

Valerolakton gyűrűnyitási reakciójának tanulmányozása, és a képződött anyagok felhasználása biobázisú poliuretánok előállításához



BOZSÓ Petra^{1,2}, Dr. VÁRNAGY Katalin², CSORBA Benjámín^{1,3}, SZABÓ Petra¹, FARKAS László¹, MIHALKÓ Andrea¹, Dr. BOROS Renáta Zsanett¹



¹BorsodChem Zrt. 3700 Kazincbarcika, Bolyai tér 1. Tel.: +36-48 511 211

²Debreceni Egyetem, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

³Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

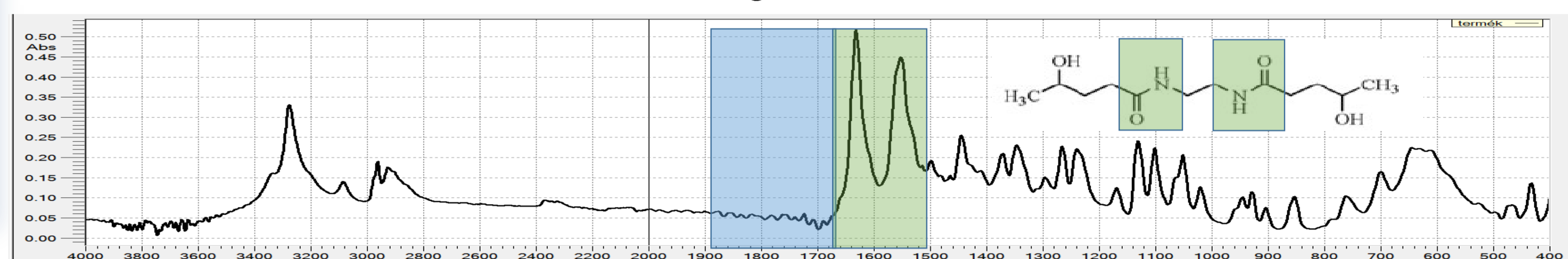
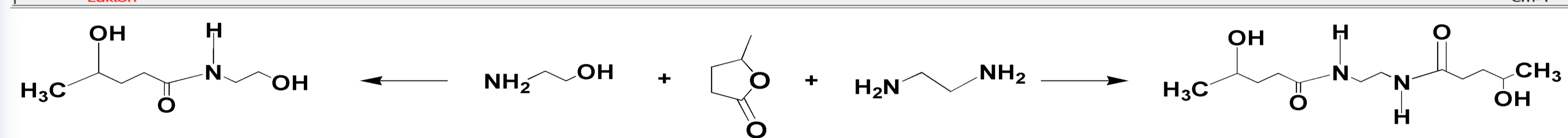
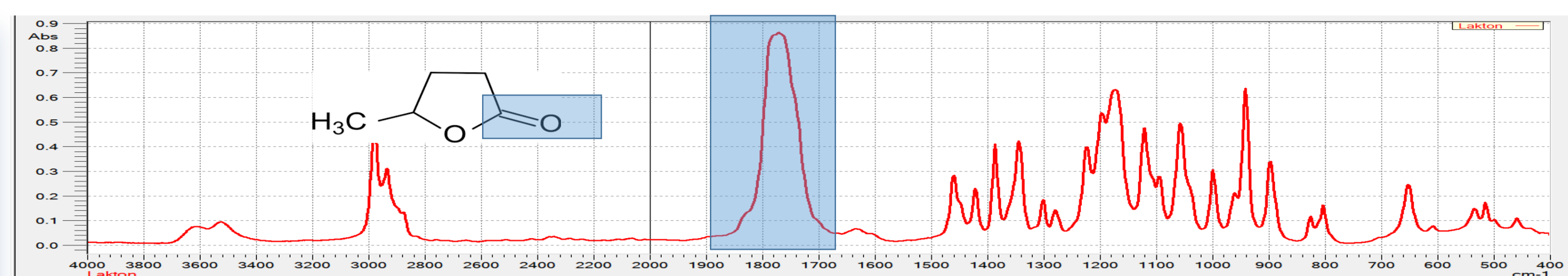
XXVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia



