

УДК 678.664.668.968.1/9

Получение пятичленных циклокарбонатсодержащих мономеров и олигомеров и их применение для синтеза полимеров

А.Ю. Филипович, Л.В. Ермольчук, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Рассмотрены методы синтеза мономеров и олигомеров, содержащих 5-членную циклокарбонатную группу. Особое внимание уделено технологически привлекательному пути получения циклокарбонатов (ЦК) по реакции эпоксидных соединений с диоксидом углерода. В последние годы многие исследования посвящены реакции карбонизации эпоксидированных растительных масел, что позволяет получать биоматериалы, способные стать альтернативой полимерным материалам на основе нефтяного сырья. Синтез ЦК рассматривается как один из важных способов сокращения глобальной эмиссии CO₂ и поисков промышленных способов его использования.

Ключевые слова: циклокарбонат, диоксид углерода, эпоксидное соединение, эпоксидированные растительные масла.

Введение.

Мономеры и олигомеры, содержащие реакционноспособные функциональные группы, очень важны для развития полимерной химии и технологии. Введение функциональных групп в полимеры используется для модификации комплекса их свойств, прежде всего таких как адгезия. Полимерные материалы, содержащие различные функциональные группы, отличаются по срокам сохранения реакционной способности, по характеру воздействия на окружающую среду или по токсикологической опасности получения их в производстве.

Повышенное внимание в последнее время уделяется получению полимеров, содержащих 5-членную циклокарбонатную (ЦК) группу [1]. Эта группа может присутствовать как в основной, так и в боковой цепи полимера или быть концевой. Использование ЦК производных эффективно по многим причинам. ЦК группа относится к высокополярным. Благодаря способности вступать в реакции присоединения, замещения, полимеризации и конденсации, ЦК нашли применение в промышленности органического синтеза для получения гликольуретанов, оксазолидонов, виниленакарбоната и ряда оксиалкилированных соединений [2]. Органические ЦК, особенно этилен- и пропиленциклокарбонат, нашли широкое промышленное применение в качестве мономеров для синтеза поликарбонатов, в производстве электролитических элементов питания, реагентов для получения химикатов медицинского и сельскохозяйственного назначения.

Особый интерес связан с реакцией ЦК с аминами, приводящей к получению гидроксиуретанов без использования экологически опасных изоцианатов. В зависимости от функциональности циклокарбонат- и аминоксодержащих материалов образуются линейные или сшитые полиуретаны. Пока эти материалы не имеют большого коммерческого значения, но все большее количество работ посвящено методам получения мономеров и олигомеров, содержащих ЦК группы, и изучению их применения для создания термопластичных и терморезистивных систем.

Пути синтеза ЦК освещены в ряде обзорных статей [2–5], однако работы в этом направлении актуальны и в настоящее время. Наибольшее внимание уделяется реакции оксирансодержащих соединений с диоксидом углерода [5]. Реакция технологически несложна и может проводиться как при атмосферном, так и при повышенном давлении с высоким выходом [6]. Эта реакция часто используется для превращения полифункциональных эпоксидных смол в полифункциональные циклокарбонатные смолы.

Среди способов получения ЦК описано взаимодействие α , β -диолов с хлорангидридами угольной кислоты, со сложными алкиловыми эфирами угольной или хлоругольной кислот, с циклическими эфирами угольной кислоты [2, 7].

Пути синтеза ЦК включают реакцию карбонатов щелочных металлов с оксирансодержащими соединениями [8], трансэтерификацию 1,2-гликолей с

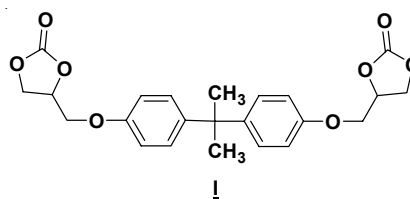
этиленкарбонатом [9], реакцию оксиранов с β -бутиролактоном [10], окислительное присоединение CO_2 к олефинам, реакцию циклизации пропаргилового спирта в присутствии CO_2 [11]. Обсуждается образование ЦК по реакции кеталей с 1,2-гликолем и циклогексаном в присутствии сверхкритического CO_2 [12]. Однако ни одна из этих реакций не является технологически такой же простой как прямое взаимодействие эпоксидных соединений с диоксидом углерода. Химия диоксида углерода, с точки зрения очистки окружающей среды от его значительного накопления в результате жизнедеятельности человека и его превращения в полезные вещества, в том числе полимерные материалы, имеет значительный научный и практический интерес. Углекислый газ является распространенным, недорогим ресурсом для получения карбонатов. Большое внимание ученых уделяется изучению методов введения CO_2 в органические соединения. Реакция оксиранов с CO_2 , которая позволяет получать с высоким выходом пятичленные ЦК, является наиболее привлекательной как с экономической, так и с экологической точек зрения. Введение двуокиси углерода в углерод-кислородную связь эпоксидного (оксиранового) кольца обычно требует высокой температуры и повышенного давления. Поэтому одной из важных задач для создания оптимального технологического процесса синтеза является изучение влияния различных катализаторов на условия реакции. Представляет интерес обобщение и систематизация научных публикаций и патентов по способам синтеза ЦК-содержащих мономеров и олигомеров, а также по созданию новых полимерных материалов на основе ЦК и их практическому использованию.

1. Синтез ЦК функциональных олигомеров из эпоксидов.

