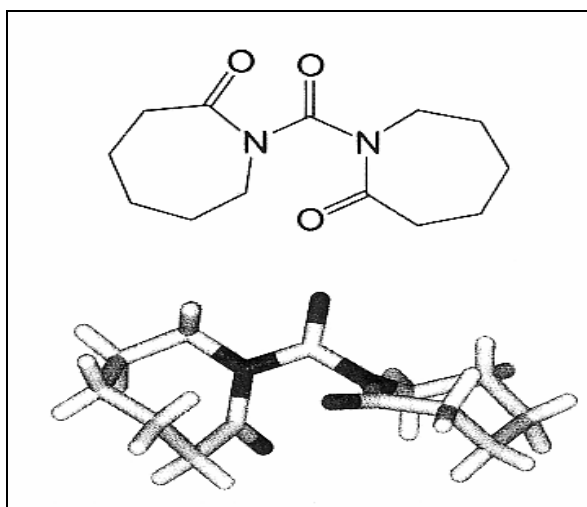


1. ábra Elágazó poliaminok reakciója diizocianáttal (jobbra) vagy karbonil-bisz-kaprolaktámmal (CBC) (lefelé)

## A CBC-kémia

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

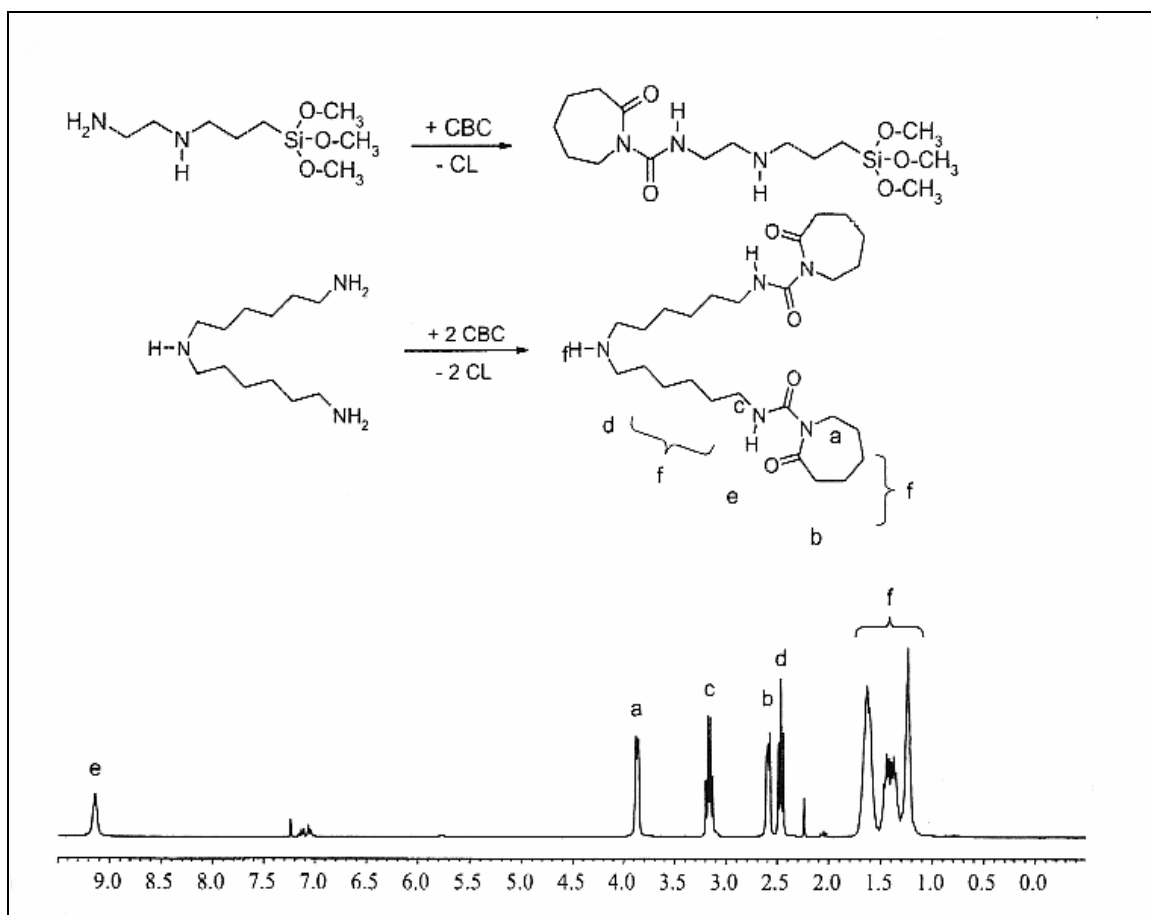
mazott izocianátok nagyon reaktívak, és reakciójuk primer és szekunder aminokkal rendszerint kevésbé szelektív. Mint azt a 3. ábra mutatja, a CBC kémiai szelektivitása figyelemre méltó. 100 °C körüli hőmérsékleten csak a primer aminok alakulnak át blokkolt izocianátokká, a szekunder aminok reakciójához 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 CaCl<sub>2</sub>-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 MgBr<sub>2</sub> 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

