

Г. Н. Шарипова, В. Ф. Шкодич, Я. Д. Самуилов,
Р. Р. Файзрахманов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОРБОРНАНОВЫХ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ И ПОЛИУРЕТАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Ключевые слова: синтез норборнанных олигоэфиров, полиуретаны, поликонденсация, термостабильность, межмолекулярные взаимодействия.

Синтезированы и даны некоторые характеристики норборнанных олигоэфирдиолов на основе гликолей с норборнанным ангидридом/норборнановой кислотой. Методом ИК-спектроскопии показано образование водородных связей между карбонильными составляющими эфирных и уретановых групп и норборнанных фрагментов. Методом ДСК оценена термостабильность полиуретанов, синтезированных на основе норборнанных олигоэфирдиолов.

Keywords: Synthesis of norbornane oligoethers, polyurethanes, polycondensation, thermostability, intermolecular interactions.

It was synthesized and determined some of the characteristics of norbornane oligoethers based on glycols norbornane anhydride / norbornane acid. IR spectroscopy shows the formation of hydrogen bonds between the carbonyl components of the ether and urethane groups and norbornane fragments. It was defined the thermostability of polyurethanes, synthesized by norbornane oligoethers by DSC method.

Введение

Возможность в широком диапазоне направленно формировать комплекс свойств (ПУ) во многом определяется многообразием исходных продуктов. Однако, расширение рынка уретановых эластомеров в специальных отраслях техники ограничивается их низкой термостабильностью.

Известно, что направленно повышать термостабильность полиуретановых эластомеров возможно введением в химическую структуру полимеров алициклических, ароматических, некоторых гетероциклических группировок и гетероатомов.

Ранее в работах [1-3] был осуществлен синтез ненасыщенных полиэфиров с использованием дициклопентадиена (ДЦПД) и норборненового ангидрида. Последний, обладая заметным искажением валентных углов С-С- связи, создает в молекуле достаточно большое байеровское напряжение, что и предопределяет высокую реакционную способность двойной связи в реакциях полимеризации и сополимеризации [4]. Это обстоятельство явилось препятствием для развития полиуретановых технологий на основе норборненовых полиэфиров.

В данной работе для исключения протекания побочных реакций при синтезе олигоэфиров, содержащих жесткие фрагменты в основной цепи в качестве одного из мономеров использовался норборнанный ангидрид и норборнановая кислота.

Норборнаны и их производные представляют особый интерес в качестве мономеров для синтеза ПУ. Они обладают высокой прозрачностью, звукоизолирующей и хорошими фильтрационными свойствами. Используются при изготовлении фоторезисторов, волноводов, фильтрующих мембран и материалов с эффектом запоминания формы [5]. Таким образом, встраивая в полимерную матрицу структурные норборнанные фрагменты, вероятно возникновение дополнительных специальных свойств у синтезированных на их основе полимеров.

Экспериментальная часть

Норборнанный ангидрид (НА) получали каталитическим гидрированием (bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride)[7] в тетрагидрофуране при давлении водорода 18 атм. и температуре 17°C в течение 24 часов. В качестве катализатора использовался 5% Pd на сибуните. На рисунке 1 представлен ¹H ЯМР спектр полученного норборнанный ангидрида.

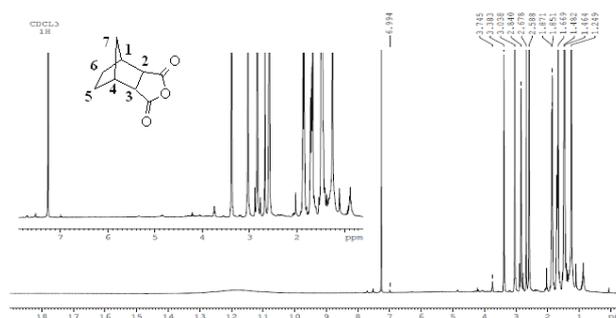


Рис. 1 - ¹H ЯМР спектр (bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride в CDCl₃)

Норборнановую кислоту (НК) получали каталитическим гидрированием (bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid) в тетрагидрофуране при давлении водорода 18 атм. и температуре 17°C в течение 24 часов. В качестве катализатора использовался 5% Pd на сибуните. На рисунке 2 представлен ¹H ЯМР спектр полученной норборнановой кислоты.