DEBRECENI EGYETEM

BEVEZETÉS

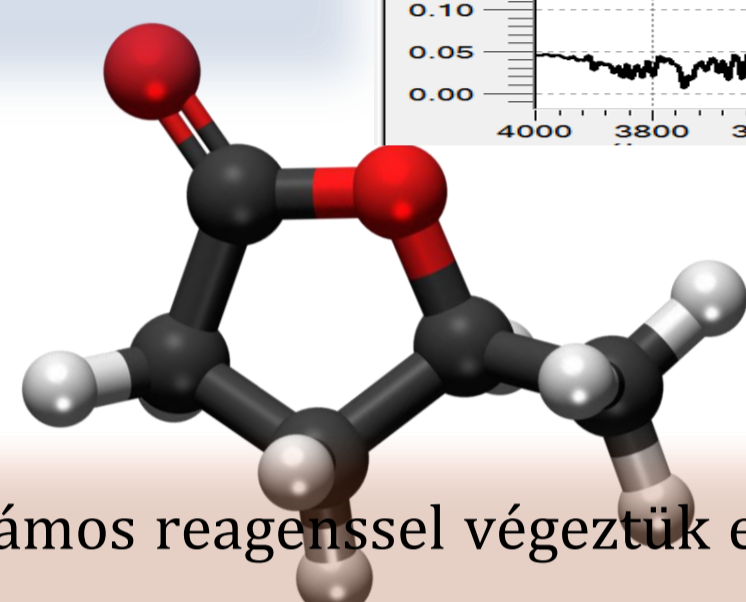
Vegyipari céggént nemcsak a környezettudatos termelés a feladatunk, hanem innovatív fejlesztésekkel és kutatásokkal, új biodegradálható termékek előállítására is törekszünk. A bioalapanyagokból készített poliuretánok terület ígéretesnek bizonyult, ezen belül is a poliészterek gyártása biomonomerekből, így ezen a vonalon indultunk el kutatásaink során. Széleskörű irodalmazás után a gamma-valerolaktonra¹ esett a választásunk, mint potenciális biomonomer. Fő célunk kideríteni, hogy a gamma-valerolakton alkalmas lehet-e alapanyagként a biopoliuretán gyártáshoz. Elsősorban a gyűrűnyitási reakciót jártuk körbe². Megvizsgáltuk a hőmérsékletfüggést, a reaktánsok minőségét és a molarány változtatásának hatását a reakcióra nézve. Az általunk előállított preparátumok diol tartalmának vizsgálatára diizocianáttal való reakciót hajtottunk végre, Kísérleteinket lefutásátFTIR spektroszkópiával követtünk nyomon.



