

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗОЦИАНАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ КАРБАМАТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ОБУВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*К.т.н., доц. Бордзиловский В.Я.,
д.т.н., проф. Ковчур С.Г.,
к.х.н., доц. Платонов А.П.*

(ВГТУ)

Органические изоцианаты - высокорекреакционные вещества, являющиеся сырьем для производства широкоприменяющихся в обувной промышленности полуретанов и родственных им соединений, клеев, лаков, красок, покрытий и т.п.

Однако ассортимент и объем производства изоцианатов в настоящее время явно недостаточны для успешного функционирования и развития большинства обувных производств. Достаточно отметить, что мощности по производству много-тоннажных органических изоцианатов для обувной промышленности в Республике Беларусь отсутствуют.

Частично решить проблему обеспечения обувной промышленности изоцианатным сырьем может научно-обоснованная разработка методов получения органических изоцианатов вторичной переработкой полиуретановых отходов обувного производства. Одновременно, работы в этой области будут способствовать созданию замкнутых, ресурсосберегающих технологий в производстве обуви.

В этой связи целью настоящей работы явилось изучение закономерностей образования изоцианатов в процессе термического разложения систем, имеющих в своем составе уретановый фрагмент (алкиларилкарбаматов) и разработка рекомендаций по эффективной переработке полиуретановых отходов обувного производства.

Установлено, что термическое разложение использовавшихся в работе в качестве модельной уретановой системы алкилфенилкарбаматов описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по концентрации исходного соединения. Температурная зависимость эффективной константы скорости изученного процесса подчиняется уравнению Аррениуса, определенными из этой зависимости активационные параметры брутто-процесса разложения вместе с выходом в нем фенилизоцианата (целевой продукт) приведены в табл. 1.

При разложении исследованных алкилфенилкарбаматов, как было установлено в работе, имеет место кинетический компенсационный эффект, математически выражаемый следующим эмпирическим уравнением:

$$\Delta H^* = 10^3(163.7 + 0.44\Delta S^*) \quad (1)$$

Наличие зависимости, выражаемой уравнением (1), свидетельствует о том, что природа алкильного радикала эфирной группы не оказывает существенного влияния на механизм лимитирующей стадии термоллиза исследованных алкилфенилкарбаматов. Это позволяет полагать, что и разложение более сложных в структурном отношении полуретановых отходов обувного производства в целом также будет подчиняться установленным в работе закономерностям.

Таблица. 1. Активационные параметры и выход целевого продукта ($C^0 = 0.03$ моль/л, 613 К, 50 мин) процесса термического разложения алкилфенилкарбаматов $C_nH_{2n}NC(O)OR$ в *o*-дихлорбензоле.

R	E, кДж/моль	Igk ₀	ΔH^\ddagger кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ Дж/мольК	ΔG^\ddagger кДж/моль	Выход фенилизоцианата, %
CH ₃	97.8	5.4	95.3	150.7	140.2	88.0
C ₂ H ₅	110.5	6.8	108.0	124.2	147.5	63.2
C ₃ H ₇	136.7	9.4	134.2	73.8	156.2	61.3
изо-C ₃ H ₇	143.4	10.1	140.9	59.4	158.6	59.3
C ₄ H ₉	102.9	5.9	100.4	140.1	142.2	52.7
изо-C ₄ H ₉	112.9	7.1	110.4	118.5	145.7	48.8
трет.-C ₄ H ₉	116.3	9.4	113.8	72.6	135.5	14.8
C ₅ H ₁₁	109.1	6.6	106.6	127.7	147.7	51.7
изо-C ₅ H ₁₁	115.0	7.3	112.5	113.7	146.4	41.0

Примечание. Значения Igk₀ и E рассчитаны методом наименьших квадратов, средние квадратичные ошибки не более ±0.2 и ±6.5 кДж/моль соответственно; значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации процесса приведены к 298 К.

Об этом же свидетельствует и то, что разложение большинства исследованных алкилфенилкарбаматов удовлетворительно описывается корреляционным уравнением Тафта:

$$\lg k_R / k_{CH_3} = -3.3 \sigma^+ \quad (2)$$

Наличие зависимости (2) позволяет считать, что увеличение индукционной электроннодонорной способности алкильного заместителя эфирной группы в целом способствует процессу термического разложения алкилфенилкарбаматов.

Следует отметить, что данные, приведенные в табл. 1, позволяют без проведения эксперимента рассчитывать величину эффективной константы скорости, а соответственно и скорость процесса термоллиза карбамата при любой необходимой температуре, степень превращения исходного вещества к любому выбранному времени, а с учетом приведенного выхода фенилизоцианата - и выход целевого продукта в исследованном процессе, и могут быть рекомендованы инженерам-технологам для использования на практике при расчете технологических параметров процесса переработки полиуретановых отходов обувного производства с целью получения изоцианатного смрля.

Из данных табл. 1 следует, что наибольший выход фенилизоцианата наблюдается для метил-, а наименьший - для трет.-бутилфенилкарбамата. Отсюда следует, что при термоллизе уретанов с третичным алкильным радикалом в эфирной группе изоцианат практически не будет образовываться в реакционной смеси в заметных количествах, что следует учитывать при переработке полиуретановых отходов обувного производства подобного типа.