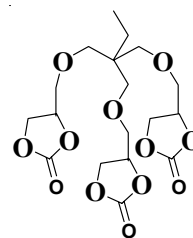
Наибольший научный и практический интерес представляет синтез ЦК из эпоксисоединений путем каталитического присоединения диоксида углерода. Способ нашел промышленное применение благодаря доступности сырья и сравнительно простой технологии.

В ряде работ изучали присоединение CO_2 к эпоксидным смолам на основе бисфенола А с образованием ЦК функциональных полимеров (I) [13–17]. Rokicki с сотрудниками обобщили исследование катализа реакции глицидилсодержащих мономеров и олигомеров с CO_2 солями щелочных металлов и краун-эфиром [18]. Kim с сотрудниками исследовали влияние различных четвертичных солей аммония на присоединение CO_2 к эпоксидным смолам на основе бисфенолов А и S [19]. Диоксид углерода присоединялся к другим глицидиловым эфирам с образованием полифункциональных ЦК [20]. December и Harris присоединили CO_2 к триглицидиловому эфиру триметилпропана с образованием сшивающего

агента, содержащего трициклокарбонатные группы (II) [21].

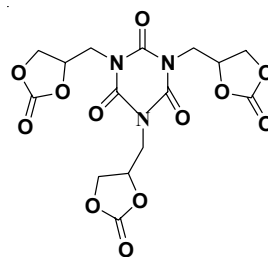


I



II

Noomen с сотрудниками описали получение трис(2-окси-1,3-диоксолан-4-метил) изоцианурата (III) по реакции триэпоксиизоцианурата (ТЭИЦ) с диоксидом углерода [22].



III

Сообщается, что карбонат ТЭИЦ менее токсичен и опасен в работе чем ТЭИЦ.

Frischinger с сотрудниками провели реакцию диглицидилового эфира гексагидрофталевого ангидрида с CO_2 с образованием бис(циклокарбоната) [23]. Они также сообщили о синтезе бис(циклокарбоната) по реакции глицеринциклокарбоната с диизоцианатом:

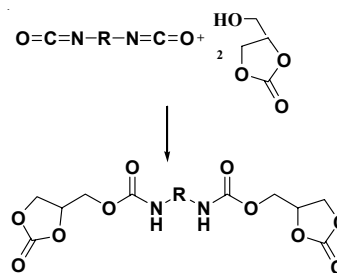


Схема 1

Zhu с сотрудниками получили полисилоксан, содержащий ЦК группы в боковой цепи при гидролизе

полигидрометилсилоксана с разными винилпроизводными ЦК [24]. Нуе провел реакцию винилового эфира глицеринциклокарбоната с различными полисилоксанами [25].

Анализ существующих способов получения ЦК позволил определить условия взаимодействия эпоксидных олигомеров с диоксидом углерода [26, 27] и получить соответствующие ЦК. Были получены как линейные, так и разветвленные ЦК, в состав которых входит от одной до четырех ЦК групп. Кроме того, эти олигомеры могут содержать также эпоксидные и (или) гидроксильные группы, что, как утверждают авторы [2], позволяет регулировать содержание, вид концевых функциональных групп и получать олигомеры заданной функциональности. Установлено, что в реакции с диоксидом углерода глицидилловые эфиры фенола, спирта и кислоты близки по реакционной способности. Более детально условия синтеза были исследованы на примере крезилглицидилового эфира (КГЭ). Методами ИК-спектроскопии и ДСК было установлено [27], что КГЭ не взаимодействует с диоксидом углерода без катализаторов, и катализаторы (галогениды солей щелочных металлов, тетраалкиламмония) при температуре 423–453 К в присутствии CO_2 не взаимодействуют с эпоксидными соединениями. Каталитическая активность четвертичных аммониевых солей определяется, в основном, их растворимостью в исходном эпоксидном соединении и образующемся ЦК. В случае плохо растворимых катализаторов – тетраметиламмонийгалогенидов скорость реакции заметно ниже, чем для хорошо растворимых тетраэтил- и тетрабутиламмонийгалогенидов.

Из сопоставления полученных значений константы скорости реакции карбонатизации были сделаны следующие выводы: каталитическая активность галоиданионов четвертичных аммониевых солей возрастает в ряду:

$\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$; органический радикал четвертичной соли не оказывает существенного влияния на значения константы скорости, исключение составляют лишь соли с метильным радикалом, которые менее растворимы в ЭС. Каталитическая активность галоидных солей щелочных металлов возрастает с увеличением радиуса катиона. По мнению авторов работы [27], стабильное качество олигоэфирциклокарбонатов, вероятно, обусловлено олигомераналогичным превращением эпоксидной группы в циклокарбонатную, наличие которой подтверждают данные анализов: гельхроматографического (по молекулярно-массовому распределению), ИК-спектроскопии (наличие пика 1800 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп в ЦК), химического (совпадение расчетного и фактического чисел омыления) [28].

Использование растворителей не всегда эффективно

в реакции CO_2 с эпоксидами из-за низкой растворимости CO_2 в традиционных растворителях. Во многих работах реакция проводится без обычного растворителя, а функцию растворителя выполняет эпоксид. Иногда ЦК может быть растворителем CO_2 в сверхкритическом состоянии, хотя в этом случае необходимо применение высокого давления. Альтернативным решением может быть использование ионной жидкости как растворителя и катализатора, учитывая высокую растворимость CO_2 в ионной жидкости. В случае использования ионной жидкости, например, солей 1-алкил-3-метилимидазолина, установлено повышение активности катализатора с увеличением длины алкильной цепочки, повышением нуклеофильности аниона, давления CO_2 , а также присутствия кислоты Льюиса в виде бромиды цинка [29].

