

logia vysokomolekulových zúčenín, CSC. v odbore organická chemia (1961), DrSc. V odbore organická technológia (1968), prof. (1982). Do roku 1984 pracoval vo VÚP Nováky-Previdza, v rokoch 1984 – 1998 na FCHTP STU Bratislava, od roku 1998 na Fakulte priemyselnych technológií TnUAD v Púchove. Predmetom záujmu je organická technológia, petrochemia, chemia a technológia makromolekulových látok a katalýza.

Doc. Ing. Iva Štrková, CSC. (1945) – absolventka CHTF STU v Bratislave (1968), vedecku hodnosť CSC. (1978) získala v odbore Organická chemia, Hodnosť docenta (1989) získala v odbore Celulóza, papier a textil. Od r. 1997 pôsobí ako vedúca katedry textilu a odevníctva Fakulty priemyselnych technológií TnUAD v Púchove. Vo vedecko-výskumnej práci sa venuje mo-difikácii polysacharidov.

Mgr. Jarmila Cingelová, PhD. (1969) – promovala na PF UK v Bratislave (1992), PhD. Na FF UK v Bratislave (1996) v odbore bioanalytická chemia. Od roku 1998 je odborným asistentom na Fakulte priemyselnych technológií TnUAD v Púchove. Predmetom záujmu je analytická chemia, stanovovanie chove.

Ing. Milana Oľšovský (1979) – absolvent Fakulty priemyselnych technológií v Púchove (2003) v odbore Chemia a technológií výroby gumy. Od roku 2003 pokračuje ako interný doktorand na Fakulte priemyselnych technológií TnUAD v Púchove v odbore Technológia makromolekulových látok. Predmetom jeho výskumu sú hlavne modifikácie gumárenských zmesí a nové komponenty vulkanizačných systémov kaučukov.

Ing. Michal Štubňa (1961) – absolvent Chemickotechno-logickej fakulty STU v Bratislave (1984), predmetom jeho vý-skumu je technológia a riadenie výroby gumárnskych výrobkov, s akcentom na pneumatiky a nové vulkanizačné systémy.

3D ANALÝZA VSTRÍKOVANÍ DÍLCU VYZTUŽENÝCH VLÁKNY

Úvod

Jak již bylo zmíněno, v poslední době se vlákný vztužený kompozit pro své vlastnosti stávají v automobilovém průmyslu velmi populární. Víme, že tváření vlákný vztuženého termoplastu je komplikované. Tyto materiály totiž nejsou izotropní a jejich vlastnosti závisí na uspořádání vláken a jejich orientaci. Kompozit je pevnější ve směru orientace vláken a slabší ve směru příčném. Rovněž objemové smrštění je větší ve směru kolmé než ve směru orientace vláken. Tudíž vstríkaný výlisek z kompozitu může mít velké vnitřní pnutí a může se deformovat v místech, kde by tyto jevy nebyly očekávány při zpracování nepřehřátého polyimernu. Tvar uspořádání vláken v dílci je dán již během toku taveniny do dutiny formy. Proto pro efektivní předpovědi je nutné vzít v úvahu i procesní podmínky procesu. Je-li vlákná mřížka orientována v jakémkoliv směru v prostoru, je distribuce vláken předpovídaná na základě výsledků analýzy ve 3D.

Teorie

Analýza 3D orientace vláken ve vstríkaném dílci je založena na matematických modelech, které jsou uvedeny níže. Je-li kompozit se v tomto případě jedná o časově závislý neizotermální tok polyimerní taveniny s volným povrchem, popisujeme jej známými bilančními rovnicemi,

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) - \rho \mathbf{g} = \sigma \quad (2)$$

$$\sigma = -p \mathbf{I} + \eta (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) \quad (3)$$

$$\rho \mathbf{C}^p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\mathbf{k} \nabla T) + \Phi \quad (4)$$