Поскольку при разложении метилфенилкарбамата имеет место наибольший выход целевого продукта процесса в сравнимых условиях проведения эксперимента (табл.1), во всех последующих экспериментах в качестве исходных модельных уретановых систем использовались карбаматы, имеющие в эфирной группе метильный радикал.

При изучении влияния природы растворителя (изучено влияние более 20 сольвентов различного типа) на закономерности термоллиза метилфенилкарбамата было установлено, что при проведении процесса в среде таких растворителей как

пиридия, триэтиламин, диметилформамид, т.е. органических оснований с третичным атомом азота, температуру осуществления процесса разложения исходного соединения удается понизить до 433-453 К (на 80-100° по сравнению с температурой разложения субстрата в среде растворителей других классов), получая при этом фенилизоцианат с выходом 90-95 %, т.е. почти количественно, при практически полной конверсии исходного соединения за время, примерно равное 50-60 мин. Полученные результаты позволяют предложить в качестве эффективных растворителей процесса переработки полуретановых отходов обувного производства третичные амины, например, диметилформамид или смеси на его основе.

Количественно влияние природы растворителя на брутто-процесс термоллиза метилфенилкарбамата описывается эмпирическим двухпараметровым уравнением Фоссета-Кригзовского:

$$\lg k = -7.06 + 0.07(E_r + \Delta H), \quad (3)$$

позволяющий технологам по табличным параметрам растворителя E_r и ΔH подобрать среду проведения процесса переработки полуретановых отходов, обеспечивающую требуемую скорость процесса и прогнозируемый, и если необходимо - контролируемый, выход в нем изоцианата.

Следующим этапом настоящей работы было установление закономерностей влияния природы N-заместителя на термическое разложение модельных уретановых соединений.

Установлено, что разложение метиларилкарбаматов в о-дихлорбензоле, так же как и алкилфенилкарбаматов, подчиняется кинетическому уравнению процесса первого порядка по концентрации исходного соединения; активационные параметры исследованного процесса, вместе с выходом соответствующего изоцианата, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Активационные параметры и выход целевого продукта ($C^0 = 0.03$ моль/л, 613 К, 50 мин) процесса термического разложения метиларилкарбаматов $X-C_6H_4NC(O)OCH_3$ в о-дихлорбензоле.

R	E_r кДж/моль	$\lg k_0$	ΔH^\ddagger кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ Дж/мольК	ΔG^\ddagger кДж/моль	Выход фенилизоцианата, %
H	97.8	5.4	95.3	159.7	140.2	88.0
p-CH ₃	108.4	6.3	105.9	132.8	145.5	77.2
p-C ₂ H ₅	105.2	6.0	102.7	138.6	144.0	71.1
m-OCH ₃	95.2	5.1	92.7	155.9	139.2	62.4
p-OCH ₃	112.0	6.6	109.5	127.1	147.4	54.7
p-NH ₂	118.0	7.3	115.5	113.7	149.4	32.7
p-Cl	89.4	4.6	86.9	165.5	136.2	77.3
p-NO ₂	82.1	3.9	79.6	178.9	132.9	82.5

Примечание. Значения $\lg k_0$ и E_r рассчитаны методом наименьших квадратов, средние квадратичные ошибки не более ± 0.2 и ± 5.8 кДж/моль соответственно; значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации процесса приведены к 298 К.

При термическом разложении исследованных метиларилкарбаматов имеет место кинетический компенсационный эффект, математически выражаемый уравнением:

$$\Delta H^\ddagger = 10^3(1812 + 0.57\Delta S^\ddagger) \quad (4)$$

т.е. введение электроноакцепторных и электронодонорных заместителей X в бензольное ядро не оказывает существенного влияния на механизм лимитирующей стадии процесса термического разложения метиларилкарбаматов.

Брутто-процесс термического разложения исследованных метиларилкарбаматов в о-дихлорбензоле описывается корреляционным уравнением Гаммета:

$$\lg k_X/k_H = -0.20 \sigma \quad (5)$$

Относительно небольшое значение реакционной константы уравнения (5) подтверждает вывод о слабости влияния заместителя X бензольного ядра на кинетические параметры термоллиза метилфенилкарбаматов в условиях проведения эксперимента.

Это, так же как и слабое влияние природы заместителя X на выход в исследованном процессе изоцианата (табл. 2), свидетельствует о том, что разложение полиуретановых отходов обувного производства с N-заместителями различной природы будет протекать по установленным в работе закономерностям и наибольший выход изоцианата будет реализовываться при определенных в работе оптимальных условиях термоллиза исследованных алкиларилкарбаматов.

Учитывая полученные в этой работе результаты, можно сделать вывод о том, что при разложении подобных уретанов изоцианат получается практически не будет, что имеет большое значение при получении изоцианатных отвердителей клеев разложением полиуретановых отходов обувного производства.

Реализация новой технологии позволит решить проблему переработки полиуретановых отходов обувного производства в изоцианатсодержащие композиции, которые могут найти широкое применение в качестве составляющих обувных клеев.