По результатам кинетических исследований рядом авторов предложен следующий механизм реакции катализа галогенидами алкиламмония – наиболее часто используемыми для превращения эпоксида в ЦК:

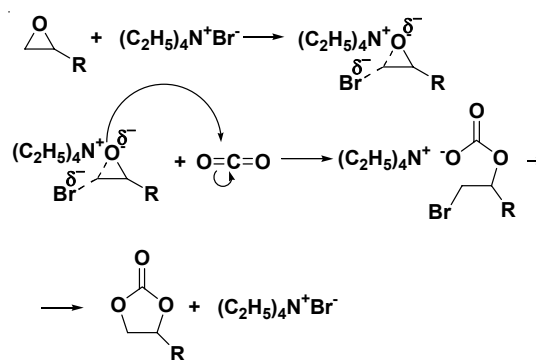


Схема 2

Реакция проходит через нуклеофильную атаку галоид-иона на эпоксидное кольцо с образованием β -галоалкоксид-иона, который затем взаимодействует с CO_2 с последующей циклизацией и регенерацией галоид-иона.

В заключение необходимо отметить, что работы последних лет разных групп ученых связаны, в основном, с поиском наиболее эффективных условий синтеза ЦК из эпоксидных соединений.

2. Синтез ЦК функциональных ненасыщенных мономеров и олигомеров.

Метакрилат пропиленкарбоната (ПКМА, IV) получали несколькими путями синтеза, которые представлены на схеме 3. Эти методы включают: взаимодействие глицидилметакрилата с CO_2 [30–32]; перэтерификацию глицеринциклокарбоната с метилметакрилатом (ММА) [33]; реакцию глицеринциклокарбоната с метакрилоилхлоридом [34, 35]; реакцию хлорформиата глицеринциклокарбоната с метакриловой кислотой [36].

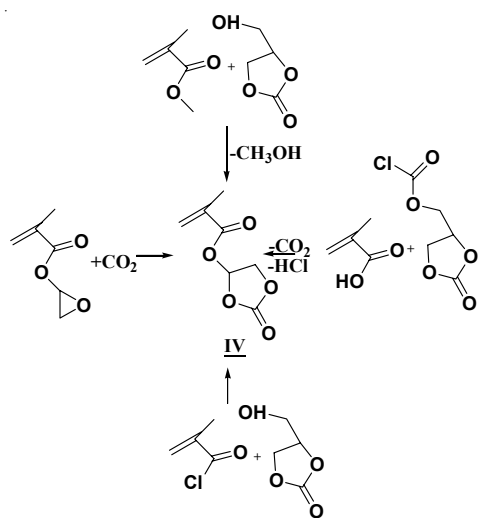
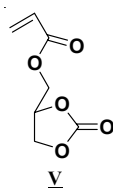


Схема 3

Акрилат пропиленкарбоната (ПКА) (V) получали, используя те же методы [30, 35, 37]:



Хлорформат глицеринциклокарбоната был также использован для синтеза циклокарбонатных производных на основе гидроксипропилакрилата VI (схема 4) [36]:

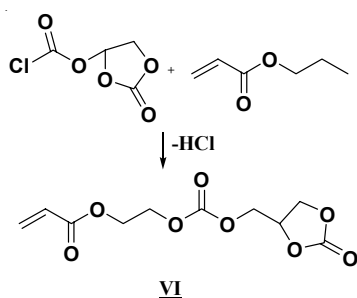


Схема 4

Хотя синтезы этих мономеров относительно просты, сообщалось, что ПКМА и ПКА чрезвычайно реакционноспособны и полимеризуются при очистке перегонкой, даже в присутствии больших количеств ингибитора [35]. Альтернативные методы очистки мономера включают кристаллизацию [38] и колоночную хроматографию [31]. Более ранняя ссылка с описанием гомополимеризации ПКМА указывала на получение нерастворимого, очевидно, сшитого продукта [33]. Подобные результаты были описаны при гомополимеризации акриловых мономеров Brosse

с сотрудниками [36]. Однако D'Alielo и Huemmer, а также Katz смогли получить растворимый гомополимер ПКМА, используя тщательно очищенный мономер.

Из-за нестабильности, отмеченной для очищенного ПКМА, Kihara и Endo проводили гомополимеризацию частично очищенного мономера [31]. Они нашли, что гомополимеризация в объеме приводит к получению нерастворимого полимера, в то время как полимеризация в хорошем растворителе (диметилсульфоксид) заканчивается образованием полимера, который растворим в биполярных апротонных растворителях. При анализе молекулярно-массового распределения гомополимера они наблюдали малое количество высокомолекулярной фракции. Они так же, как Brosse с сотрудниками [36], предположили, что макрорадикал может отщеплять протон от циклокарбонатного кольца, что приводит к разветвлению цепи и в конце концов к гелеобразованию. В дальнейших исследованиях Kihara и Endo проводили гомополимеризацию MMA в присутствии пропиленкарбоната. Анализ ИК-спектров полосы карбонильной группы продукта реакции после его выделения и очистки позволил сделать вывод о том, что некоторая часть пропиленкарбоната превратилась в полимер. Этот эксперимент подтвердил факт того, что происходит передача цепи в месте ЦК кольца; однако точное место передачи в работе не определено.