2,4 - толуилендиизоцианат (2,4 - ТДИ) - прозрачная, бесцветная или светло-желтая жидкость с характерным запахом. ММ=174,2, T_{пл}=21,8°C, T_{кип}=251°C, d₄²⁰=1.214 г/см³ ТУ 113-38-95-90.

Этиленгликоль (ЭГ), ММ=62,07, T_{пл}=-12,7°C, T_{кип}=197,6°C.

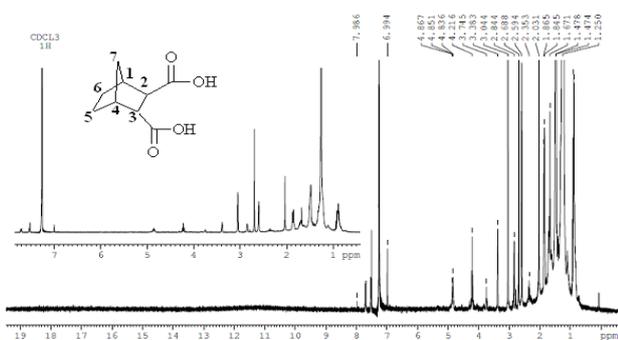


Рис. 2 - ¹H-ЯМР спектр bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid в CDCl₃

Диэтиленгликоль (ДЭГ) - прозрачная, бесцветная, вязкая жидкость, не имеющая запаха. ММ=106,12, T_{кип}=244-245°C, d₄²⁰=1,118 г/см³ ГОСТ 10136-77.

Адипиновая кислота (АК) ММ=146,14, T_{пл}=153 °С, T_{кип}= 265 °С (при 100 мм.рт.ст.) d₄²⁰ =1,36 г/см³ ГОСТ 10558-80.

Синтез полиэфиров на основе норборнанового ангидрида, норборнановой кислоты и гликолей проводили путем высокотемпературной поликонденсации в токе азота в течение 2-х часов при температуре 140°C и 6-10 часов при 200°C по достижению КЧ не более 1 мг КОН/г. Мольное соотношение реагентов НА, НК и гликолей составляли [1:1,2].

Модельные синтезы полиуретанов осуществляли на основе синтезированных норборнановых полиэфиров, которые предварительно вакуумировались в течение 1 часа при остаточном давлении -1 кгс/см² и температуре 70-80°C. Затем вводили рассчитанное количество 2,4 - толуилдиизоцианата при соотношении [NCO]:[ОН]=1,05. Полученный продукт заливали в формы и отверждали в термощкафу в течение 24 часов при температуре 70°C.

Массу компонентов реакционной смеси для синтеза полиуретанов (G_i) рассчитывали по формуле:

$$G_i = \frac{M_i \cdot X_{NCO} \cdot X_{OH} \cdot A}{34} \cdot 100\%,$$

где M_i—молекулярная масса используемого сшивающего агента (в данном случае ТДИ), г/моль; A - масса навески полиэфира, г; X_{NCO} - содержание NCO-групп; X_{OH} - содержание OH-групп, %;

Содержание карбоксильных групп в ходе реакции поликонденсации определяли по ГОСТ 25261-82.

Содержание гидроксильного числа норборнановых олигоэфиров определяли по ГОСТ 25210-82.

¹H ЯМР - спектры продуктов записывали на спектрометре Bruker Avance III с рабочей частотой 400 МГц, в качестве растворителя был использован CDCl₃.

Спектры НПВО продуктов записывали на ИК-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08», где в качестве твердотельного элемента был использован Иртран 4 (ZnSe) с рабочим диапазоном 620-4500 см⁻¹.

ДСК кривые были получены на дифференциальном сканирующем калориметре Q1000 со скоростью нагрева 3°C/мин.

Обсуждение результатов

В данной работе с целью выяснения особенностей синтеза норборнановых олигоэфиров для полиуретанов, в условиях некатализируемой реакции, проводились кинетические исследования реакции поликонденсации норборнанового ангидрида, норборнановой кислоты (НА и НК) и гликолей.

В качестве модельного мономера для синтеза олигоэфиров, не содержащих каркасных фрагментов использовали адипиновую кислоту.

