

А.М. КАРАТЕЕВ, д-р хим. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Д.А. ЛИТВИНОВ, канд. хим. наук, химик техн., ТОВ «ФАЙДАЛЬ УА»,
Киев,
А.Г. КОРЯГИН, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ» ,
О.С. КАЛКАМАНОВА, стаж.-преп., НТУ «ХПИ»

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Представленная работа является обзором трудов авторов, работающих над созданием экологически безопасных полимерных материалов на основе фурфурилглицидилового эфира (ЭФУ) и его производных, получаемых из продуктов переработки растительного сырья. В работе представлены новые производные ЭФУ на основе жирных кислот и пентафталевых олигоэфиров, кинетические закономерности их синтеза и механизм полимеризации ЭФУ и его производных в присутствии новых комплексных органических катализаторов. Представлена новая концепция синтеза линейных и сетчатых «неизоцианатных» полигидроксиуретанов на основе ЭФУ, обладающих термообратимыми свойствами.

Ключевые слова: биомасса, экологически безопасные полимерные материалы, фурфурилглицидиловый эфир, комплексные органические катализаторы, четвертичные аммониевые и фосфониевые соли, неизоцианатные полигидроксиуретаны.

Вступление. Ограниченность минеральных и энергетических ресурсов требует внимания к использованию альтернативных источников – возобновляемого сырья (биомассы), которое может постоянно обеспечивать нужды в материалах и энергии. Ежегодно на нашей планете произрастает около 10^{11} тонн биомассы [1]. С этой точки зрения Украина имеет безграничные возможности относительно использования возобновляемых источников сырья – продуктов и отходов сельскохозяйственного производства.

Создание и исследование экологически безопасных лакокрасочных и полимерных композиционных материалов на основе возобновляемого сырья. Внимание наших исследований направлено на создание новых экологически безопасных лакокрасочных материалов (ЛКМ) и полимерных композиционных материалов (ПКМ) из сырья растительного происхождения на основе фурфурилглицидилового эфира (ЭФУ) и его производных. В настоящее время уже существуют целиком рентабельные методы переработки биомассы

© А.М. Каратеев, Д.А. Литвинов, А.Г. Корягин, О.С. Калкаманова, 2015

с количественным выходом главных продуктов (фурфурола и гидроксиметилфурфурола) [2], являющихся основным сырьем для получения ЭФУ (схема 1):

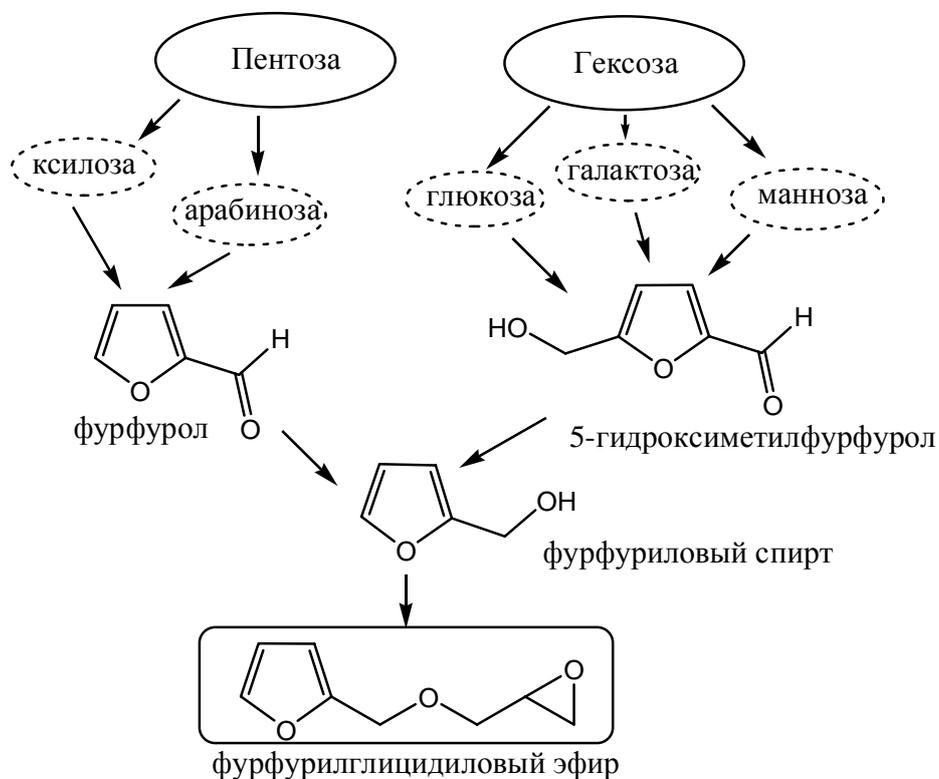


Схема 1 – Биомасса и ее производные

Непосредственно ЭФУ – полифункциональный мономер, используется как модификатор и активный растворитель [3]. При полимеризации в чистом виде образуется хрупкий сетчатый полимер, непригодный для использования в ЛКМ и ПКМ. Принимая это во внимание, актуальным есть синтез производных ЭФУ с карбоновыми жирными кислотами (насыщенными и ненасыщенными) (схема 2):

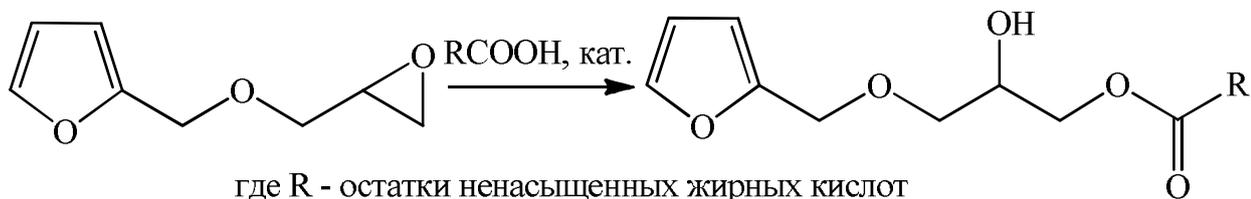


Схема 2 – Продукты взаимодействия ЭФУ с карбоновыми жирными кислотами

и карбоксилсодержащими пентафталевыми олигомерами образующих реакционноспособные соединения, пригодные для использования в ЛКМ.