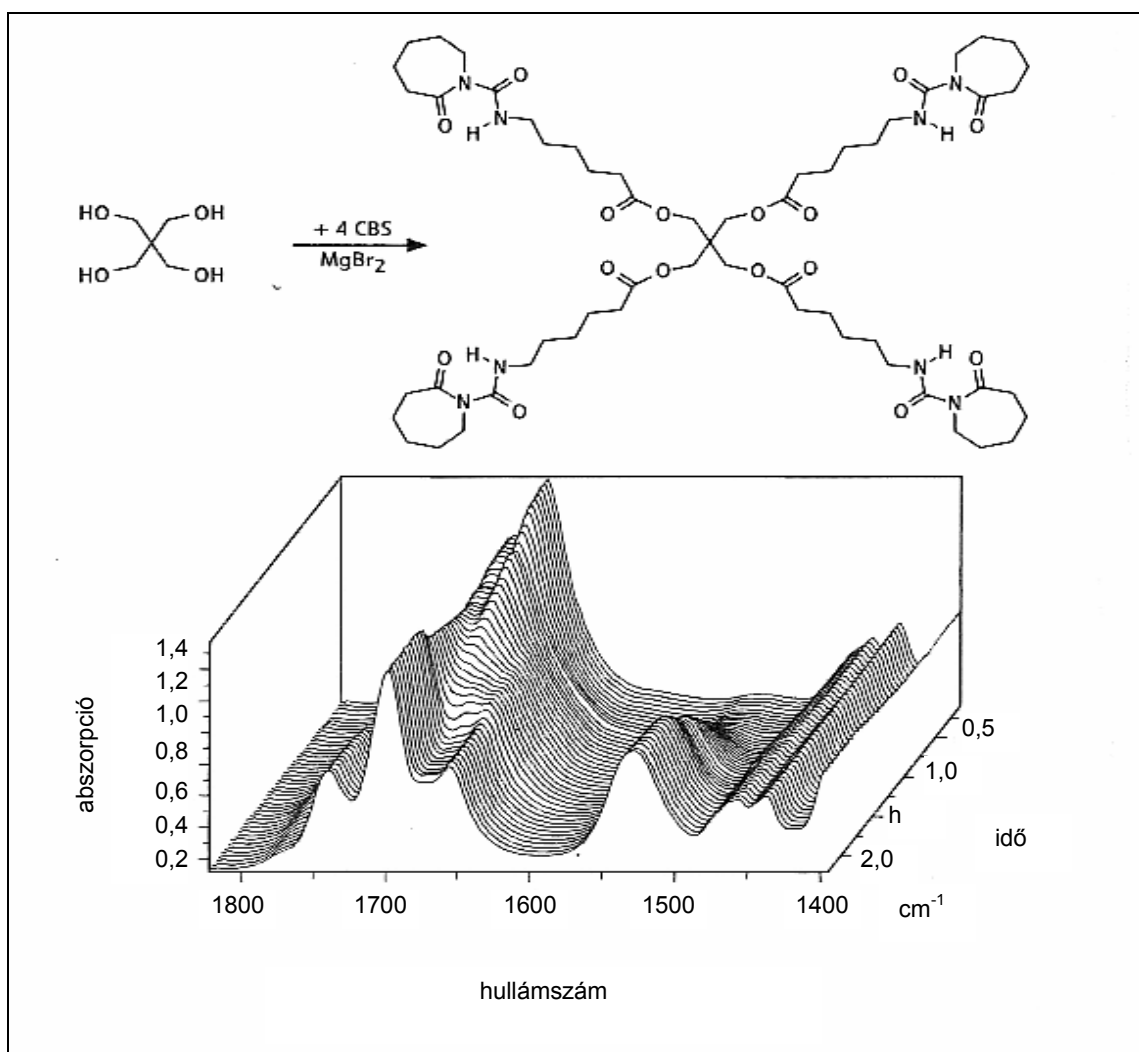


3. ábra A CBC aminokkal való reakciójának nagyfokú szelektivitása lehetővé teszi, hogy akár szilánok (fent), akár poliaminok (lent) esetében csak a primer amincsoport reagáljon, a szekunder amin pedig bent maradjon a blokkolt izocianáttermékben. Ezt bizonyítja a mellékelt NMR spektrum is

