

О. Ю. Емелина, Р. С. Давлетбаев, И. М. Давлетбаева,
Э. Р. Галимов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ

Ключевые слова: аминоэфиры борной кислоты, 2,4-толуилендиизоцианат, гликоли, ИК-спектроскопия, титриметрический метод.

На основе полиоксиэтиленгликоля, глицерина, ди- и триэтиленгликоля получены аминоэфиры борной кислоты. С использованием титриметрического метода анализа и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие аминоэфиров борной кислоты с 2,4-толуилендиизоцианатом. Установлено, что аминоэфиры борной кислоты, полученные на основе полиоксиэтиленгликоля, могут быть использованы для синтеза полиуретанов.

Key words: amino ether of boric acid, 2,4-toluene diisocyanate, glycols, infrared spectroscopy, titrimetric method.

Amino ethers of boric acid based on the polyethylene glycol, glycerine, di- and triethylene glycol were received. Using the titration analysis and infrared spectroscopy the interaction of amino ethers of boric acid with 2,4-toluene diisocyanate was studied. It was established that amino ethers of boric acid based on the polyethylene glycol can be used for polyurethane synthesis.

Введение

В работах [1-5] были исследованы гидролитически устойчивые разветвленные аминоэфиры борной кислоты, полученные на основе триэтанолamina, борной кислоты, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и глицерина. Было показано, что АЭБК, синтезированные с участием диэтиленгликоля (ДЭГ) формируют межмолекулярные комплексы, размеры которых достигают 80 нм. АЭБК, полученные с использованием ТЭГ, проявляют способность к внутримолекулярному комплексообразованию [3]. В результате межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий часть концевых гидроксильных групп участвует в формировании боратов-анионов [6]. Наличие терминальных гидроксильных групп в этих соединениях послужило причиной рассмотрения АЭБК в качестве исходных для синтеза борорганических полиуретанов.

В связи с этим целью данной работы явилось исследование взаимодействия гидроксильных групп, входящих в состав АЭБК, с 2,4-толуилендиизоцианатом.

Экспериментальная часть

Для синтеза аминоэфиров борной кислоты использовали борную кислоту (H_3BO_3), получаемую по ТУ 6-09-17-263-89, глицерин (ГЛ), получаемый по ГОСТ 6259-75, диэтиленгликоль (ДЭГ), получаемый по ГОСТ 10136-77 марки «А», триэтиленгликоль (ТЭГ), получаемый по ТУ 6-01-5-88, полиоксиэтиленгликоль с числом оксиэтиленовых звеньев, равным девяти (ПЭГ-9), получаемый по ТУ 6-14-714-79, и триэтанолamin (ТЭА), получаемый по ТУ 2423-168-00203335-2007. Все реагенты, а также 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), перед синтезом подвергались очистке и сушке по общепринятым методикам.

Синтез АЭБК осуществляли путем этерификации борной кислоты триэтанолaminом и

гликолями при остаточном давлении (0,25-0,5 кПа) и температуре 85-95°C в течение 2 часов.

Определение изменения концентрации гидроксильных и изоцианатных групп в процессе взаимодействия АЭБК с ТДИ проводилось с использованием титриметрического метода анализа [7].

ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре «Perkin Elmer» 16C FT-IR с точностью фиксации частоты ИК излучения $\pm 1\%$ (отн). ИК-спектры снимали методом неполного внутреннего отражения в случае порошкообразных продуктов и на стеклах КВг в случае жидких и вязких продуктов.

Кинематическая вязкость аминоэфиров борной кислоты измерялась с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 (диаметр капилляра 1,16 мм).

Обсуждение результатов

Для изучения возможности использования АЭБК в качестве исходных для синтеза полиуретанов исследовались закономерности взаимодействия терминальных гидроксильных групп АЭБК с 2,4-толуилендиизоцианатом. Оказалось, что реакционная способность гидроксильных и изоцианатных групп в этих соединениях зависит от природы гликоля, используемого при получении АЭБК.