Police orientace vláken v každém bodě je popisována vektorem orientace A_i ,

$$A_i = \int (d^i d^j) \phi(d) dp \quad (5)$$

kde p vyjadřuje směr a ϕ je pravděpodobnostní hustota. Pro analýzu změny orientace je užita rovnice pro tenzor orientace navržena Advaním a Tuckerem,

$$\frac{\partial A_{ij}}{\partial t} + n_k \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_k} = A_{ik} \Omega_{kj} - \Omega_{ki} A_{kj} + \lambda (A_{ik} E_{kj} + E_{ki} A_{kj} - 2A_{ijk} E_{ij}) + 2C_{ij} \gamma (\delta_{ij} - 3A_{ij}) \quad (6)$$

kde C_{ij} je koeficient interakce, jehož hodnota se pohybuje v intervalu od 10^{-3} do 10^{-2} . Výsledkem orientace vláken v kompozitu je anizotropie makroskopických fyzikálních vlastností materiálu. K popsání elastického anizotropního materiálu je nutno znát 21 konstant, viz matice tuhosti anizotropního materiálu, rovnice č. 7. Pro výpočet warpage (končné deformace) anizotropního materiálu jsou elementum přifazovány průměrně

podnohy materiálových vlastností.

Je-li kompozit orientace vláken při plnění bere prostorově můžeme pro 3D analýzu warpage (deformace po vyjmutí z formy) dílce z anizotropního materiálu použít nejobecnější formulaci tak, že zahrneme do výpočtu distribuční orientace vláken v prostoru u kompozitu, který je vztužen vlákný v jednom směru.

Matice tuhosti pro anizotropní materiál:

Závěr

Preukázali sme, že katalyzovanou i autokatalyzovanou alko-holizou DPU alkanolmi C₁-C₉ vznikajú alkyli-N-fenylikarbamáty za uvoľnenia anilínu. Alkyli-N-fenylikarbamáty môžu byť prekurzo-rom fenylizokyanátu i MDI. Podobne s diolmi až triolmi, možno očakávať glykolyzu oligourethanov až PUR. Najmä, ak namiesto diarylimočoviny by sa glykolyzovala diaryldimočovina. Experimentálnym preskúmaním sme potvrdili, že glykolyzou PUR možno získať až kvapalnú, najmenej bifunkčnú oligoure-tá-ny, či vyššiemolekulové dioly až trioly. Tieto môžu zaspo- sťasťi substituovať pomerne drhú polyester-, resp. polyéterdioly až trioly vo výrobe najmä tvrdých i mäkkých PUR materiálov. Tým sa vytvárajú možnosti na využitie ťažko zhodnotiteľného a do- konca z ekologického hľadiska náročne likvidovateľného PUR odpadu. Otvára sa tak cesta pre technický riešiteľnú recykla-ciu a najmä regeneráciu aspoň časti východiskových surovín PUR materiálov a široké využitie jej produktov.