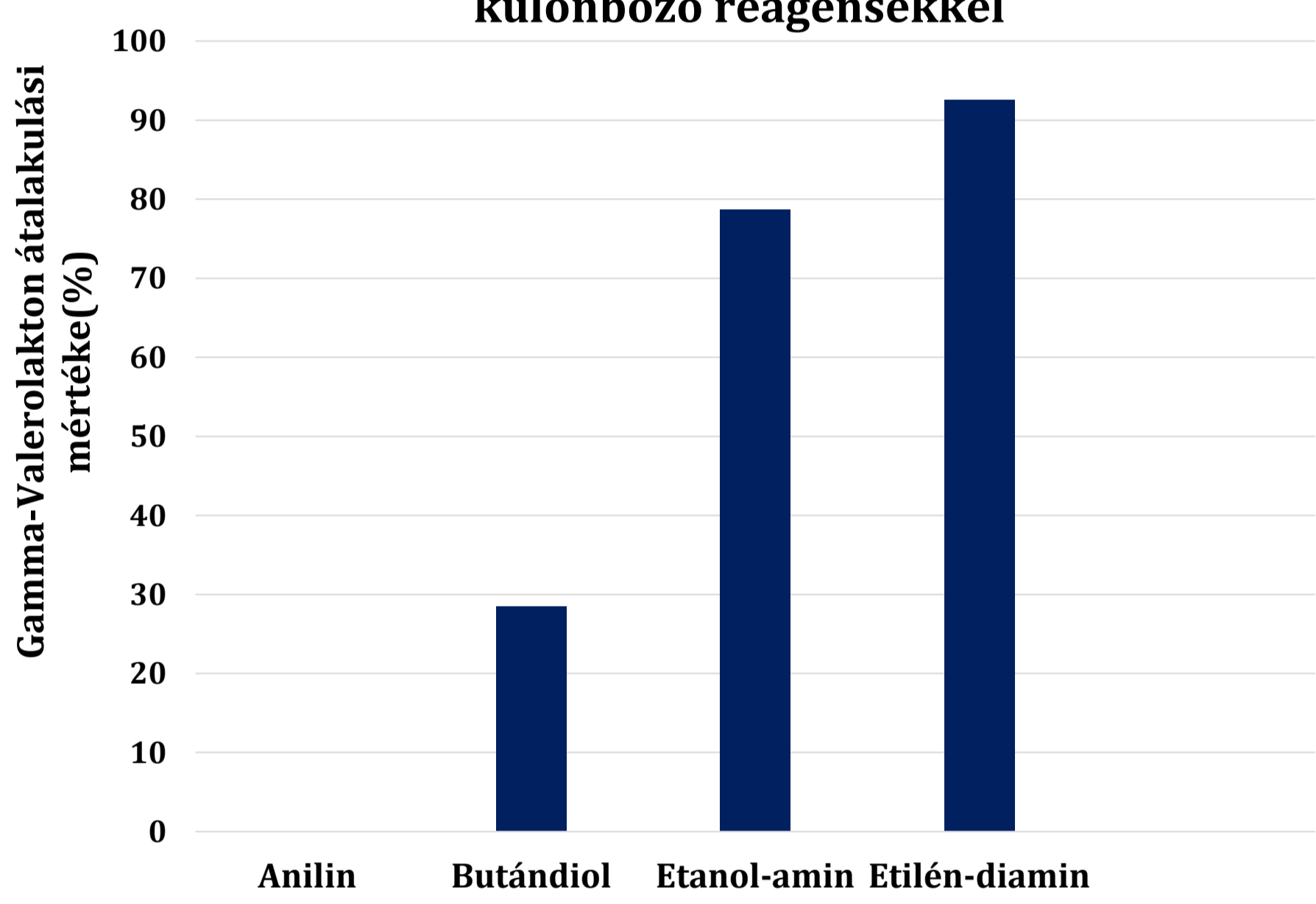
1. ábra: Gamma-valerolakton gyűrűnyitási reakciójának nyomonkövetése infravörös spektroszkópia segítségével