Было установлено, что при взаимодействии 2,4-толуилендиизоцианата с АЭБК, полученным на основе ТЭГ и ДЭГ расход изоцианатных групп незначителен. При этом, независимо от используемого мольного избытка ТДИ, реакционная система оказалась не способной формировать пространственную полимерную сетку.

Это обстоятельство явилось подтверждением того, что межмолекулярное и внутримолекулярное комплексообразование аминоэфиров борной кислоты, осуществляемое за счет взаимодействия гидроксильных групп с боратами приводит к формированию объемных кластеров. Гидроксильные группы в таких кластерах

оказываются внутри их объема, где могут вовлекаться в образование ассоциативных связей. В результате взаимодействие гидроксильных с изоцианатными группами затрудняется.

Взаимодействие 2,4-толуилنديзоцианата с АЭБК, полученным на основе ТЭГ, изучалось с использованием ИК-спектроскопии. Согласно ИК-спектрам, измеренным в процессе взаимодействия, наблюдается рост полосы 1720 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями карбонила уретановой группы и полосы 3316 см^{-1} , связанной с колебаниями связи N-H уретановой группы (рис. 1). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что наряду с появлением и ростом полос, подтверждающих образование уретановых групп, происходит рост интенсивности полосы в области 3419 см^{-1} , характерной для гидроксильных групп. Согласно работ [2, 4, 5], в АЭБК, полученных с использованием ТЭГ, гидроксильные группы вовлекаются не только в межмолекулярные, но и во внутримолекулярные комплексообразующие взаимодействия. По-видимому, протекание реакции уретанообразования оказывает влияние на строение и соответственно размеры кластеров АЭБК.

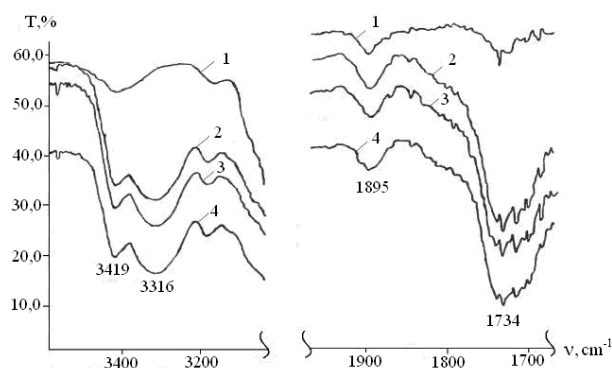


Рис. 1 – ИК-спектры, измеренные в процессе взаимодействия АЭБК с ТДИ через: 1 – 0 минут; 2 – 5 минут; 3 – 15 минут; 4 – 20 минут

Для уменьшения влияния межмолекулярных и внутримолекулярных комплексообразующих взаимодействий на возможность участия АЭБК в формировании узлов пространственной полимерной сетки полиуретанов, аминоэфиры борной кислоты были синтезированы с использованием глицерина. В этом случае во взаимодействие вовлекается только одна гидроксильная группа, а оставшиеся две могут создавать стерические препятствия для последующего межмолекулярного комплексообразования АЭБК.

Теоретически рассчитанное содержание гидроксильных групп в АЭБК, полученном на основе 1 моль ТЭА, 3 моля H_3BO_3 и 6 молей ГЛ, составляет 28,2%. Содержание OH групп в продукте взаимодействия 1 моль ТЭА, 3 моля H_3BO_3 и 6 молей ГЛ, определенное титриметрически составило 26%. Было установлено, что гидроксильные группы

АЭБК, синтезированного с использованием ГЛ, реагируют с изоцианатными группами ТДИ. Реакция протекает до глубоких конверсий изоцианатных групп вплоть до образования геля (рис. 2).