Literatúra

- V. MACHO, J. HUDEC: CS 162 837 (1976) prioritá z 24.04.1974; Chem. Abstr. 85, 42876 n (1976).
 - V. MACHO, J. HUDEC, M. POLIEVKA, M. FLADELFOVÁ: Chem. prmysl, 25, 140 (1975).
 - V. MACHO: CS 183 043 (1980); Chem. Abstr. 94, 174 288 (1981).
 - J. S. OH, S. M. LEE, J. K. TEO, CH. W. LEE, J. S. LEE: Eng. Chem. Res. 30, 1456 (1991).
 - S. M. LEE, N. S. CHO, K. D. KIM, J. S. OH, CH. W. LEE, J. S. LEE: J. Mol. Catal. 73, 43 (1992); 75, 11 (1992).
 - CH. W. LEE, J. S. LEE, S. M. LEE, K. D. KIM, N. S. CHO, J. S. OH: J. Mol. Catal. 81, 17 (1993).
 - V. MACHO, L. VOJČEK, M. SCHMIDTOVÁ, J. TERLANDOVÁ, A. KASZONYI: CZ 279469 (1995); SK 280359 (1999).
 - V. MACHO, M. KRÁLIK, F. HALMO: J. Mol. Catal. A: Chem. 109, 119 (1996).
 - F. MÉRGER, FOWAL [BASF AG]: DE 3325 185 (1985).
 - S. H. FUKUOKA, T. AOKI [Asahi Chem.]: Jap. pat. prih. 60-231640 (1985) a 60-237058 (1985).
 - S. H. FUKUOKA, T. WATANABE [Asahi Chem.]: US 4 587056 (1986).
 - V. MACHO, V. JAKUŠ, J. PUPÁKOVÁ, A. KASZONYI: SK 280 (1999).
 - V. MACHO, D. CHROMÝ, I. SROKOVÁ: Potential Elastomers Based on Phosgene-free Diisocyanates up to Isocyanate-free Oligourethanes and Polyurethanes. Slovak Rubber Con-ference 2000, Proceedings, pp. 29-30+CD Rom. Púchov, May 23-24, 2000.
 - T. MÜNZMAY, W. MECKEL, U. LIMAN, H. NEFTZGER, W. RASSHO-FFER, K. H. DÖRNER, A. RUCKER: DE 4324156 A₁ (1994).
 - E. N. POGORELOVA, R. M. JAKUŠEV, A. V. KONJURIN: Plast. massy 1998, No. 8, 21.
 - M. BEHŮN: Diplomová práca. Chemickotechnologická fa- kulta STU Bratislava (1998).
 - T. N. BAKIROVA, G. S. JUSAPOVA, I. G. DEMČENKO, N. A. ZENI-TOVA, N. A. ROZENTÁL: Kaučuk i rezina (1998), No. 3, 46.
 - J. S. KLJAVČIN, E. J. DENISJUK, E. N. ŠENDRIK, V. A. VAL-ČIFER: Kaučuk a rezina (1999), No. 4, 35.
 - Z. ZAMARSKÝ: Plasty a kaučuk, 34 (2), 58 (1997).
 - M. KACPERSKI, T. SPYCHAJ: Polym. Adv. Technol. 10, 620 (1999).
 - W. ENDERS, M. D. LECHNER, R. STEINBERGER: Angew. Makromol. Chemie, 25, 87 (1998).
 - M. D. LECHNER, R. STEINBERGER: Makromol. Mater. Eng., 288, 525 (2003).
- O autoroch**
Prof. Ing. Vendelín Macho, DrSc (1931) – promovoval na FCHPT STU Bratislava (1956) v špecializácii Chémia a techno-

Z uvedeneho je zrejmé, že dochádza tak ku glykolyze hlavne na miestach esterových skupín. V prípade polyestropolyuretanových PUR budú tieto pravdepodobne ľahšie glykozovateľné než polyéterpolyuretanové, lebo na glykolyzu sú k dispozícii len karbamátové skupiny. Bude však potrebné dbať aj na ich pomerne nižšiu termickú stabilitu [21, 22], ohraničujú teplootu 235 °C. Bolo preto zaujímavé, okrem už prezentova- ného PUR elastoméru (A), pripraviť ďalšie 2 PUR elastoméry s náhradou časti oligobutandiéniolu prvou frakciou z glyko- lizy. Elastoméry PUR, ktorých zloženie je v tabuľke 3 a z nich pripravovaných príslušných PUR fólií o hrúbke 2 mm, sa využili na porovnanie ich fyzikálno-mechanických vlastností (tab. IV).