EREDMÉNYEK

KÜLÖNBÖZŐ REAGENSEK HATÁSA



Lakton gyűrűnyitási reakció hatásfoka különböző reagensekkel

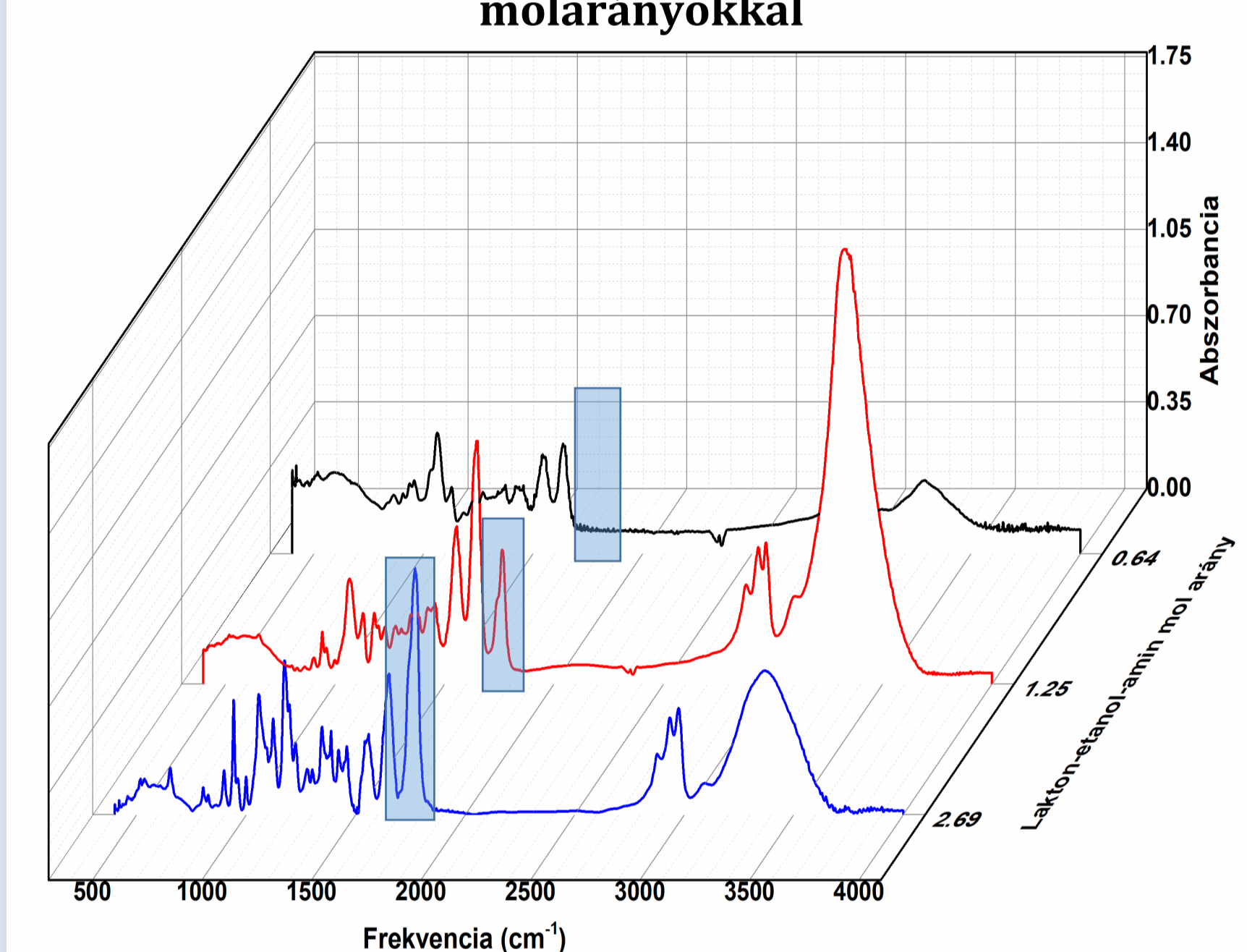


2. ábra: Eltérő reagensek hatásának vizsgálata a gamma-valerolakton gyűrűnyitási reakciókára (25°C, 5h)

A gyűrűnyitási reakciót számos reagenssel végeztük el: aromás aminnel, diollal, monoaminnal és diaminnal. A laktonra jellemző rezgések abszorbanciájának értékének változását (csökkenését) vizsgáltuk az idő függvényében, amelyből a lakton átalakulásának mértékére következtettünk. Az eredményeket ábrázolva jól látszik, hogy anilinnel nem ment végbe a reakció, ellenben az etanol-amin és etilén diamin esetében nagy hatásfokkal (>70%) játszódott le. Butándiollal való történő gyűrűnyitás közel sem volt olyan hatásfokú, mint az etanol-ammal és az etilén-diaminnal. Ennek magyarázata a funkció csoportok eltérő reaktivitása. Az -NH₂ funkció csoport az -OH csoporttól reaktívabb nagyobb nukleofilitásának köszönhetően.