Кроме гомополимеризации изучали сополимеризацию мономеров, содержащих ЦК группы, с рядом винильных производных. D'Alielo и Huemmer провели сополимеризацию ПКА со стиролом, винилацетатом, гексилметакрилатом, MMA, метилакрилатом и определили состав сополимера [35]. Schneider и Neerman изучали сополимеризацию ПКМА и ПКА с метилакрилатом, MMA, бутадиеном и этиленом [39]. Wendler с сотрудниками изучали сополимеризацию ПКМА со стиролом в растворе [38]. Если сополимеризация проводилась в диметилформамиде (ДМФА), наблюдалось увеличение линейных размеров молекулы с повышением степени конверсии, в то время как в толуоле наблюдаемое увеличение скорости превращения приводило к получению осадка полимеризующегося продукта. Эти результаты не вызывают удивления, поскольку ЦК группа – высокополярная. Поэтому биполярный апротонный растворитель ДМФА – хороший растворитель для ЦК гомополимера, а толуол нет.

Виниленкарбонат. Другой мономер, который вызывает определенный интерес – виниленкарбонат VII. Хотя полимеры и сополимеры виниленкарбоната не содержат концевых ЦК групп в чистом виде, эти полимеры имеют применение, подобное тем, в которых ЦК группа действительно концевая в полимерной цепочке. Впервые Newman и Addor сообщили о получении виниленкарбоната в процессе хлорирования-дегидрохлорирования, как показано [40]:

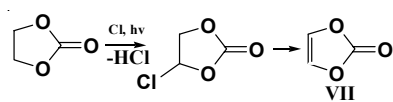
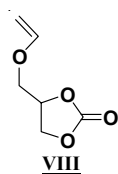


Схема 5

Newman с сотрудниками провели гомополимеризацию винилкарбоната с использованием бензоилпероксида. Field и Schaeffgen изучали гомополимеризацию более детально и нашли, что с использованием улучшенного способа очистки мономера может быть получен поливинилкарбонат большой молекулярной массы [41]. Krebs и Schneider провели гомополимеризацию винилкарбоната с фотоиницированием и нашли, что очистка мономера с частичным удалением примесей хлорпроизводных важна для достижения высокой молекулярной массы полимера и большой скорости полимеризации [42].

Krebs и Schneider также проводили реакцию сополимеризации винилкарбоната с винилиденхлоридом и хлортрифторэтиленом [42]. Оказалось, что хлортрифторэтилен – хороший сомономер с винилкарбонатом. Hayashi и Smets изучали сополимеризацию винилкарбоната с vinylацетатом, винилхлоридом, MMA, винилпирролидоном, Ст и малеиновым ангидридом [43]. Judge и Price изучали сополимеризацию винилкарбоната со Ст, MMA, vinylацетатом и винилсульфидом [44]. Tjisma с сотрудниками изучали сополимеризацию винилкарбоната с N-винил-2-пирролидоном и этилвиниловым эфиром [45]. Для того чтобы получить гидрофильные сополимеры, содержащие ЦК группы, Chen с сотрудниками проводили сополимеризацию винилкарбоната с N-винилметилацетамидом [46]. Как оказалось, винилкарбонат является одним из немногих высоко-реакционных 1,2-замещенных виниловых мономеров. Он может легко гомо- и сополимеризоваться с широким кругом сомономеров. Однако, синтез и очистка мономера затруднительны и могут осложнять его коммерческое использование.

Виниловый эфир глицеринкарбоната. Nishikubo с сотрудниками описали синтез винилового эфира глицеринкарбоната (VIII) из глицидилвинилового эфира с использованием 3 способов реакции: с CO₂; с β-бутиролактоном и с гидридкарбонатом натрия [47]. Реакция с CO₂ имеет самый высокий выход продукта реакции, другие способы также имеют определенный выход продукта с образованием побочных соединений.



Гомополимеризация продукта (VIII) проводилась методом катионной полимеризации с использованием BF₃·2OEt₂. Полимер был растворим в биполярных

апротонных растворителях. Также проводили свободнорадикальную сополимеризацию с мономерами с такими электроноакцепторными группами как метилакрилат, малеиновый ангидрид, акрилонитрил и N-фенилиимид.

Винилэтиленкарбонат. Bissinger с сотрудниками первыми сообщили о синтезе винилэтиленкарбоната (4-винил-1,3-диоксолан-2-он, ВЭК, IX) по реакции 3-бутен-1,2-диола с диэтилкарбонатом [48]. Pritchard с сотрудниками получили ВЭК при катализе реакции 3,4-эпокси-1-бутена с CO₂ (схема 6) [49]. Им удалось провести гомополимеризацию ВЭК с образованием твердого стеклообразного материала.

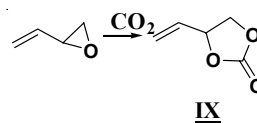


Схема 6

Asahara с сотрудниками провели изучение гомо- и сополимеризации ВЭК [50]. При гомополимеризации ВЭК в объеме при температуре 60 и 80 °С с использованием в качестве инициаторов бензоилпероксида или азобисизобутиронитрила наблюдается низкая (17–43 %) степень превращения. Они сообщили, что точка размягчения полученного гомополимера составляет около 150 °С. Достижение высокой молекулярной массы для ВЭК затруднительно. Поскольку ВЭК представляет собой замещенный аллильный мономер, как пишут авторы, в процессе полимеризации могут происходить реакции обрыва цепи, что ограничивает молекулярную массу и степень превращения мономера.