Tab. III: Zloženie PUR elastomérov

Elastoméř	Obsah zložiek [moly]		
	oligobutandiéniol	1,4-butandiol	TDI z termoglykolyzy
A	1	1	2,1
B	0,5	1	2,1
C	0,7	1	2,1

Tab. IV - Fyzikálno-mechanické parametre PUR elastomérov s použitím produktú termoglykolyzy PUR

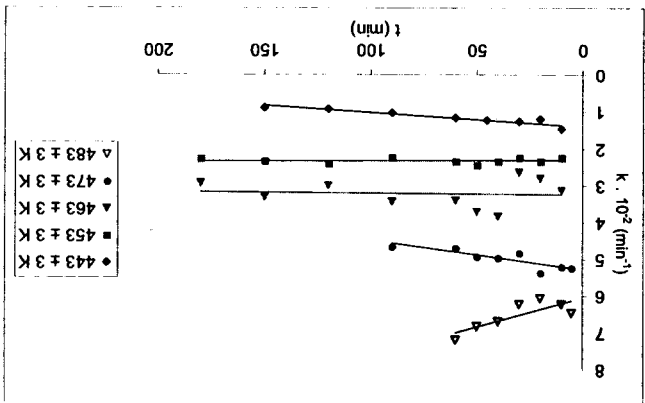
PUR vzorka		A	B	C
Parametre				
Pevnosť v tahu [MPa]		6	9,5	6,5
Napätie pri predĺžení 100 % [MPa]		1,3	3,5	2,6
Relatívne predĺženie [%]		1365	382	374
Zvyšková trvalá deformácia [%]		50	6	0
Tvrdosť, [Shore]		65	76	70,5

Z výsledkov v tab. 3 vidno, že pri pridani produktú termo- glykolyzy uvedeneho PUR, resp. náhradou ním časti oligobu- tadiéniolov sa pevnosť parametre prakticky nemenia, do- konca sa o poznanie zlepšujú. Ale vedie k zníženiu hybnosti, či pružnosti fragmentov, následkom čoho rastie relatívne moduli pružnosti a zmenšuje sa deformácia. S tým sa zrejme zvyšuje aj pevnosť a rastom koncentrácie tuhých blokov a stupen mi- krofázového rozdelenia.

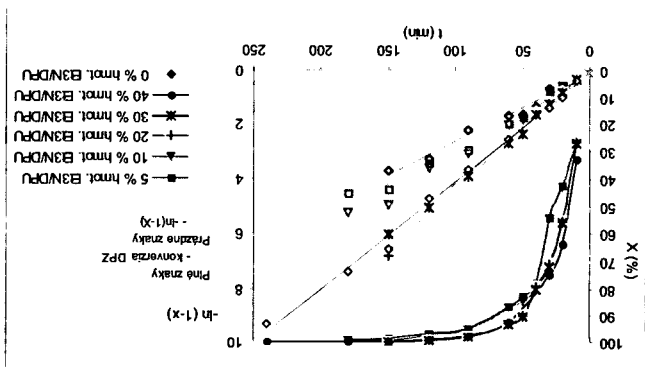
Ukazuje sa avšak, ako vyplýva z termoglykolyzy modelového PUR, že sa zvyšuje reálna možnosť nahradit aspoň časť východ-iskových surovín, najmä polyéterdiolov až triolov a polyéster- diolov až polyolov, produktami glykolyzy inak už nevyužitelných PUR odpadov.

O čoraz väčšom zájme o túto problematiku svedčia aj práce, zaoberajúce sa prípravou adhezív z produktov hlavne katalyzovanej (s PbO, ZnO) glykolyzy i amonolizy PUR odpa- dov [17,18], dokonca niekoľko spôsobov recykliácie tvrdých pevných PUR materiálov viacerých nemeckých firiem, zväšť ty Bayer [19]. V tomto smere inšpirujúca je aj podla Kacperského [20] recykliácia PUR s PETP s využitím polypreesterifikácie a alko-holizy, navyše, katalyzovanej trietanolimnom.