Анализируя кинетические кривые расхода карбоксильных групп можно отметить, что профиль кинетических кривых носит сложный ступенчатый характер, характеризующийся S- образными участками ускорения и замедления реакции поликонденсации. По-видимому, это обусловлено выравниванием концентраций реагентов и образующихся интермедиатов. Однако, в случае использования норборнановой кислоты как с ДЭГ и с ЭГ наблюдаемый характер кинетических кривых менее выражен (рис. 3).

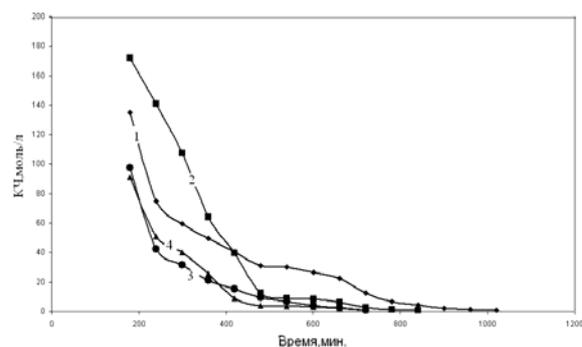


Рис. 3 - Временные зависимости изменения кислотного числа в реакции поликонденсации: 1 - АК-ДЭГ; 2 - АК-ЭГ; 3 - НК-ЭГ; 4 - НК-ДЭГ, T=200 °C

Известно, что норборнановые соединения могут существовать в двух изомерных формах (эндо- и экзо). Экзо - форма является более реакционно-способной, которая с увеличением температуры реакции преобладает. Таким образом, так как скорость реакции поликонденсации значительно увеличивается, начиная с температуры 200°C, можно предположить участие более реакционноспособных мономерных форм норборнановых производных.

По полученным кинетическим кривым были построены анаморфозы кинетических кривых в координатах реакций второго порядка (рис. 4).

Согласно полученным результатам, анаморфозы не отражают общий второй порядок (рис. 4, б). На анаморфозах кинетических кривых можно выделить начальный линейный участок, по которому были рассчитаны наблюдаемые константы начальной скорости реакции. Полученные значения приведены в таблице 1.

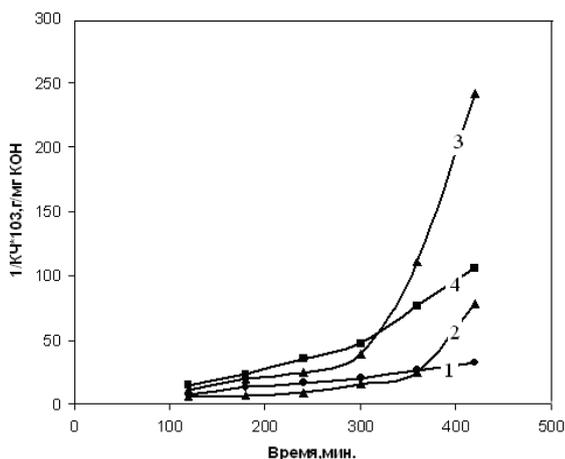


Рис. 4 - Анаморфозы временных зависимостей изменения кислотного числа (КЧ) в реакции поликонденсации: 1 - АК-ДЭГ; 2 - АК-ЭГ; 3 - НК-ЭГ; 4 - НК-ДЭГ, T= 200 °С

Таблица 1 - Некоторые характеристики, синтезированных олигоэфирдиолов

Система	Молярное соот-ие	КЧ, мг КОН/г	ОН-группы, %	ОН-группы, мг КОН/г	$k_{\text{лабл}} \cdot 10^4$, г/моль· сек^{-1}
(АК:ДЭГ)	[1:1,2]	1,07	6,70	221,97	1,39
(НК:ДЭГ)	[1:1,2]	0,97	0,37	12,26	2,78
(НА:ДЭГ)	[1:1,2]	0,90	4,10	135,83	2,38
(АК:ЭГ)	[1:1,2]	0,92	8,70	288,23	1,92
(НК:ЭГ)	[1:1,2]	0,96	1,68	55,65	5,56
(НА:ЭГ)	[1:1,2]	0,90	5,98	198,12	2,78

Начальные константы скорости реакции увеличиваются в случае использования норборнановой кислоты в качестве мономера.

В случае использования норборнанового ангидрида в реакции поликонденсации с гликолями наблюдается аналогичный характер хода кинетических кривых в сравнении с использованием норборнановой кислоты (рис.5).