Asahara с сотрудниками провели сополимеризацию ВЭК со стиролом, vinylацетатом и малеиновым ангидридом. Показано, что ВЭК практически не реагировал со стиролом, но легко сополимеризовался с vinylацетатом.

Описана сополимеризация ВЭК с MMA, этилакрилатом (ЭА), бутилметакрилатом (БМА) и Ст [51]. Состав продуктов реакции определяли используя ИК-спектроскопию и были рассчитаны соотношения ВЭК с MMA, ЭА и Ст. Результаты исследований соответствовали предыдущим работам.

Webster и Crain также описали сополимеризацию ВЭК [52]. Сополимеризация раствора ВЭК с бутилакрилатом (БА) и vinylацетатом (ВА) подтвердила более ранние исследования их реакционной способности. Показано, что полного превращения мономера в полимер не происходит в случае сополимеризации ВЭК с БА. Интересен тот факт, что примерно 2/3 участвовавшего в сополимеризации ВЭК превращается в сополимер. Сополимер ВЭК с БА смогли очистить удалением непрореагировавшего ВЭК с использованием тонкопленочной вакуумной перегонки. Сополимеризация ВЭК с ВА приводит к полному израсходованию

ВЭК. ВЭК довольно существенно увеличивает T_g сополимера, определенную методом ДСК. Экстраполяция отношения T_g – состав для этих сополимеров дала область T_g гомополимера ВЭК 100–115 °С.

В другой работе проводили сополимеризацию ВЭК с винилнеонаноатом и винилнеодеканатом свободнорадикальной сополимеризацией в растворе [53]. При содержании ВЭК до 50 % достигается количественно определяемая степень превращения. Сополимеры хорошо растворялись в разных полярных растворителях, но при повышенном содержании ВЭК (~ 40–50 %) требуется введение биполярных апротонных растворителей. Экстраполяция данных дифференциально-сканирующей калориметрии T_g в этой работе указывала, что гомополимер ВЭК имеет область стеклования 106–144 °С.

ВЭК вводился в ряд винилацетат/бутилакрилатных латексов [52]. Уровень введения ВЭК в латекс составлял 5–15 %. Размер частиц, вязкость, pH латексов, содержащих ВЭК, соответствовали контрольным образцам. Введение ВЭК существенно увеличивало T_g и минимальную температуру пленкообразования. Проведение сополимеризации ЦК подтверждалось методом ИК-спектроскопии. Особенностью мономера ВЭК является то, что он может сополимеризоваться с олеиновыми мономерами с использованием в качестве катализаторов переходных металлов [54].

3. Циклокарбонатсодержащие олигомеры на основе растительных масел и их применение для синтеза полимеров.

Мировая наука все более широко признает, что накопление полимерных отходов приводит к загрязнению окружающей среды. Употребление полимеров длительного использования для временного применения (упаковка пищевых продуктов, медицинских и гигиенических материалов, бытовой химии и т. д.) не является экономически оправданным, поскольку большинство синтетических полимеров производится из нефтепродуктов и не подвергается биологическому разложению [55, 56]. Поэтому необходимость разработки биоразлагаемых полимеров и, в частности, полученных из агропромышленных ресурсов не вызывает сомнений.

Растительные масла представляют наиболее важным классом возобновляемых ресурсов, в силу их доступности и многочисленности применений в разных областях производства и жизнедеятельности человека. В последнее время на основе растительных масел методами радикальной, катионной полимеризации и поликонденсации были получены различные олигомеры, полимеры и блоксополимеры, которые обладают широким спектром теплофизических и механических свойств – от мягких и гибких каучуков до жестких и твердых пластиков [57–62]. Исследования модификации растительных масел в качестве

возобновляемого сырья для синтеза новых мономеров и полимерных материалов являются весьма перспективным.

В последние годы эпоксицированные растительные масла привлекают все большее внимание исследователей, особенно в полимерной промышленности, поскольку они являются экологически чистыми, не токсичными, экономичными, производятся из доступных, природно-возобновляемых растительных источников сырья [63, 64]. Преобразование растительных масел с ненасыщенными связями в полимеризационноспособные оксигенные олигомеры обычно проводится по реакции Прилежаева. Каталитическое эпоксицирование перекисью водорода проводится при использовании различных катализаторов, в частности кислых ионообменных смол. На схеме 7 приведена в общем виде реакция получения эпоксицированного растительного масла.



Схема 7

Особенный интерес вызывает эпоксицирование растительных масел, которое проводится в присутствии энзимов. Этот метод является безопасным и экологически чистым, конверсия растительных масел обычно превышает 90 %. Био-эпоксицированные растительные масла являются потенциальными материалами для «зеленой химии», которые могут частично заменить полимеры на нефтехимической основе. Метод эпоксицирования является практически важной реакцией в органическом синтезе, так как высокая реакционная способность оксиранового кольца позволяет легко трансформировать его в желаемую функциональную группу, что позволяет проводить дальнейшую модификацию свойств полимерных материалов на основе растительных масел [65].

Реакция диоксида углерода с эпоксицированными растительными маслами обычно осуществляется под давлением и в присутствии различных катализаторов, таких как: тетраалкиламмониевые соли (бензилтриэтиламмоний хлорид, тетрабутиламмоний

бромид и др.), иодистый калий, активированный 18-краун-6 и др. [64–72].