Kým v prípade alko-holizy DPU aj bez osobitných prisd, len čo začne alko-holizy, táto je fakticky katalyzovaná tvorbou sa anilínom, čiže, pokrčuje ako autokatalyzovaná alko-holizy. V prípade alko-holizy PUR, zrejme bude vhodné aplikovat katalyzátory, hlavne rozpustné v reakčnom prostredí, lebo tam už tvorba bz nemusí byť tak jednoznačná. Avšak treba prihliadať pri výbere katalyzátora, ktorým okrem bz a polyestertifikáčnych esterifikáčnych a preestertifikáčnych, či polyestertifikáčnych katalyzátorov (ako organické soli Zn, Ti, Ge, Sn a i.) treba vy-berať také, ktoré môžu zostať v produkte amonolizy, alko-holizy, či glykolyzy ako dialkanolamíny, trialkanolamíny a iné. Tož treba mať na zreteľ aj ich možný negatívny vplyv na prípravu PUR, polyadícíou diolov až polyolov, produktov glykolyzy alebo amonolizy s dizokyanátmi na PUR.



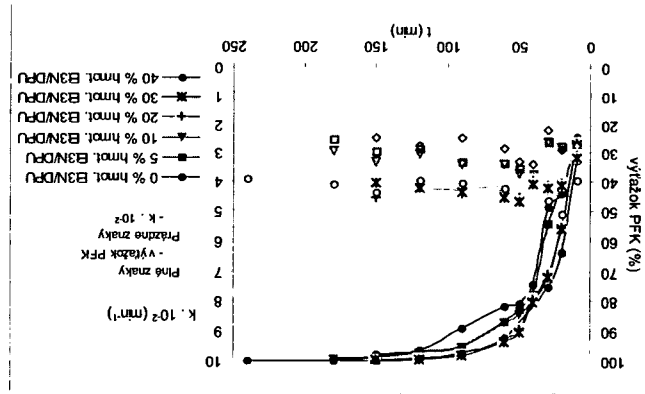
Obr. 2 - Vliv teploty na rychlostní konstantu k (min^{-1}) (X) katalyzované alkoholizací DPU pentanolu



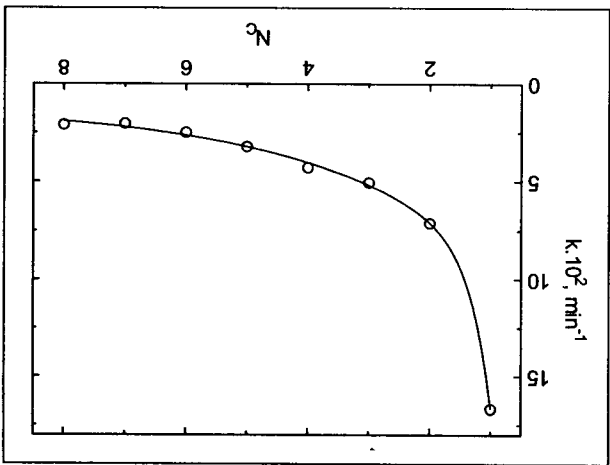
Obr. 3 - Závislost vlivu množství triethylaminu jako katalyzátora alkoholizací DPU pentanolu na konverzi DPU (X) a hodnotu $-\ln(1-x)$ od času (t) při $463 \pm 3 \text{ K}$

Vliv teploty na konverzi katalyzované alkoholizací a tým průměrné podílu rovnice (5) a) na selektivitu tvorby jako pentyl-N-fenylkarbamátu, tak a) anilinu, sa tiež potvrdzuje. Avšak, napriek pomerne vysokým koncentraciám triethylaminu, v prostredí alkoholizácie, jeho vplyv je síce nesporný, ale pomerne nevyrazný. Predpokladáme, že to súvisí fakticky so vznikom anilínu pri alkoholizácii DPU podľa rovnice (5), ktorý ako baza katalyzuje alkoholizáciu. Alkoholizácia DPU je tak v skutočnosti aspoň sčasti autokatalyzovaná.