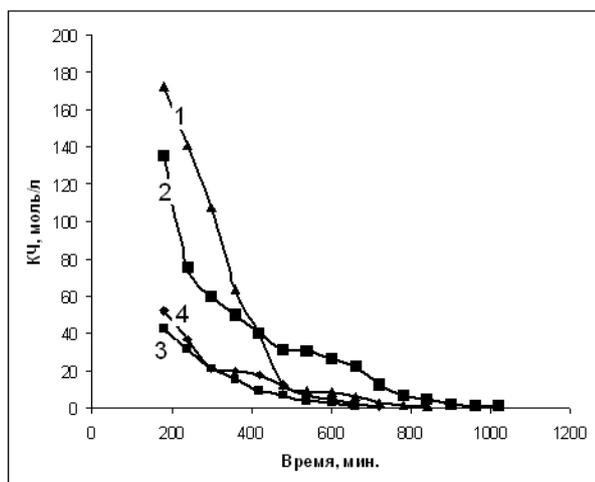


Рис. 5 - Временные зависимости изменения кислотного числа (КЧ) в реакции поликонденсации: 1 - АК-ЭГ; 2 - АК-ДЭГ; 3 - НА-ДЭГ; 4 - НА-ЭГ, T = 200 °С

По анаморфозам кинетических кривых были рассчитаны константы скорости реакции, которые, как и в случае норборнановой кислоты закономерно увеличиваются (таблица 1 и рис.6).

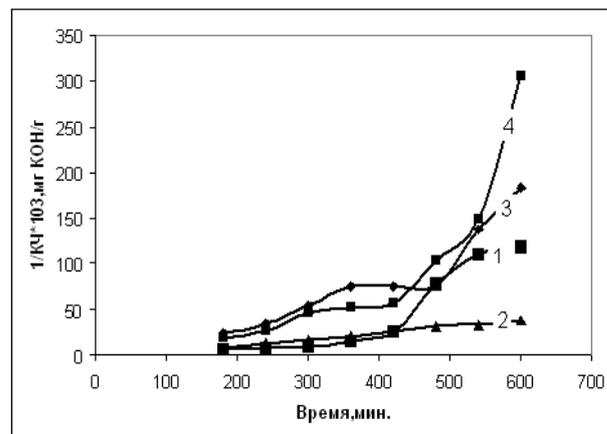


Рис. 6 - Анаморфозы временных зависимостей изменения кислотного числа (КЧ) в реакции поликонденсации: 1 - АК-ЭГ; 2 - АК-ДЭГ; 3 - НА-ДЭГ; 4 - НА-ЭГ, T= 200 °С

Анализируя полученные результаты кинетических исследований реакции поликонденсации гликолей с норборнановыми соединениями можно выстроить следующий ряд активности: с этиленгликолем АК<НА<НК. Аналогичная закономерность наблюдается и для диэтиленгликоля в реакции поликонденсации.

Был проведён качественный анализ синтезированных полиэфиров. В ИК-спектрах наблюдается сильная полоса поглощения валентных колебаний С=О-группы при 1780 см^{-1} (рис.7), которая в случае синтеза с норборнановым ангидридом немного смещена в область низких частот наряду с изменением её интенсивности. Такое изменение в ИК-спектрах указывает на возникновение слабых межмолекулярных взаимодействий.

В области поглощения $1065-1200 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкий дуплет, соответствующий валентным колебаниям простой эфирной связи, который увеличивает свою частоту колебаний, что свидетельствует о присоединении норборнановой группировки. При этом в синтезированном олигоэфире, также наблюдается возникновение новой слабой полосы, обусловленной деформационными колебаниями длинных цепей $=\text{CH}_2$.

На рисунке 8 приведены ИК-спектры области валентных колебаний $>\text{CH}_2$ и $-\text{OH}$ групп. В области 2880 см^{-1} наблюдается широкая ярко выраженная полоса средней интенсивности, характеризующая циклические $>\text{CH}_2$ группы. В области $3000-2900 \text{ см}^{-1}$ наблюдается несколько широких пиков средней интенсивности, соответствующих валентным колебаниям, ассоциированным ОН группам.