Реакции приведены на (схеме 3) [4 – 6]:

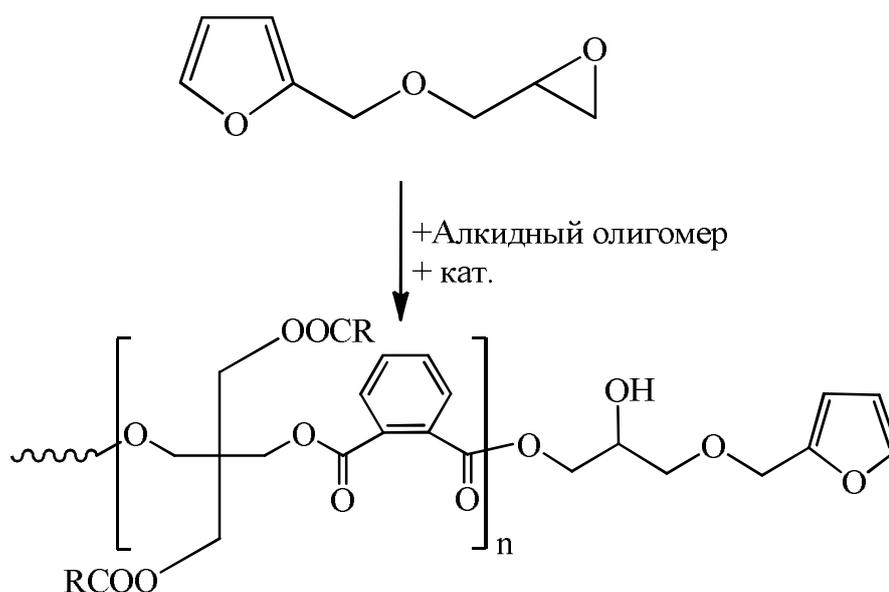


Схема 3 – Продукты взаимодействия ЭФУ с карбоксилсодержащими пентафталевыми олигомерами

Также вызывают интерес производные ЭФУ с 5,5-диметилгидантоином (ДМГ) (схема 4):

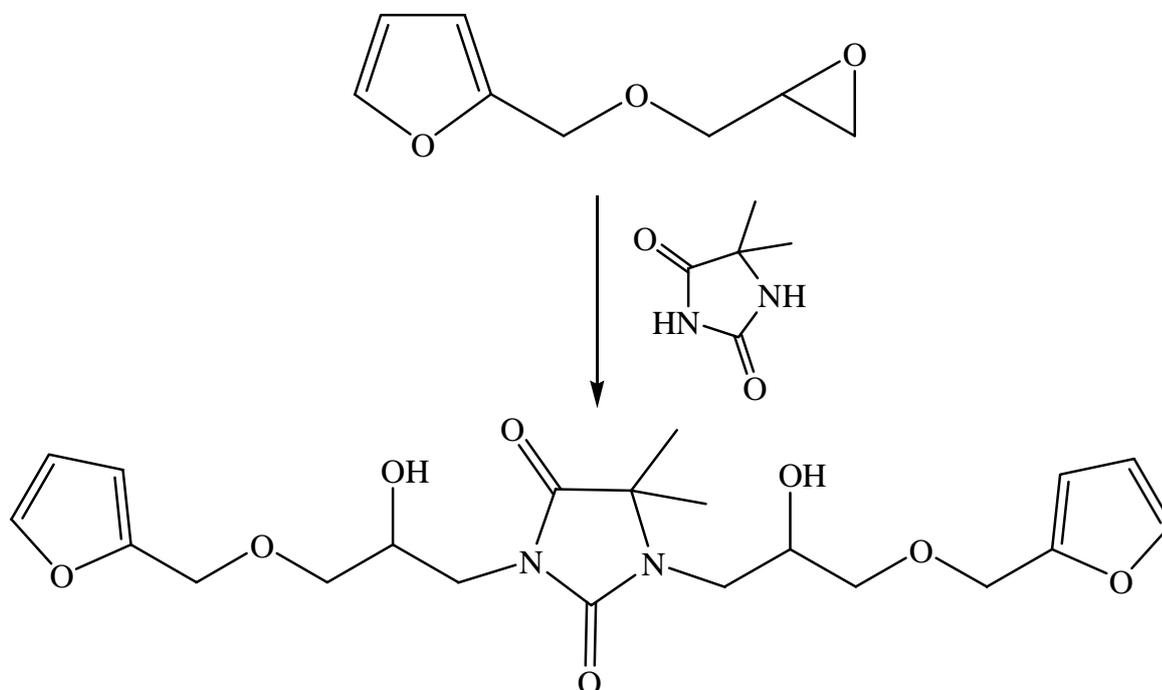


Схема 4 – Продукты взаимодействия ЭФУ с 5,5-диметилгидантоином

и малеимидом (МИ) соответственно (схема 5) [4]:

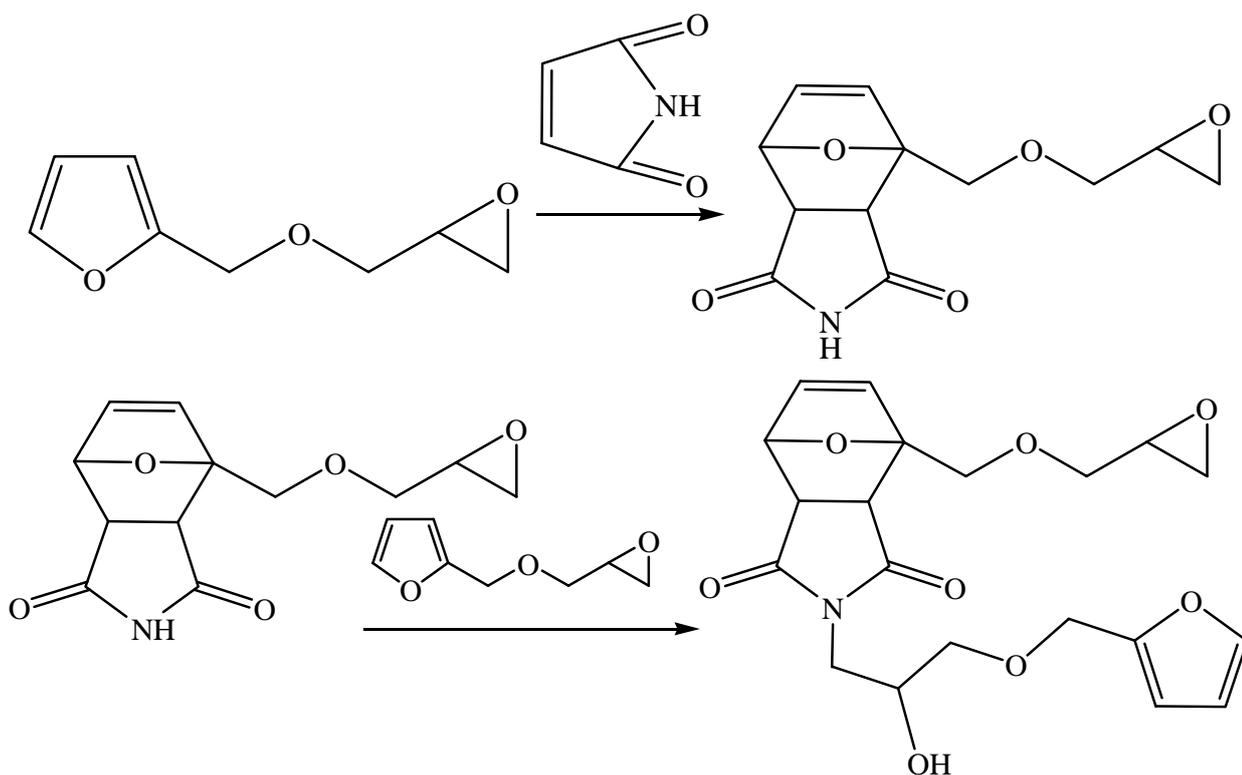


Схема 5 – Продукты взаимодействия ЭФУ с малеимидом

Для синтеза производных ЭФУ использовались новые комплексные органические катализаторы (КОК) состава $(R_4P^+$ или $R_4N^+) \cdot MeHal_{x+1}^-$, где R_4N^+ и R_4P^+ – катионы четвертичных аммониевых или фосфониевых солей, $MeHal_{x+1}^-$ – анионы галогенидов металлов с галогеном четвертичных солей, $R = Alk., Ar., Me = Zn^{2+}, Fe^{3+}$ [7].

Реакцию взаимодействия ЭФУ с жирными кислотами и карбоксилсодержащими пентафталевыми полиэфирами в присутствии КОК исследовали дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) и аналитическим методом, по изменению кислотного числа. Для обработки экспериментальных данных, полученных методом ДСК, использовали дифференциальный, изоконверсионный методы и метод Кисинджера [8, 9].

В зависимости от метода расчета получены следующие данные энергии активации (E_a): дифференциальный метод – $E_a = (70 - 80)$ кДж/моль; метод Кисинджера – $E_a = (92 - 107)$ кДж/моль; изоконверсионный метод – $E_a = (70 - 95)$ кДж/моль. Для всех реакций взаимодействия ЭФУ с карбоксильными группами жирных кислот характерный дробный порядок реакции ($n = 1,4$), аналогичные реакции в присутствии третичного амина 1, 4-дiazобикаклоктан (ДАБКО) имеют $n = 1$. В присутствии КОК, как было показано в работе [7], происходит окислительно-восстановительная реакция с восстано-

нием Fe^{3+} до Fe^{2+} и появлением протона – активной составляющей комплекса, который приводит к увеличению скорости реакции, на порядок, при непосредственном взаимодействии с оксирановым циклом.

При исследовании реакций полимеризации ЭФУ с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами на ДСК было установлено, что реакционные смеси, находившиеся на протяжении некоторого времени в контакте с воздухом, перед сканированием, имели три тепловых эффекта (ТЭ). Кроме двух тепловых эффектов: первый – взаимодействие оксиранового цикла и карбоксильной группы (390 – 470 К), второй – полимеризация двойных связей фуранового цикла и ненасыщенных двойных связей в кислотах (485 – 545 К), появляется третий ТЭ при 373 К. При увеличении времени контакта реакционных смесей с воздухом этот ТЭ возрастает. Максимальное значение достигается после контакта реакционной смеси с воздухом в течении месяца. При этом ТЭ при (485 – 545 К) уменьшается (рис. 1).