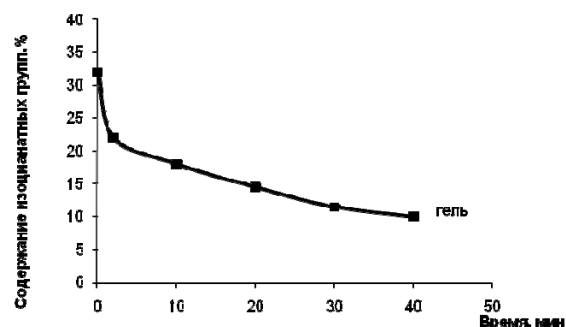


Рис. 2 – Расходование изоцианатных групп в процессе взаимодействия ТДИ с АЭБК, полученным на основе 1 моль ТЭА, 3 моля H_3BO_3 и 6 молей ГЛ

В результате взаимодействия ТДИ и АЭБК, полученного на основе ГЛ, образуются полимеры, не проявляющие эластических свойств. Судя по значениям предельной степени набухания полимеров (в ацетоне – до 35%, в толуоле – до 60%) можно предположить, что АЭБК способны выполнять функцию узлов ветвления.

Для того, чтобы полимерам, получаемым путем взаимодействия ТДИ с АЭБК придать эластические свойства, для синтеза аминоэфиров борной кислоты был использован ПЭГ-9.

На первой стадии синтезировался аддукт ПЭГ-9 и борной кислоты. При заданной стехиометрии химическая реакция должна идти согласно схеме, приведенной на рисунке 3.

Анализ ИК-спектра аддуктов ПЭГ-9 и борной кислоты позволил сделать следующее заключение. На спектрах исчезают полосы в области $2515, 2363, 2261\text{ см}^{-1}$, плечо в области $1800-1600\text{ см}^{-1}$, высокоинтенсивные полосы 1196 и 786 см^{-1} , а также полосы в области 649 и 548 см^{-1} . При этом появляется высокоинтенсивная полоса в области 1334 см^{-1} .

Известно, что область поглощения $1400-1300\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями связи В-О. В спектре борной кислоты в этой области также проявлялась полоса 1440 см^{-1} и плечо при $1800-1600\text{ см}^{-1}$. Очевидно то, что она характеризует связь В-О в составе группы В-О-Н. Появление новой полосы 1320 см^{-1} свидетельствует о том, что у связи В-О появился новый заместитель, которым может быть только атом углерода. Основываясь на заметном изменении спектра аддукта относительно спектров борной кислоты, а также на появлении новой полосы в области 1320 см^{-1} можно заключить, что большая часть гидроксильных групп борной кислоты израсходовались в результате взаимодействия с ПЭГ-9.