MOLARÁNY VIZSGÁLAT

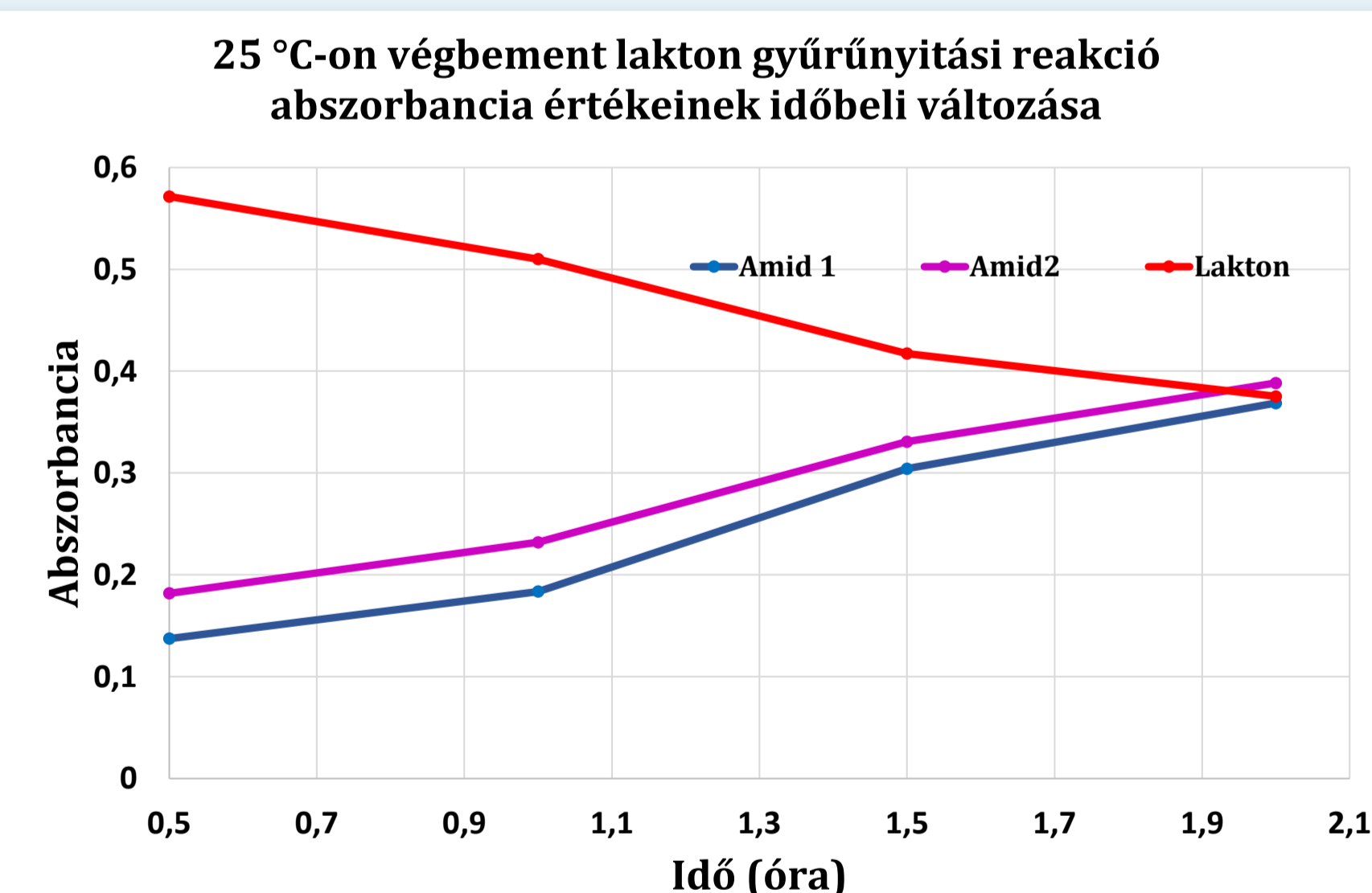
γ-Valerolakton etanol-ammal való reakciója, különböző molarányokkal