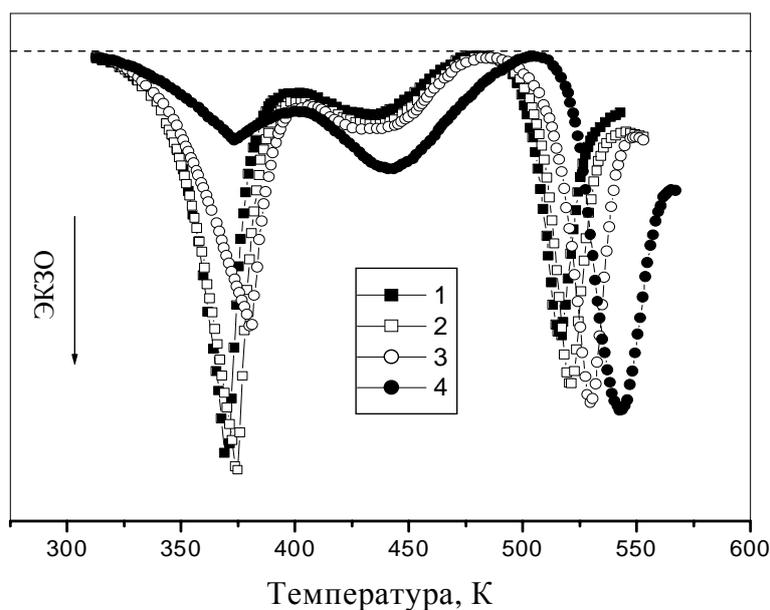


Рис. 1 – Тепловые эффекты реакции взаимодействия ЭФУ и линоленовой кислоты, катализатор $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}\cdot\text{FeCl}_4$ (1 масс. %, добавляли в момент исследования на ДСК) с разным временем выдержки: 1 – 45 суток, 2 – 30 суток, 3 – 15 суток, 4 – 7 суток.

Как показали дальнейшие эксперименты ТЭ при 373 К образуется только в контакте с воздухом реакционной смеси ЭФУ – ненасыщенная жирная кислота.

Методом ИК- и ПМР-спектроскопии, а также аналитическим методом было установлено, что ТЭ при 373 К (рис. 1) соответствует распаду перекисей, которые образуются как в ненасыщенных жирных кислотах, так и в фу-

рановом кольце ЭФУ. Впервые показано, что при взаимодействии кислорода воздуха с ЭФУ образуется промежуточное соединение – пероксидный мостик в положении 2,5 фуранового кольца, который под действием влаги и КОК превращается в гидропероксид с дальнейшим распадом и полимеризацией по радикальному механизму [10]. Кинетика окисления ЭФУ и последующие превращения изображены на (схеме 6). Подобный механизм был опубликован спустя 1 год [11].

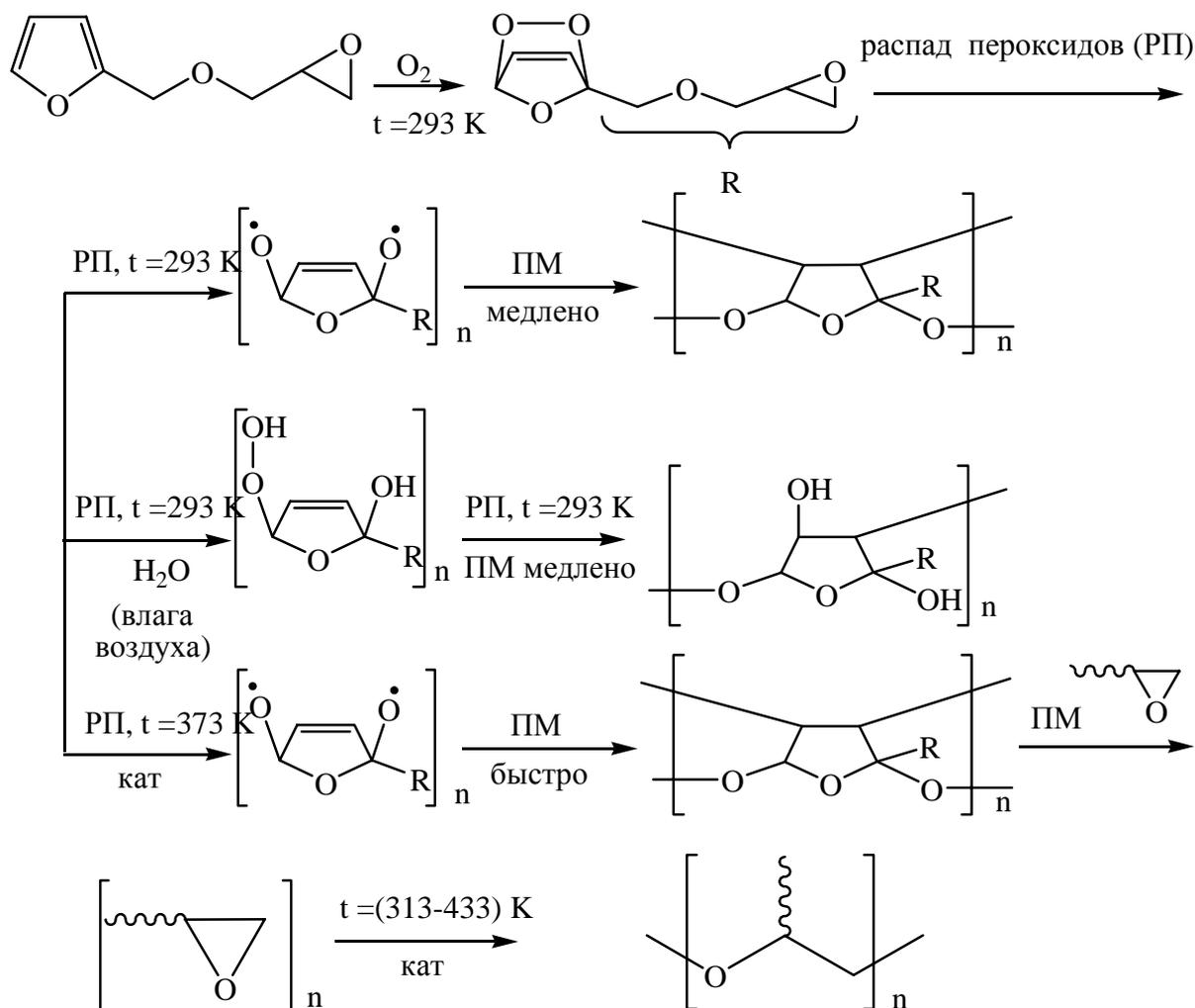


Схема 6 – Кинетика окисления ЭФУ

Производные ЭФУ с ненасыщенными жирными кислотами полимеризуются при УФ-облучении [12].

Физико-механические свойства полимерных материалов на основе ЭФУ и его производных представлены ниже в таблицах 1 – 3 [4 – 6, 13 – 14].