Методы карбонизации эпоксицированных растительных масел отличаются как выбором катализатора или смеси катализаторов, что определяет технологические параметры процесса (временной и температурный режим, давление в реакторе по ходу процесса), так и выбором агрегатного состояния CO_2 (газообразное или сжиженное состояние, насыщение раствора). Так, карбонизированные метиловые эфиры соевого масла были получены при атмосферном давлении из эпоксицированных метиловых эфиров соевого масла путем введения диоксида углерода в оксирановую группу [67]. Карбонизация была выполнена путем барботирования углекислого газа через эпоксицидный эфир, не содержащий примесей, при атмосферном давлении в присутствии катализатора тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ). Анализ реакционной смеси показал, что 42 % эпоксицидных групп были карбонизированы после выдержки в течение 18 ч при температуре 80 °С, в присутствии 1 % вес. катализатора, и 63 % – при использовании жидкого диоксида углерода при давлении 54 атм.

Взаимодействие эпоксицированных растительных масел с углекислым газом с образованием ЦК катализировали ТБАБ и 4-пирролидинопиридиний йодидом, нанесенным на диоксид кремния ($\text{SiO}_2\text{-(I)}$). Количественная конверсия эпоксицидных групп была достигнута, когда количество иммобилизованного CO_2 достигло 15,2 % вес. для соевого и 19,6 % вес. для льняного эпоксицированного масла. Полиуретаны на основе соевого и льняного масел были синтезированы без использования изоцианатов путем отверждения карбонизированных производных соевого и льняного масел различными диаминами [15].

Полиуретаны относятся к наиболее перспективным полимерным материалам, которые широко используются в качестве красок, покрытий, пен, клеев и компонентов для получения упаковочных материалов и конструкционных изделий и находят применение в автомобилестроении, производстве товаров широкого потребления, строительстве, медицине и др. отраслях. Наиболее часто полиуретаны получают путем полиприсоединения двух- или полифункциональных полиолов и диизоцианатов. В то время как

полиолы можно легко получить из биомассы, они часто биосовместимы и биоразлагаемы, использование токсичных изоцианатов вызывает серьезные проблемы при разложении полимеров. Поэтому получение полиуретанов безизоцианатным методом является весьма актуальной задачей для полимерной химии [14].

Карбонизированные масла с переменным содержанием карбоната (от 20,2 до 26,8 % вес.) были отверждены 1,2-этандиамином; 1,4-бутандиамином и изофорондиамином. Изучение термических и механических свойств «неизоцианатных» полиуретанов показало возможность изменения температуры стеклования от 17 до 60 °С, и в отличие от обычных гибких полиуретанов, можно также отметить увеличение при этом жесткости (модуль Юнга материалов увеличивается на три порядка). Повышение плотности сшивки полимеров приводит к снижению поглощения воды и толуола.

Анализ работ по получению и использованию циклокарбонатов позволяет сделать вывод о высоком интересе к этой области исследований. Полученные экспериментальные данные по взаимодействию α -оксидов с CO_2 позволили определить условия получения пятичленных мономерных и олигомерных циклокарбонатов. Высокий выход и стабильные свойства конечного продукта (олигоэфирциклокарбонатов), вероятно, обусловлен олигомераналогичным превращением эпоксицидной группы в циклокарбонатную, что подтверждается данными физико-химических анализов.

Получение ЦК-содержащих соединений достигается как взаимодействием оксирансодержащих ненасыщенных мономеров с диоксидом углерода, так и свободнорадикальной сополимеризацией ненасыщенных мономеров, один из которых содержит ЦК группу.

Постоянно ведутся работы по подбору новых эффективных катализаторов, позволяющих получать ЦК в мягких условиях.

Циклокарбонатсодержащие растительные масла являются важным субстратом для развития биоматериалов, которые способны стать альтернативой полимерным материалам на основе нефтяного сырья.

Литература

1. Rokicki G. // Prog. Polym. Sci.-2000.-25.-P. 259-342.
2. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Омельченко С.И. // Обзор. инф. Сер. “Эпоксицидные смолы и материалы на их основе”. - М.: НИИТЭХИМ, 1984.
3. Rokicki G. Piotrowska A. // Polymer.-2002.-43.-P. 2927-2935.
4. Webster D.C., Crain A.L. // Functional Polymers.-1998.-21.-P. 303–320.
5. North M., Pasquale R., Young K. // Green Chem.-2010.-12.-P. 1514-1539.
6. Baba A., Nozaki T., Matsuda H. // Bull. Chem. Soc. Jpn.-1987.-60.-P. 1552-1554.
7. Leykin A., Beilin D., Birukova O. // Scientific Israel-technological Advantages.-2009.- 11, №3-4.-P. 160-176.
8. Rokicki G., Kuran W. // Bull. Chem. Soc. Jpn.-1984.-57.-P. 1662-1666.
9. Komura H., Yoshino T., Ishido Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn.-1973.-46.-P. 550-553.