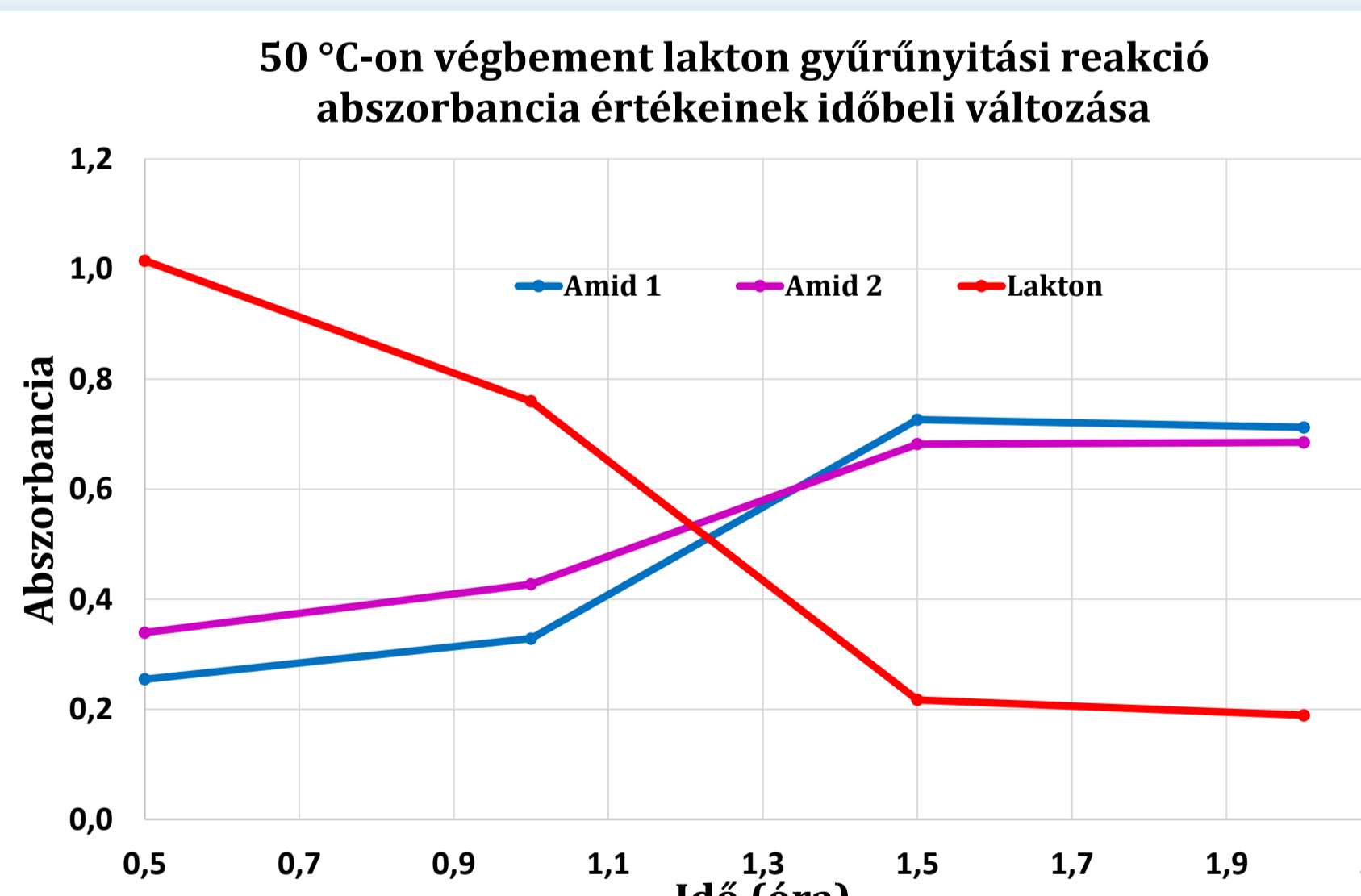
3. ábra: gamma-valerolakton-etanol-amin mol arányának vizsgálata és nyomon követése FTIR technikával