Obr. 4 - Závislost výtazku pentyl-N-fenylkarbamátu alkoholizáciou difenylmčoviny (DPU) pentanolom a rychlostnej konstanty (k) kinetickej rovnice od množstva triethylaminu ako katalyzátora pro teplotě 463 ± 3 K



Obr. 5 - Vliv počtu uhlíkov (N_C) v n-alkanole na rychlostní konstantu kinetické rovnice katalyzované alkoholizací DPU při stálej teplotě ($463 \pm 3 \text{ K}$; násada: $0,5 \text{ g DPU}$, $10 \text{ \% hmot. Et}_3\text{N/DPU}$, $47 \text{ mmol n-alkanolu}$)



Poznamenávame, že výtazky ako alkyl-N-fenylkarbamátov, tak aj anilínu na teóriu sú vysoké, prakticky totožné, dosahujúce vyše 98 %. V prípade alkoholizácie DPU metanolom, podmienok uvedených v legende obr. 3, výtazok vyše 98 % metyl-N-fenylkarbamátu a anilínu sa dosahuje už za 30 min., etyl-N-fenylkarbamátu počas 60 min., propyl-N-fenylkarbamátu počas 90 min., butyl-N-fenylkarbamátu počas 120 min., hexyl-N-fenylkarbamátu počas 160 min., n-heptyl-N-fenylkarbamátu ako aj n-oktyl-N-fenylkarbamátu a anilínu počas 180 min.

Dostihnuté výsledky nás inšpirovali hľadať spôsoby alkoholizácie, či glykolyzujú a analogických reakcií, ako amonolyzujú, hydrolyzujú a solvolizujú PUR. Tak PUR získať z oligobutadiénu, rojizy a solvolizujú PUR. Tak PUR získať z oligobutadiénu, 1,4-butadiénu a 2,4-TDI sme v diskontinuálnych pokusoch pri teplotě (180 ± 4) °C v inertnej atmosfére podrobili termolyzácii. Produkt lyz polyetylén glykólom 400, počas reakčnej doby 4 h. Produkt deštruktívne tvoril kvapalný, pomerne homogénny masu, ktorá na sledovaní za inak normálnych podmienok sa rozvíjala na dve frakcie. Hlavná, tvoriaca 90,5 %, mala výrazne toxické vlastnosti, obsahovala 4,85 % hmot. % OH skupín. Vedľajšia frakcia (9,5 % hmot.) sa javila nenevotonovskou kvapalinou, s viskozitou blízko viskozite polyetylén glykolu 400 (111,4 a 98,6 mPa.s), s obsahom $[\text{OH}] = 7,6 \text{ \% hmot.}$ Hlavná frakcia podľa IC spektrálnej analýzy (v podobe fólii z roztoku v benzéne na kryštáloch KBr) mala pásy OH a NH_2 skupín s maximom okolo 3460 cm^{-1} , diénovej skupiny (1675, 1655 cm^{-1}), intenzívny pás deformáčnych vlnení aminoskupiny zvlášť pás CO skupiny (1732 cm^{-1}), aromatického jadra (1490 a 1605 cm^{-1}), intenzívny pás deformáčnych vlnení aminoskupiny (1545 cm^{-1}) a C-O skupiny (1115 cm^{-1}), ako aj charakteristický pás oligobutadiénu (978, 920 cm^{-1}). Vo vedľajšej frakcii IC spektrum ukázalo intenzívne pásy OH skupín, s maximom frekvencie okolo 3440 cm^{-1} , C-O skupiny (1120 cm^{-1}), rad pásov oligobutadiénu (1305, 1260, 1045, 895 a 850 cm^{-1}). Slabé deformované pásy diénových máčeh vlnení uretánovej skupiny (1563 a 1545 cm^{-1}), z toho vyplýva, že prvá frakcia obsahovala makromolekuly oligobutadiénu s uretánovými, aromatickými a OH-skupinami. Vedľajšia frakcia obsahovala zvyšky polyesterového reťazca s koncovými OH-skupinami.