10. Nishikubo T., Iisawa T., Iida M., Isobe N. // Tetrahedron Lett.-1986.-27.-P. 3741-3744.
11. Clements J.H. // Ind. Eng. Chem. Res.-2003.-42(4).-P.663-674
12. Aresta M., Dibenedetto A., Dilco C., Tommasi I., Amodio E. // J. Supercrit. Fluids.-2003.-25.-P. 177-182.
13. Kihara N., Endo T. // Macromolecules.-1992.-25.-P. 4842-4825.
14. Sakai T., Kihara N., Endo T. // Macromolecules.-1995.-28.-P. 4701-4706.
15. Burgel T., Fedtke M. // Polym. Bull.-1993.-30.-P. 61-68.
16. Rokicki G., Lewandowski W. // J. Angew. Macromol. Chem.-1987.-148.-P.53-66.
17. Kihara N., Endo T. // J. Polym. Sci. A.: Polym. Chem.-1993.-31.-P. 2765-2773.
18. Rokicki G., Kuran W., Pogorzelka-Marciniak B. // Monatshefte fur Chemie.-1984.-115.-P. 205-214.
19. Kim M.-R., Jeon S.-R., Park D.-W., Lee J.-K. // J. Ind. Eng. Chem.-1998.-4.-P. 122-126.
20. Pat. 5340889 USA C07C 269/04. Liquification of bis-carbonates of bis-glycidyl ethers/ W.C. Crawford, E.T. Marquis, H.P. Klein.-Publ. 23.08.1994.
21. Pat. 5431791 USA, C08G 59/00. Cathodic electrodeposition method utilizing cyclic carbonate-curable coating composition/ T.S. December, P.J. Harris.-Publ. 11.07.1995.
22. Figorske O.L., Shapovalov L.D. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. - 2006. - P. 1633-1652.
23. Pat. 6090891 USA, C08L 33/00. Carboxyl-containing polymer(s) with (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl groups-containing compound(s)/ I. Frischinger, J.-A. Cotting, J. Finter, J. Francois.-Publ. 18.07.2000.
24. Zhu Z., Einset A.G., Yang C.-Y., Chen W.-X., Wnek G.E. // Macromolecules.-1994.-27.-P. 4076-4079.
25. Pat. 5686547 USA, C08G 77/00. Carbonate and hydroxy carbamate functionalized silicones/ S. A. Nye.-Publ. 11.11.1997.
26. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Козлова Л.В. // Пласт. массы.-1984.-№ 5.-С. 6-7.
27. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Зайцев Ю.С. // Композиц. полимер. материалы.-1987.-№33.-С. 41-47.
28. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Сидоренко Е.В. // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров.-Казань: КХТИ,1985.- С. 26-31.
29. Webster D.D. // Prog. Org. Coat.-2003.-47.- P. 77-86.
30. Golden J.H., Chew B.G.M., Zax D.B. // Macromolecules.-1995.-28.- P. 3468-3470.
31. Kihara N., Endo T. // Macromol. Chem.-1992.-193.-P. 1481-1492.
32. Pat. 4835289 USA, C07D 317/00. Process for the preparation of 2-oxo-1,3-dioxolanes/ G. Brindopke.-Publ. 30.05.1989.
33. Neffgen S., Keul S., Hocker H. // Macromol. Rapid Commun.-1996.-17.- P. 373-375.
34. Katz H.E. // Macromolecules.-1987.-20.- P. 2026-2027.
35. D'Alielo G.F., Huemmer T. // J. Polym. Sci. Part A.-1.-1967.-5.- P. 307-321.
36. Brosse J.C., Couvret D., Chevalier S., Senet J.P. // Makromol. Chem., Rapid Commun.-1990.-11.-P.123-128.
37. Shapiro A.L., Lyubovskii I.S., Romanova V.I., Levin S.Z. // Zh. Org. Khim.-1970.-6.- P. 1366-1369.
38. Wendler K., Fedke M., Pabst S. // Angew. Makromol. Chem.-1993.-213.- P. 65-72.
39. Шаповалов Л.Д., Фиговский О.Л., Кудрявцев Б.Б. // Вопр. химии и хим. технологии-2004.-№1.- С. 231-236.
40. Newman M.S., Addor R.W. // J. Am. Chem. Soc.-1955.-77.- P. 3789-3793.
41. Field N.D., Schaeffgen J.R. // J. Polym. Sci.-1962.-58.- P. 533-543.
42. Krebs M., Schneider C. // Adv. Chem. Ser.-1975.-142.- P. 92-98.
43. Hayashi H., Smets G. // J. Polym. Sci.-1958.-27.- P. 275-283.
44. Judge J.M., Price C.C. // J. Polym. Sci.-1959.-41.- P. 435-443.
45. Tijmsa E.J., Chen G., van der Does L., Bantjes A. // Makromol. Chem., Rapid Commun.-1990.-11.- P. 501-506.
46. Chen G., Does L., Bantjes A. // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp.-1991.-48.- P. 545-560.
47. Nishikubo T., Kameyama A., Saano M. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.-1994.-32.- P. 301-308.
48. Bissinger W.E., Fredenburg R.H., Kadesch R.G., Kung F., Langston J.H., Stevens H.C., Strain F. // J. Am. Chem. Soc.-1947.-69.- P. 2955-2961.
49. Nomura R., Kimura M., Teshima S., Ninagawa A., Matsuda H. // Bull. Chem. Soc. Jpn.-1982.-55.- P. 3200-3203.
50. Asahara T., Seno M., Imai T. // Seisan Kenkyu.-1973.-25.- P. 297-299.
51. Semenova L.V., Akhmed'yanova R.A., Khasanshin R.A., Kuleshov V.P. // Plasticheskie Massay.-1996.-2.- P. 19-22.
52. Webster D.C., Crain A.L., in: A.O. Patil, D.N. Schulz, B.M. Novak (Eds.) // Functional Polymers: Modern Synthetic Methods and Novel Structures, Am. Chem. Soc.-1998.-704.- P. 303-320.
53. Webster D.C., Crain A.L. // Progr. Org. Coat.-2000.-40.- P. 275-282.
54. Pat. 6090900 USA, C08G 61/02. Polymers containing functionalized olefin monomers/ S.R. Turner, P.B. Mackenzie, A.S. Jones, J.P. McDevitt, C.M. Killian, J.A. Ponasik Jr.-Publ. 18.07.2000.
55. Narayan R. // Report Paper. Orbit J. -2001.-1, № 1.- P. 1-9.
56. Karlsson R.R., Albertsson A-C. // Polymer Eng & Sci.-1998.-38, № 8.- P. 1251-1253.