Следующая область использования ЭФУ это синтез «неизоцианатных» полигидроксиуретанов (ПГУ) линейного и сетчатого строения.

Таблица 1 – Физико-механические свойства покрытий на основе производных ЭФУ с насыщенными и ненасыщенными монокарбоновыми кислотами

Производные ЭФУ (ЭФУ + кислота)	Время высыхания до ст. 3, мин., при t = 180 °С	Физико-механические свойства покрытий			Содержание трехмерного полимера, %
		твёрдость, усл. ед.	прочность к удару, кг·см	эластичность при изгибе, мм	
Ненасыщенные кислоты					
Катализатор Et ₃ PhCH ₂ N·FeCl ₄ (1 масс. %)					
Линоленовая	25	0,65	50	1	96
Линолевая	30	0,57	50	1	96
Олеиновая	50	0,5	50	1	95
Акриловая	20	0,72	45	1	97,5
Катализатор Ph ₄ P·FeBr ₃ Cl					
Линоленовая	25	0,59	50	1	95
Линолевая	35	0,52	50	1	94
Олеиновая	50	0,47	50	1	95
Акриловая	20	0,65	50	1	97
Насыщенные кислоты					
Катализатор Et ₃ PhCH ₂ N·FeCl ₄ (1 масс. %)					
Каприловая	30	0,68	50	1	96
Пропионовая	30	0,7	50	1	97
Катализатор Ph ₄ P·FeBr ₃ Cl (1 масс. %)					
Каприловая	35	0,65	50	1	93,5
Пропионовая	30	0,71	45	1	95

Таблица 2 – Физико-механические свойства покрытий на основе производных ЭФУ с карбоксилсодержащими пентафталевыми полиэфирами

Композиция кислый эфир + ЭФУ	Время высыхания до ст. 3, мин., при t = 150 °С	Физико-механические свойства покрытий			Содержание трехмерного полимера, %
		твёрдость, усл. ед.	прочность к удару, кг·см	эластичность при изгибе, мм	
Катализатор (C ₂ H ₅) ₃ CH ₂ PhN·FeCl ₄ (1 масс. %)					
к.ч. = 132	90	0,65	30	1	96
к.ч. = 56	75	0,58	35	1	98
к.ч. = 25	30	0,51	50	1	89

Таблица 3 – Физико-механические свойства покрытий на основе производных ЭФУ с малеимидом и 5,5-диметилгидантоином

Композиция	Время отверждения, мин. при t = 150 °С	Физико-механические свойства покрытий			Содержание трехмерного полимера, %
		твёрдость, усл. ед.	удар, кг·с/см	эластичность при изгибе, мм	
Катализатор (C ₂ H ₅) ₃ PhCH ₂ N·FeCl ₄ (1 масс. %)					
МИ : ЭФУ – (1:1)	45	0,55	30	5	95
МИ : ЭФУ – (1:2)	10	0,65	10	–	98
ДМГ : ЭФУ – (1:1)	60	0,6	10	5	96
ДМГ : ЭФУ – (1:2)	20	0,7	–	–	99

Наличие оксиранового цикла в ЭФУ позволяет получить новый мономер – 4-(фурфурил-оксиметил)-1,3-диоксалан-2-он, фурансодержащий циклокарбонат (ФОПЦК), который является базовым элементом для синтеза «неизоцианатных» ПГУ.

Изучены процессы карбонизации ЭФУ под давлением и при атмосферных условиях, в присутствии аммониевых и фосфониевых солей (триэтилбензиламоний бромид (ТЭБАБ), триметилцетиламоний бромид (ТМЦАБ), тетраэтиламоний бромид (ТЭАБ), триэтилбензиламоний хлорид (ТЭБАХ), тетрафенилфосфоний бромид (ТФФБ), тетрабутиламоний бромид (ТБАБ)).

Синтез ПГУ проводили в две стадии:

I – реакция уретанообразования между ФОПЦК и диаминами (схема 7):