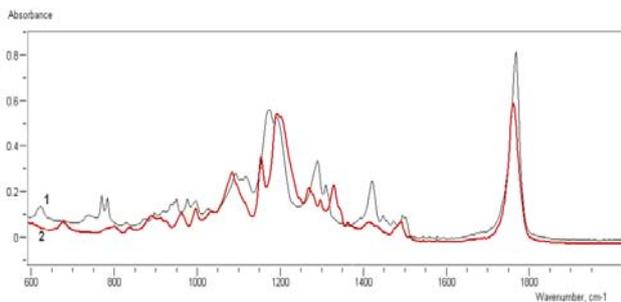


Рис. 7 - Фрагменты спектров НПВО продуктов поликонденсации этиленгликоля: с 1 - адипиновой кислотой, 2 - норборнанным ангидридом

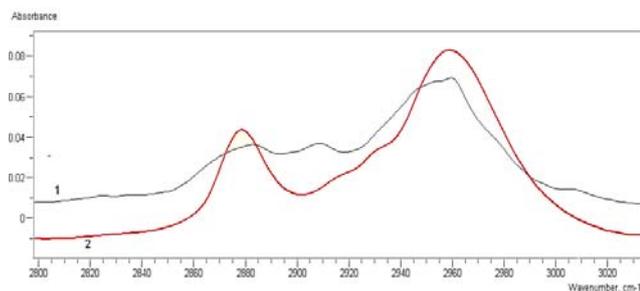


Рис. 8 - Фрагменты спектров НПВО продуктов поликонденсации этиленгликоля: с 1 - адипиновой кислотой, 2 - норборнанным ангидридом (показана область ОН-групп)

На основе синтезированных полиэфиров были получены модельные уретановые эластомеры. Полиуретаны с двумя жесткими сегментами были получены по реакции 2,4-толуиленизоцианата и синтезированных полиэфиров. Так как характерные свойства полиуретанов зависят от химической и надмолекулярной структуры образующей вследствие водородных связей и микрофазового разделения сегментов. С помощью ИК-спектроскопии методом НПВО было изучено влияния каркасных норборнанных фрагментов на межмолекулярные взаимодействия в структуре синтезированных полиуретанов. Для исключения образования развитой молекулярной сетки изоцианат вводили в небольшом избытке $[NCO]:[OH]=1,05$.

В сравнении с полиуретаном, не содержащим жестких структур в полиэфирной составляющей, наблюдается смещение характерной интенсивной полосы поглощения валентных колебаний $C=O$ групп в области с $1720 - 1725 \text{ cm}^{-1}$ (рис.9), что свидетельствует об увеличении ассоциативных взаимодействий.

Наряду с изменением валентных колебаний $C=O$ связи эфирных групп одновременно фиксируется смещение карбонил-уретановых групп. Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемые изменения в спектре обусловлены перестройкой системы водородных связей.

В области валентных колебаний ОН групп изменений не наблюдается, однако, в области валент-

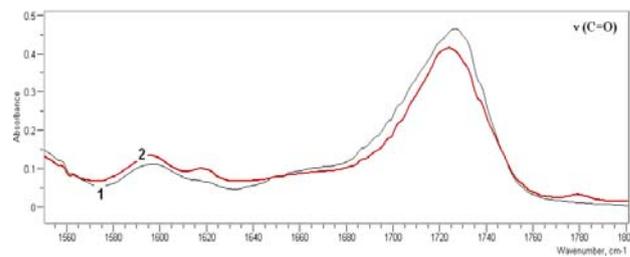


Рис. 9 - ИК-спектр модельных полиуретанов на основе: 1 - АК-ДЭГ-ТДИ и 2 - НА-ДЭГ-ТДИ

ных колебаний алкильных групп можно отметить изменения. Валентные колебания $\equiv CH$ связей 2880 cm^{-1} в сравнении с модельным образцом слабая полоса поглощения смещается в область высоких частот. Кроме того, образуется плечо в области 2855 cm^{-1} в области валентных колебаний $-CH_2-$ циклические смещены в область высоких частот. Согласно проведенным исследованиям можно сделать вывод о том, что в полиуретанах, содержащих норборнанные фрагменты, образуются водородные связи между карбонильными составляющими эфирных и уретановых групп и норборнанных фрагментов.