A gamma-valerolakton gyűrűnyitásának optimalizálása szempontjából megvizsgáltuk a reaktánsok mennyiségének hatását a reakcióra. A molarány vizsgálatot etanol-amin és gamma-valerolakton reakcióján keresztül végeztük el. A laktonra jellemző csúcs (1700-1800 cm⁻¹) számottevően csökkent kismértékű laktonfelesleg alkalmazva (1,25:1 és 0,64:1 gamma-valerolakton:amin arány), míg nagy laktonfelesleg esetében a lakton gyűrűnyitása csupán részben történt meg.

HŐMÉRSÉKLET FÜGGÉSE



4. ábra: A gamma-valerolakton-etilén-diamin reakciójának vizsgálata különböző hőmérsékleten (25°C-50°C)



Kísérleti tapasztalataink alapján a gamma-valerolakton gyűrűnyitási reakciója diaminokkal szobahőmérsékleten több óra elteltével válik teljessé. A reakció sebességének növelése érdekében megvizsgáltuk a gyűrűnyitási reakciót magasabb hőmérsékleten. Feltételezéseinket igazolták a kapott eredmények, miszerint magasabb hőmérsékleten gyorsabban végbement a reakció. Gamma-valerolakton átalakulási mértéke 25°C-on másfél óra alatt közel 30 %-os, míg 50°C-on 80%. Ezzel párhuzamosan az amid csúcsok kialakulása is megtörtént utalva a termékképződésre.

KONKLÚZIÓ

Kutatómunkánk során biodegradálható prepolimerek előállítására törekedtünk, melynek első lépése a biobázisú gamma-valerolakton gyűrűnyitási reakciójának vizsgálata volt. Különböző reagensekkel való reakció után az etanol-amin és etilén-diamin bizonyult megfelelő reaktánsnak. A továbbiakban az optimális molarányt vizsgáltuk meg, melyből kiderült, hogy enyhe lakton felesleggel érdemes véghezvinni a gyűrűnyitást. Magasabb hőmérsékleten a reakció gyorsabb, viszont már szobahőmérsékleten is lejátszódik. A gamma-valerolaktonból előállított diol reagál diizocianáttal, így alkalmas lehet biodegradálható prepolimer előállítására.



KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom a Wanhua BorsodChem Zrt. Technológiai Támogatás részlegének, munkatársaimnak és mentoraimnak. Köszönöm Buzellák Barnabásnak szakmai segítségét. Külön köszönet a részleg vezetőinek: Purzsa Tamás Vice President Úrnak és Zhao Nannak Deputy Chief General Engineernek, hogy lehetőséget adtak a kutatásom kivitelezésére.

REFERENCIÁK

- [1] M. Chalid, H. J. Heeres & A. A. Broekhuis (2015) Structure-Mechanical and Thermal Properties Relationship of Novel γ-Valerolactone-Based Polyurethanes, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 54:3, 234-245, DOI: 10.1080/03602559.2014.976909 20 September 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)
- [2] Ring-Opening of γ-Valerolactone with Amino Compounds Mochamad Chalid, Hero J. Heeres, Antonius A. Broekhuis Received 22 September 2010; accepted 8 May 2011 DOI 10.1002/app.34842, Published).