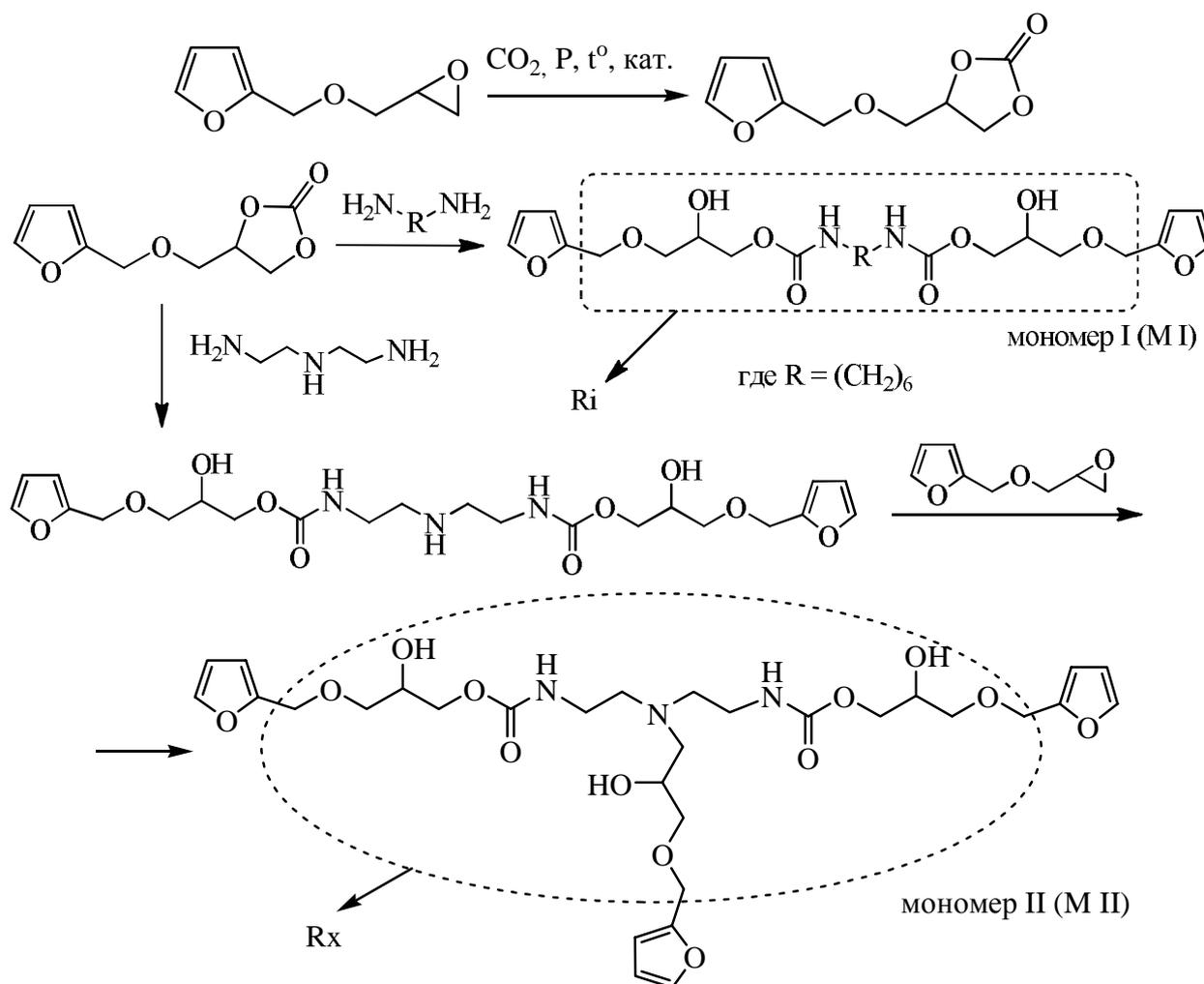


Схема 7 – Синтез фурансодержащих дигидроксиуретанов

II – реакция Дильса-Альдера (Д-А) между конечными фурановыми группами и гексаметилен-бис-малеимидом. Синтез линейного ПГУ (схема 8):

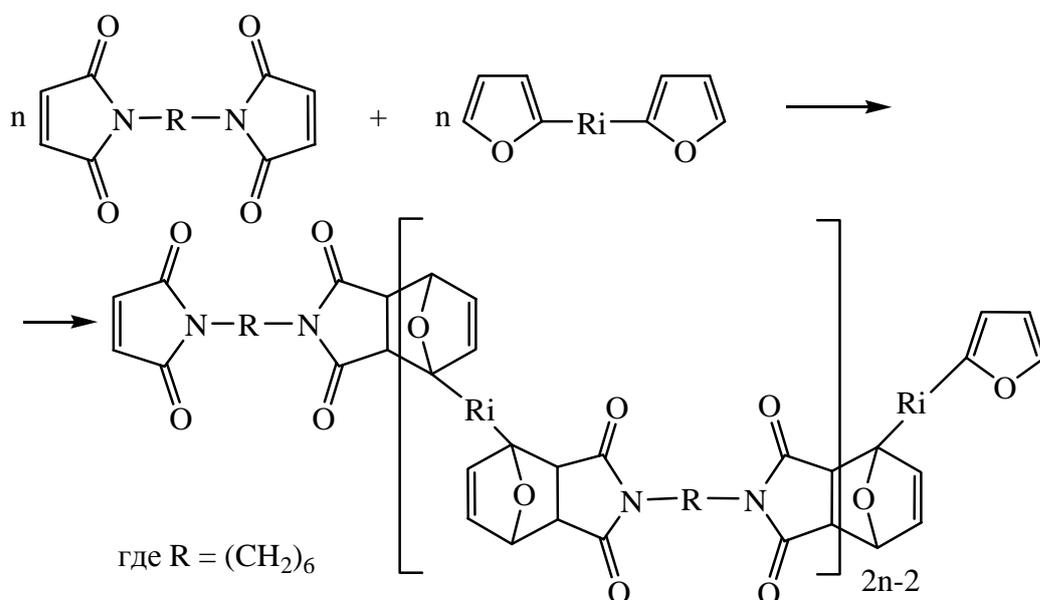


Схема 8 – Синтез линейных полигидроксиуретанов

Синтез сетчатого ПГУ (схема 9):