57. Chandra R., Rustgi R. // *Prog. Polym. Sci.* -1998.- 23.- P. 1273-1335.
58. Sharmaa Vinay and Kundu P.P. // *A rev. Progr. in Polymer Sci.* – 2006. -**31**, № 11.- P. 983-1008.
59. Gunera F. S., Yagc1b Y., and Erciyesa A. T. // *Progr. in Polymer Sci.* - 2006. – **31**, № 7.- P. 633-670.
60. Xia Y. and Larock R.C. // *Green Chem.* -2010.-12.- P.1893-1909.
61. Doll K. M. and Erhan S. Z. // *Green Chem.*- 2005.-7.- P. 849–854.
62. Liu Z. S., Erhan S. Z., Xu J., Calvert P. D. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2002. -**85**, № 10. - P. 2100-2107.
63. Liu Z., Erhan S.Z., Akin D.E., Barton F.E. // *J. Agric. Food Chem.*- 2006.-**54**, № 6.- P. 2134-2141.
64. Tan S.G., Chow W.S. // *Polymer Plastics Technology and Engineering* -2010.- **49**, № 15.- P. 1581-1590.
65. Pat. 2004074352G USA, C08L 75/12. Preparations of nonisocyanate polyurethane materials from epoxidized soybean oils and related epoxidized vegetable oils / L. Wilkes, S. Sohn and B. Tamami.-Publ. 19.02.2004.
66. Mann N., Mendon S. K. K., Rawlins J. W., Thames S.F. // *J.Am Oil Chem Soc.*-2008.-85.- P. 791-796.
67. Li Z., Zhao Y., Yan S., Wang X., Kang M., Wang J. and Xiang H. // *Catalysis Letters* -2008.-**123**, № 3-4. - P. 246-251.
68. Holser R.A. // *J. Oleo Sci.* -2007.-**56**, № 12.- P. 629-32.
69. Parzuchowski P. G., Jurczyk-Kowalska M., Ryszkowska J., Rokicki G. // *J. Appl. Polymer Sci.*-2006.- 102.- P. 2904-2914.
70. Helou M., Carpentier J.-F. and Guillaume S. M. // *Green Chem.* –2011.-13.- P. 266-271
71. Bahr M. and Mulhaupt R. // *Green Chem.*-2012.-14.- P. 483-489.
72. Pat. USA 7045577 C08L 75/12. Nonisocyanate polyurethane materials, and their preparation from epoxidized soybean oils and related epoxidized vegetable oils, incorporation of carbon dioxide into soybean oil, and carbonation / G.L. Wilkes, S. Sohn, B. Tamami.-Publ. 16.05.2006.

Поступила в редакцию 21 июня 2012 г.

Отримання п'ятичленних циклокарбонатвмісних мономерів і олігомерів та їх використання для синтезу полімерів

А.Ю. Филипович, Л.В. Ермольчук, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, В.В. Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Розглянуто методи синтезу мономерів і олігомерів, що містять п'ятичленну циклокарбонатну групу. Особливу увагу приділено технологічно привабливому шляху отримання циклокарбонатів за реакцією епоксидних сполук з діоксидом вуглецю. Останнім часом багато досліджень присвячено реакції карбонізації епоксидованих рослинних олій, що дає змогу отримувати біоматеріали, здатні стати альтернативою полімерним матеріалам на основі нафтової сировини. Синтез циклічних карбонатів розглядається як один з важливих способів зменшення глобальної емісії CO₂ і пошуків промислових способів його використання.

Ключові слова: циклокарбонат, діоксид вуглецю, епоксидна сполука, епоксидовані рослинні олії.

Obtaining the monomers and oligomers containing 5-membered cyclocarbonate group and their application to polymer synthesis

A.Yu. Filipovich, L.V. Ermolchuk, V.K. Grishchenko, A.V. Barantsova, V.V. Shevchenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The methods of synthesis of monomers and oligomers containing 5-membered cyclocarbonate group have been investigated. Particular attention is paid to the technologically attractive way of obtaining cyclocarbonate by the reaction of epoxy compounds with carbon dioxide. In recent years, many studies focus on the reaction of carbonation epoxidized vegetable oils, which allows obtaining biomaterials that can be an alternative to polymeric materials based on petroleum feedstock. Synthesis of cyclic carbonates is regarded as one of the most important ways to reduce global CO₂ emissions, and industrial search for ways to use it.

Key words: cyclocarbonate, carbon dioxide, epoxy compound, epoxidized vegetable oils.