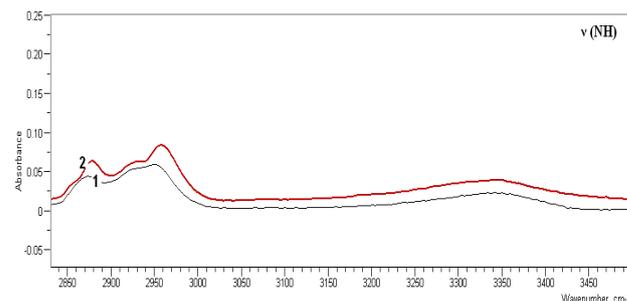


Рис. 10 - ИК-спектр модельных полиуретанов на основе 1- АК-ДЭГ-ТДИ и 2 - НА-ДЭГ-ТДИ

Согласно результатам полученным методом ДСК в полиуретанах не наблюдаются пиков плавления вплоть до температуры 150°C , в отличие от полиуретанов, содержащих гибкий полиэфирный блок на основе адипиновой кислоты и этиленгликоля (рис.11).

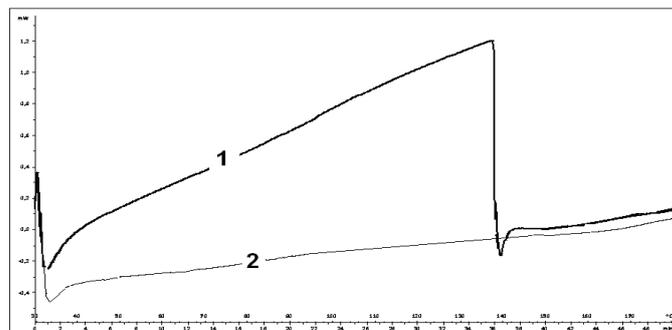


Рис. 11 - Кривые ДСК, синтезированных полиуретанов: 1 - АК-ДЭГ-ТДИ; 2 - НА-ДЭГ-ТДИ

Полученные полиуретаны, очевидно, обладают более высокой термостабильностью, а проведённые исследования показали перспективность для дальнейших работ по синтезу уретановых эластомеров, содержащих норборнанные фрагменты.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, № ГК 14.В37.21.0838.

Литература

1. Batzer H. Macromolecular chemistry / H. Batzer, H. Reblin.- Budapest, 1961. – P. 348.
2. Zimmerman C. Chimia / R. Zimmerman, F Reiners. – Budapest, 1965. - 460 p.
3. Тимофеева Е.С. Исследование особенностей синтеза сложных ненасыщенных олигоэфиров на основе эндикового ангидрида и гликолей / Е.С. Тимофеева, В.Ф. Шкодич, С.В. Наумов, Я.Д. Самуилов // Вестник Казанского Технологического Университета.- 2011.- №14. – С. 194-200.
4. Будкин В.А. Некоторые особенности синтеза норборненовых ненасыщенных полиэфирных смол / В.А Будкин [и др.] // Журнал прикладной химии. - 1996. – Т.69. - №4. – С. 657-661.
5. Kojio Ken Microphase-separated structure and mechanical properties of norbornane diisocyanate-based polyurethanes / Ken Kojio, Shohei Nakashima, Mutsuhisa Furukawa // Polymer. - 2007. - №48. – P. 997-1004.
6. Pat 4,469,214, Int. Cl. C07C69/757. 5(6)-hydroxymethylnorbornane-2-carboxylic acid esters and polyurethanes prepared therefrom / Elizabeth J. Gladfelter [etc.]; Henkel Corporation.- №676,705; filed 30.11.1984; date of patent 10.03.1987.- 7 p.
7. Пат 2021267 Российская Федерация, МПК⁷ C07D307/60. Способ получения ангидрида эндо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты / Лиакумович А.Г.; Самуилов Я.Д.; Будкин В.А.; Лекарева В.С.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество закрытого типа "Промышленно-финансовая группа "Ассоциация внедрения". - №50358005/044; заявл. 03.04.1992.; опубл. 15.10.1994.- 5 с.
8. Самуилов Я. Д. Применение ЯМР-спектроскопии в исследовании ненасыщенных сложных полиэфиров с бицикло[2,2,1]гепт-2-еновыми фрагментами / Я.Д. Самуилов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. - 1995. - №37. – С. 781-786.

© **Г. Н. Шарипова** – магистрант каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, guzik.666@mail.ru; **В. Ф. Шкодич** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, shkodich@mail.ru; **Я. Д. Самуилов** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, alamovergo@list.ru; **Р. Р. Файзрахманов** – аспирант той же кафедры, renatf87@gmail.com.