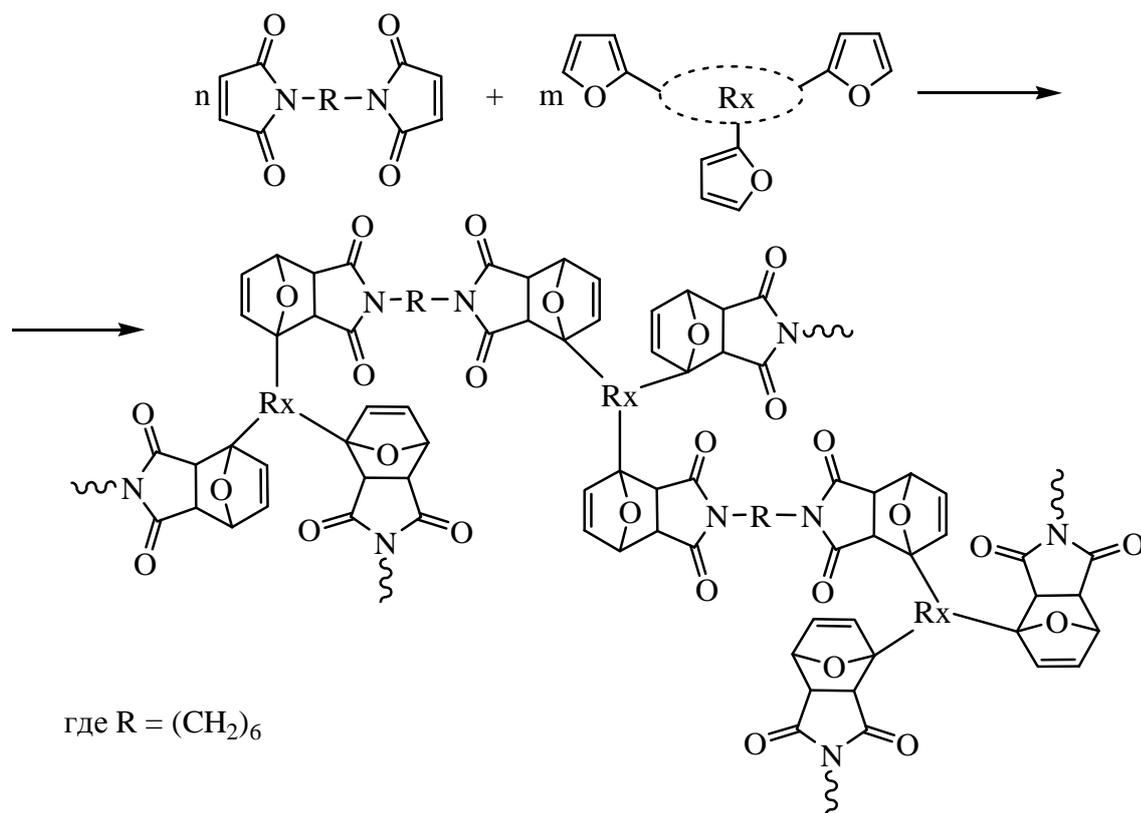


Схема 9 – Синтез сетчатых полигидроксиуретанов

Экспериментальные результаты процесса карбонизации хорошо описываются кинетическим уравнением первого порядка. E_a для реакций под атмосферным давлением составляет: для ТЭБАБ (E_a) = $73,4 \pm 0,6$ кДж/моль; для

ТМЦАБ (E_a) = $55,1 \pm 1,3$ кДж/моль; для ТЭАБ (E_a) = $55,1 \pm 1$ кДж/моль; для ТЭБАХ (E_a) = $63,9 \pm 3,2$ кДж/моль; для ТФФБ (E_a) = $54,6 \pm 3$ кДж/моль; для ТБАБ (E_a) = $53,5 \pm 2$ кДж/моль.

При синтезе мономеров I и II реакцию циклокарбонатной группы ФОПЦК с первичной аминогруппой диаминов контролировали методом ИК-спектроскопии по смещению полосы поглощения 1791 см^{-1} (C=O циклокарбонатной группы) в область 1709 см^{-1} (C=O уретановой группы). Реакцию оксиранового цикла ЭФУ с вторичной аминогруппой контролировали по изменению содержания эпоксидных групп.

Синтезированные соединения (мономер I и II) представляют собой вязкие жидкости светло-коричневого цвета. Кинетические параметры реакции уретанообразования изучены методом ДСК [5, 6]. Значения (E_a) находятся в пределах 100 ± 20 кДж/моль.

Адукты Д-А исследовали на модельных реакциях методом ПМР спектроскопии. Кинетические параметры реакций Д-А исследовали методом ДСК. Значения (E_a), в зависимости от методов расчета, находятся в пределах 45 ± 12 кДж/моль.

На основе синтезированных мономеров и бисмалеимида получены линейные и сетчатые ПГУ, использование мономера II (М II) в сочетании с мономером I (М I) позволяет варьировать межузловое расстояние сетчатых ПГУ. Физико-механические свойства синтезированных ПГУ представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства покрытий на основе ПГУ

Состав полимеров	Твердость, усл. ед.	Удар, кгс·см	Изгиб, мм	Время высыхания до Ст. 3, 65°C	Содержание трехмерного полимера, %	
					ацетон	ДМАА
М I	0,65	10	5	55 мин	–	–
М II	0,68	30	1	40 мин	95	9
М II : М I (0,75 : 0,25)	0,60	35	1	40 мин	87	19
М II : М I (0,25 : 0,75)	0,55	40	1	45 мин	80	17

Как видно из таблицы 4, физико-механические свойства ПГУ можно изменять в зависимости от строения фурансодержащих гидроксиуретанов. Гель-фракция в ацетоне для всех сетчатых полимеров, преимущественно вы-

сокая, а гель-фракция в диметилацетамиде (ДМАА) – низкая. Это указывает на то, что в высококипящем растворителе (ДМАА) проходит ретродиеновая реакция. В низкокипящем растворителе (ацетон) – ретродиеновая реакция не проходит.

Вывод.

ЭФУ являясь продуктом переработки биомассы, есть потенциально интересным мономером, на базе которого можно получать полимерные материалы разного класса с различными физико-механическими свойствами.