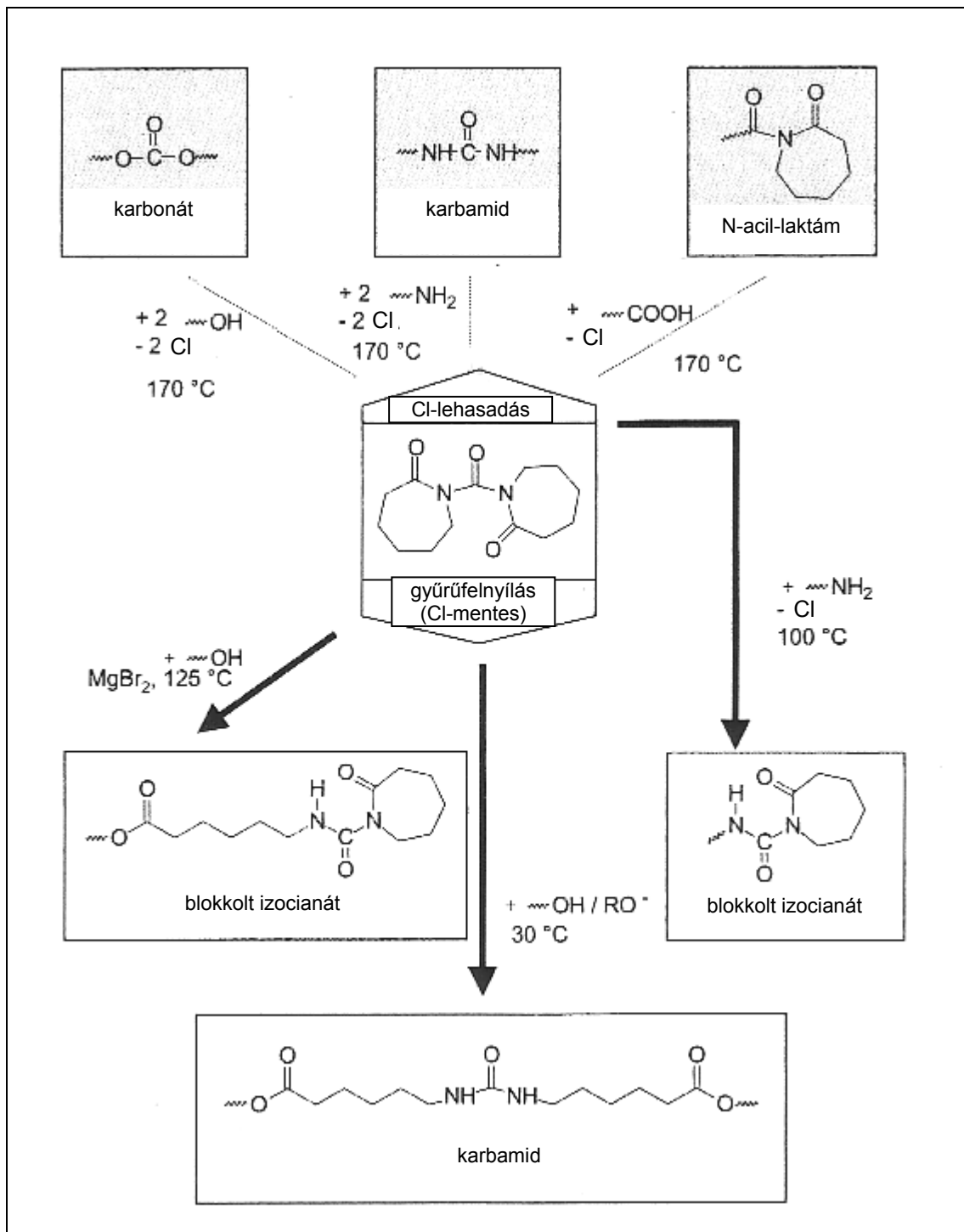
## Új reakcióutak CBC-vel

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 vezetéseivel 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 Hagymányos (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.