Experimentálna časť

Chemikálie

N,N'-Difenylmočovina (z dovozu) čistoty 99,3 % hmot. Alkalanoly C₁₀-p.a. alebo chemický čistý, dosušovaný pod obsah vody 0,01 %. Anilín, predstilitovaný, sušený s obsahom vody pod 0,05 % hmot. Standardy, prísušné karbamáty boli pripravené reakciou fenylizokyanátu a odpovedajúceho n-alkanolu [16], trikrát prekrýštalizovaného z n-hexánu. Oligobutandiol čistoty 99,5 % hmot. 2,4-toluéndiizokyanát s prímесou 8 % hmot. priemerom 0,25 mm, s obsahom 5 % fenylmetylpolysiloxánu. od firmy J & W Scientific, typ DB-5, dĺžka 30 m, s vnútorným priemerom 0,25 mm, s obsahom 5 % fenylmetylpolysiloxánu.

Pracovné postupy

Alkoholyza DPV a analýza produktov

Pokusy alkoholizy DPV sme uskutočňovali podobne ako [16] pomocou oceľových kviet a objeme 10 cm³, temperovaných v kúpeli silikónového oleja. Dali sme o tenosť kviet. Kvety 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 zväzil a analyzoval GC s plameňomizáčnou detekciou.

Produkt alkoholizy DPV na alkyl-N-fenylkarbamáty a anilín (podľa rovnice 6) sme stanovovali chromatografiou kvapalina-plyn (GC) pomocou aparátu VARIAN 330, s kapilárnou kolónou od firmy J & W Scientific, typ DB-5, dĺžka 30 m, s vnútorným priemerom 0,25 mm, s obsahom 5 % fenylmetylpolysiloxánu.

Podmienky a výsledky GC analýzy produktov alkoholizy DPV alkanolmi na alkyl-N-fenylkarbamáty a anilín

Počet uhlíkov v alkanole a v alkyl-N-fenylkarbamáte	Teplota nástreku vzorky [°C]	Teplotný režim analýzy		Látka a elučný čas [min]	Teplota detektora [°C]		
		Teplotný režim chromatografickej kolóny					
		t ₁ [°C]	t ₂ [°C]				
1	190	70	10	120	160	300	metanol (1,6), anilín (5,9), metyl-N-fenylkarbamát (10,9)
2	190	70	10	120	160	300	etanol (1,75), anilín (5,9), etyl-N-fenylkarbamát (12,7)
3	200	70	10	120	160	300	propanol (1,95), anilín (5,9), propyl-N-fenylkarbamát (14,1)
4	220	70	10	120	190	300	butanol (1,95), anilín (5,9), butyl-N-fenylkarbamát (11,5)
5	220	70	10	200	-	300	pentanol (2,38), anilín (4,95)
6	220	70	10	200	-	300	hexanol (4,52), anilín (5,9), hexyl-N-fenylkarbamát (18,6)
7	220	70	5	120	-	300	heptanol (6,48), anilín (6,75), heptyl-N-fenylkarbamát (24,1)
8	220	70	10	200	-	300	oktanol (6,4), anilín (4,9), alkyl-N-fenylkarbamát (27,2)

Podmienky analýzy, hlavne teplotný režim kolóny, bolo potrebné prispôbiť v závislosti od použitého alkoholu, aby sa čas analýzy pohyboval v hraniciach 10 až 30 min. a nedochádzalo pritom k prekrytiu časov elúcie alkanolov a alkyl-N-

fenylmetylkarbamátov s anilínom. Avšak vzhľadom na to, že neskonzertovanú DPV nebolo možné stanoviť GC, jej konverziu sme dopočítali zo získanej analýzy alkyl-N-fenylmetylkarbamátov, alkanolu a anilínu – sporadicky sme získané hodnoty overovali pomocou HPLC vo Výskumnom ústave pre petrochemiu, a.s., Prievidza. Preukázala sa dobrá zhoda výsledkov. Vzhľadom na aplikáciu veľkých nadbytkov alkanolov na alkoholizy DPV alkanolmi (molvý pomer alkanol/DPV = 2,0), nebolo potrebné vzorky ďalej upravovať pridávaním rozpúšťadla a bolo ich možné analyzovať priamo. Elučné časy produktov alkoholizy a teplotný režim chromatografie kvapalina-plyn, v závislosti od použitého alkanolu na alkoholizy DPV na alkyl-N-fenylmetylkarbamáty a anilín sú v tabuľke 1.