Список литературы: 1. Zehui Z. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid / Z. Zehui, K.Z. Zongbao // *Bioresource Technology*. – 2010. – No 101. – P. 1111 – 1114. 2. Boisen A. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid / [A. Boisen, T.B. Christensen, W. Fub et al.] // *Chemical engineering research and design*. – 2009. – No 87. – P. 1318 – 1327. 3. Мамедов Р.И. Прессматериал на основе фенолофурфурольной смолы / [Р.И. Мамедов, С.И. Садых-Заде, Б.Ю. Трифель и др.] // *Пластмассы*. – 1973. – № 7. – С. 30 – 33. 4. Karateev A. New network polymers based on furfurylglycidyl ether / [A. Karateev, A. Koryagin, D. Litvinov et al.] // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2008. – Vol. 2, No 1. – P. 19 – 26. 5. Литвинов Д.А. Комплексные ониевые соли катализаторы полимеризации производных фурфурилглицидилового эфира / Д.А. Литвинов, Л.А. Сумцова, А.М. Каратеев // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – № 5. – С. 152 – 155. 6. Корягин А.Г. Новые сетчатые полимеры на основе линейных олигомерных глифталевых и пентафталевых смол / А.Г. Корягин, Л.А. Сумцова, А.М. Каратеев // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – № 5. – С. 129 – 134. 7. Каратеев А.М. Новые комплексные катализаторы в реакциях синтеза полимеров и вспомогательных веществ: дис. ... док. хим. наук: 02.00.06 / Каратеев Арнольд Михайлович. – М., 1990. – 426 с. 8. Крамаренко В.Ю. Кинетическая модель неизотермической тримеризации гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид-третичный амин / В.Ю. Крамаренко // *Укр. Хим. Журн.* – 2007. – Т. 73, № 11. – С. 58 – 63. 9. Берштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с. 10. Каратеев А.М. Кинетика и механизм полимеризации фурфурилглицидилового эфира и его производных / А.М. Каратеев, Д.А. Литвинов // *Полимерный журнал*. – 2009. – Т. 31, № 2. – С. 150 – 155. 11. Simon J.H. On the curious oxidations of 2-furylethanol / [J.H. Simon, W.K. David, W.T. Andrew et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – Vol. 51. – P. 720 – 723. 12. Литвинов Д.О. Кинетика фотополімеризації похідних фурфурилгліцидного етеру / [Д.О. Литвінов, Д.С. Ребров, Л.А. Сумцова, А.М. Каратеев] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – № 4. – С. 69 – 72. 13. Корягин А.Г. Фурфурилгліцидний етер – структуроутворювач лінійних полімерів / [А.Г. Корягин, О.Ю. Воронін, Л.А. Сумцова, А.М. Каратеев] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – № 3. – С. 77. – 82. 14. Каратеев А.М. Гетероциклические азотсодержащие сетчатые полимеры / А.М. Каратеев, А.Г. Корягин, Л.А. Сумцова // *Полимерный журнал*. – 2008. – Т. 30, № 3. – С. 217 – 221.

References: 1. Zehui Z. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid / Z. Zehui, K.Z. Zongbao // *Bioresource Technology*. – 2010. – No 101. – P. 1111 – 1114. 2. Boisen A. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid / [A. Boi-

ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2015. № 50 (1159) 149

ena, T.B. Christensena, W. Fub et all.] // Chemical engineering research and design. – 2009. – No 87. – P. 1318 – 1327. **3.** Mamedov R.I. Pressmaterial na osnove fenolofurfurol'noj smoly (Press material based on furfural phenol resin) / [R.I. Mamedov, S.I. Sadyh-Zade, B.Ju. Trifel' i dr.] // Plastmassy. – 1973. – № 7. – P. 30 – 33. (in Russian). **4.** Karateev A. New network polymers based on furfurylglycidyl ether / [A. Karateev, A. Koryagin, D. Litvinov et all.] // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – Vol. 2. – No 1. – P. 19 – 26. **5.** Litvinov D.A. Kompleksnye onievye soli katalizatory polimerizacii proizvodnyh furfurylglicidilovogo jefira (Complex onium salt catalysts of polymerization derived of furfuryl glycidyl ether) / D.A. Litvinov, L.A. Sumcova, A.M. Karateev // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2005. – № 5. – P. 152 – 155. (in Russian). **6.** Korjagin A.G. Novye setchatye polimery na osnove linejnyh oligomernyh gliftalevyh i pentaftalevyh smol (The new cross-linked polymers based on linear oligomeric glyptal and pentaphthalic resins) / A.G. Korjagin, L.A. Sumcova, A.M. Karateev // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2005. – № 5. – P. 129 – 134. (in Russian). **7.** Karateev A.M. Novye kompleksnye katalizatory v reakcijah sinteza polimerov i vspomagatel'nyh veshhestv: dis. ... dok. him. nauk: 02.00.06 / Karateev Arnol'd Mihajlovich. – Moscow, 1990. – 426 p. (in Russian). **8.** Kramarenko V.Ju. Kineticheskaja model' neizotermicheskoy trimerizpcii geksametilendiizocianata v prisutstvii kataliticheskoy sistemy jepoksid-tretichnyj amin (Kinetic model of non-isothermal trimerization of hexamethylene diisocyanate in the presence of a catalyst system epoxy tertiary amine) / V.Ju. Kramarenko // Ukr. Him. Zhurn. – 2007. – Vol. 73. – № 11. – P. 58 – 63. (in Russian). **9.** Bershtejn V.A. Differencial'naja skanirujushhaja kalorimetrija v fizikohimii polimerov (Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers) / V.A. Bershtejn, V.M. Egorov. – Leningrad: Himija, 1990. – 256 p. (in Russian). **10.** Karateev A.M. Kinetics and polymerization relations of furfurylglycidyl ether and its derivatives / A.M. Karateev, D.A. Litvinov // Polymer Journal. – 2009. – Vol. 31. – Issue 2. – P. 150 – 155. **11.** Simon J.H. On the curious oxidations of 2-furylethanol / [J.H. Simon, W.K. David, W.T. Andrew et all.] // Tetrahedron Letters. – 2010. – Vol. 51. – P. 720 – 723. **12.** Litvinov D.O. Kinetyka fotopolimeryzatsiyi pokhidnykh furfurylhitsydnoho eteru (Photopolymerization kinetics of ester derivatives of furfuryl glycidyl ether) / [D.O. Litvinov, D.S. Rebrov, L.A. Sumtsova, A.M. Karateev] // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2006. – № 4. – P. 69 – 72. (in Ukrainian). **13.** Koryahin A.H. Furfurylhitsydnyy eter – strukturoutvoryuvach liniynykh polimeriv (Furfuryl glycidyl ether is a structurant of linear polymers) / [A.H. Koryahin, O.Yu. Voronin, L.A. Sumtsova, A.M. Karateev] // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2006. – № 3. – P. 77 – 82. (in Ukrainian). **14.** Karateev A.M. Heterocyclic nitrogen cross-linked polymers based on furfurylglycidyl ether / A.M. Karateev, A.G. Koryagin, L.A. Sumtsova // Polymer Journal. – 2008. – Vol. 30. – Issue 3. – P. 217 – 221.

Поступила (Received) 25.11.15