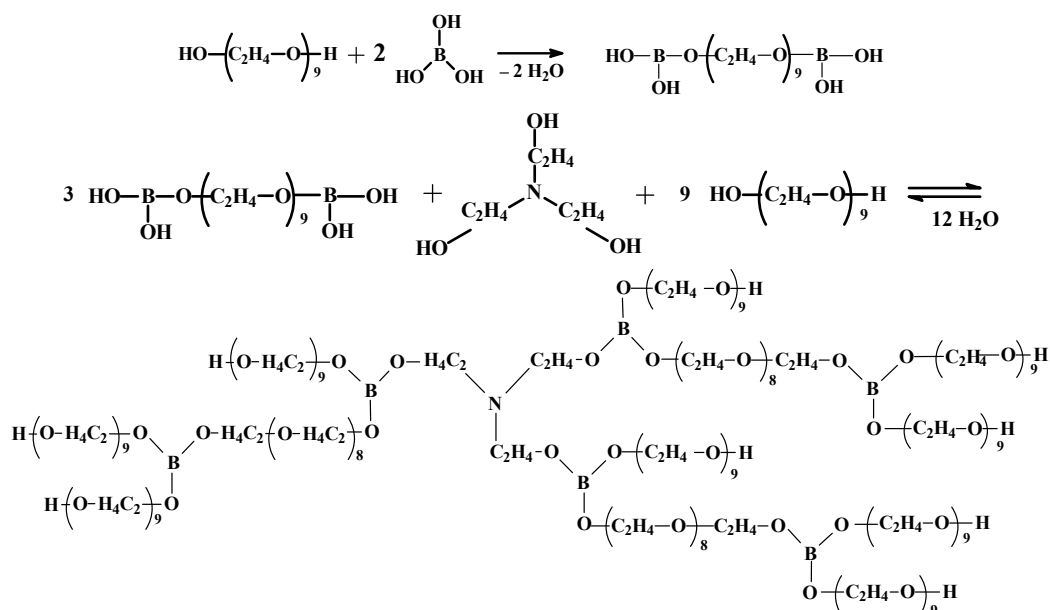


Рис. 3 – Схема получения АЭБК на основе ПЭГ-9

Гидроксильные группы ПЭГ-9 в результате взаимодействия с борной кислотой на первой стадии синтеза АЭБК израсходовались более чем на 80%. На второй стадии также наблюдается значительное уменьшение содержания гидроксильных групп. Данные титриметрического анализа гидроксильных групп в процессе синтеза АЭБК на основе ПЭГ-9 свидетельствуют о том, что реакция протекает довольно быстро и до глубоких степеней конверсии.

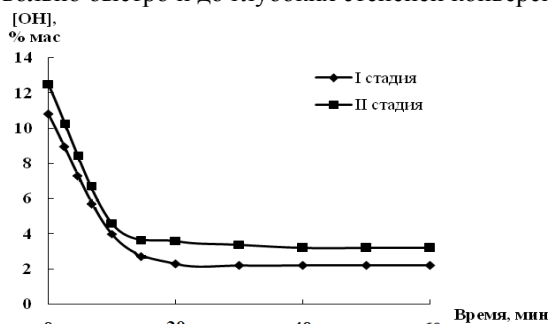


Рис. 4 – Временные зависимости расходования гидроксильных групп на первой (1) и второй (2) стадиях получения АЭБК с использованием ПЭГ-9

Строение АЭБК на основе полиоксиэтиленгликоля, полученного по двухстадийной методике предполагает его разветвленность и наличие гидроксильных групп. Поэтому это соединение является перспективным в качестве основы для синтеза полиуретанов. Глубокие степени конверсии изоцианатных групп ТДИ при взаимодействии аминоэфиров борной кислоты на основе ПЭГ-9 подтвердили это предположение (рис. 4).

Таким образом, были синтезированы гидролитически устойчивые аминоэфиры борной кислоты, полученных на основе гликолей разного строения. С использованием титриметрического метода анализа и ИК-спектроскопии было установлено, что использование при синтезе АЭБК высокомолекулярных гликолей или разветвленных гидроксилсодержащих соединений приводит к уменьшению влияния межмолекулярных и внутримолекулярных комплексобразующих взаимодействий на реакционную способность терминальных гидроксильных групп с изоцианатными группами ТДИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-97021.

Литература

- Y.O. Emelina, R.S. Davletbaev, *European Polymer Congress 2011, XII GEP Congress* (Granada, Spain, June 26-July 1, 2011) Abstracts. Granada, 2011. P. 874.
- О.Ю. Емелина, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева, И.А. Мельникова, *Вестник КГТУ*, **9**, 49-51 (2012).
- Р.С. Давлетбаев, О.Ю. Емелина, И.В. Воротынцев, И.М. Давлетбаева, Т.Н. Абдрахманов, *Вестник КГТУ*, **10**, 114-116 (2012).
- И.М. Давлетбаева, О.Ю. Емелина, Р.С. Давлетбаев, И.А. Мельникова, Л.Я. Захарова, *Вестник КГТУ*, **10**, 117-119 (2012).
- Р.С. Давлетбаев, О.Ю. Емелина, И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров, *Вестник КГТУ*, **10**, 120-122 (2012).
- В.В. Коршак, В.А. Замятина, Н.И. Бекасова, *Борорганические полимеры*. Наука, Москва, 1967, 254 с.
- А.М. Торопцева, К. В. Белгородская, В.М. Бондаренко, *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. «Химия», Л. 1972, С.125-127.