Alkoholyza a glykolyza PUR

Väčšia vzorka PUR sa pripravila z oligobutandiolu (mol. hmot. = 2 000 g.mol⁻¹), 1,4-butandiolu a 2,4-toluéndiizokyanátu, pri pomere [NCO]/[OH] = 1,05. Ako glykolyzátčne, či deštruktívne činidlo sa aplikoval polyetylén glykol 400.

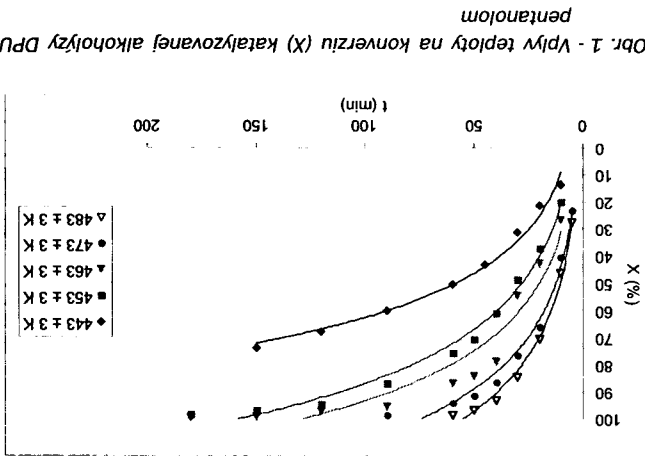
Produkty sa analyzovali GC, HPLC, stanovením OH čísla a stanovením molovej hmotnosti kryoskopicky.

Pokusy glykolyzy sa uskutočňovali v atmosfére žiarovkového dusíka v uzavretom autoklave, opatrenom kotvom miešadlom (300 ot./min.). Autoklav bol umiestnený v temperovanom kúpeli silikónového oleja, vyhrátom na požadovanú teplotu. Do neho sa po vyhráť na potrebnú teplotu za neustáleho miešania pridával po častiach rozdrobený PUR, pričom ďalšia časť PUR sa pridala, až keď predchádzajúca sa v prostredí alkoholizy, či glykolyzy „rozpustila“. Niektoré ďalšie postupy uvádzame v súvislosti s výsledkami experimentov.

Výsledky a diskusia

Sledovaním kinetiky alkoholizy DPV pentanolom (0,5 g DPV, 4,153 g pentanolu, 0,05 g Et₃N) sme s výsledkami [16] preukázali, že priebeh alkoholizy vyhovuje kinetickej rovnici prvého poriadku. Závislosť log k [min⁻¹] od prevratnej hodnoty absolútnej teploty T v rozsahu 443 až 483 K je lineárna.

Na obr. 1 znázorňujeme výsledky vplyvu teploty katalyzovanej alkoholizy (10 % hmot. Et₃N/DPV) pentanolom na konverziu a na obr. 2 na rýchlostnú konštantu k [min⁻¹] kinetickej rovnice.



Obr. 1 - Vplyv teploty na konverziu (X) katalyzovanej alkoholizy DPV pentanolom

Na obr. 3 je závislosť vplyvu množstva trietylamínu ako katalyzátora alkoholizy DPV pentanolom jednak na konverziu DPV a hodnotu -ln(1-x) od času (t) pri 463 ± 3 K. Na obr. 4 je zasa závislosť výtazku pentyl-N-fenylkarbamátu (PFK) alko- holizou N,N'-difenylmočoviny (DPV) a rýchlostnej konštanty kinetickej rovnice k [min⁻¹] od množstva trietylamínu (Et₃) pri teplote 463 ± 3 K.

