

3. Катрицкий А. Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. – Ленинград: Химия, 1966. – 783 с.
4. Валюк В. Ф., Пивоваренко В. Г., Дорошенко А. О., Григорович А. В. Арилиденовые производные дигидропиранио[b,e]пиридинов – новый класс флуоресцентных рН-индикаторов с высоким разделением полос в спектре // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – № 4. – С. 256–261.
5. Kneeland D. M., Ariga K., Lynch V. M. et al. Bis(alkylguanidinium) receptors for phosphodiesterases: effect of counterions, solvent mixtures, and cavity flexibility on complexation // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**, No 22. – P. 10042–10055.
6. Маслов К. В., Акимова Т. И., Каминский В. А. Окислительно-восстановительные превращения производных 1,4-дигидропиридина и 4Н-пиранина при взаимодействии алициклических 1,5-дикетонных с 4-аминобензолом // Химия гетероцикл. соединений. – 2002. – № 4. – С. 482–486.
7. Маслов К. В., Егоров А. Г., Акимова Т. И., Каминский В. А. Окислительно-восстановительные превращения производных 1,4-дигидропиридина при взаимодействии алициклических 1,5-дикетонных с нитроанилинами // Там же. – 2002. – № 5. – С. 642–646.

Уманський державний педагогічний
університет ім. Павла Тичини

Надійшло до редакції 24.09.2007

УДК 547.913:678.664

© 2008

В. О. Віленський, член-кореспондент НАН України **Ю. Ю. Керча**,
Л. А. Гончаренко, **Г. Є. Глієва**

Синтез олігоуретанів на основі ріпакової та лляної олій

The possibility of utilization of oxidized rapeseed and linseed oils as reactive compounds for oligourethanes is first shown. The depth of oxidation of vegetable oils and the properties of oligomeric products are determined by the chemical constitution of oils and the choice of oxidizers.

Актуальним напрямом розвитку сучасної полімерної науки є пошук альтернативних джерел хімічної сировини. Відомі полімери та полімерні композити, створені із залученням природно-відновлюваних компонентів, таких як целюлоза та її похідні [1–3], циклодекстрин [4, 5], хітозан [6]. Водночас широкий клас рослинних олій на сьогодні є в цій царині маловивченим, за винятком рицинової олії, яку в 1970–1980 рр. активно вживали як подовжувач макроланцюга поліуретанів [7]. За хімічною будовою рослинні олії (за незначними винятками) є тригліцидами моно-, ди- й поліненасичених жирних кислот, тому найпростіший спосіб функціоналізації цих олій — окиснення, тобто розрив подвійних зв'язків у естерних сегментах ланцюгів та приєднання по місцях розриву гідроксильних груп; оптимальними для модифікації є такі олії, тригліциди яких побудовані переважно на основі мононенасичених карбонових кислот. У даному повідомленні вперше запропоновано спосіб функціоналізації рослинних олій неорганічними окисниками з метою отримання на їх основі олігоуретанів. Обрані для дослідження ріпакову та лляну олії отримують із недорогої й дуже поширеної в Україні сировини, виробництво якої щороку зростає.

Експериментальна частина. Ріпакову (ГОСТ 8988-2002) та лляну (ГОСТ 5791-81) олії використовували без додаткової підготовки. Ненасичені жирні кислоти в їх складі описуються загальною формулою $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH})_y(\text{CH}_2)_z\text{COOH}$, де $x = 7$, $y = 1$, $z = 7$ (олеїнова), $x = 7$, $y = 1$, $z = 11$ (ерукова), $x = 4$, $y = 2$, $z = 6$ (лінолева) і $x = 1$, $y = 3$, $z = 6$

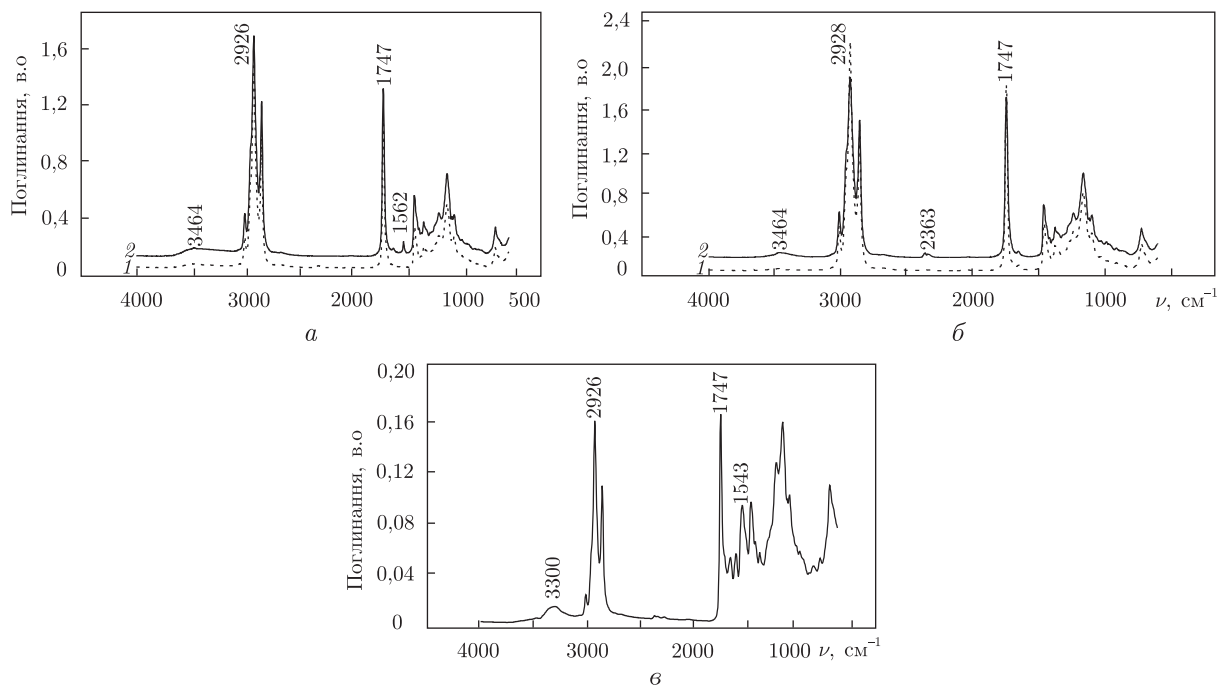


Рис. 1

(ліноленова). Переважно ріпакова олія містить ерукову кислоту (56–65%), а лляна — ліноленову кислоту (44%). Олії модифікували водними розчинами окисників — калій перманганат (KMnO_4), калій біхромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) і амоній персульфат ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) — у лужному середовищі. Лужність середовища (рН 10) забезпечували застосуванням водних розчинів натрій карбонату (Na_2CO_3). Суміш однакових об'ємів олії, 0,1Н розчину окисника і 2Н розчину Na_2CO_3 струшували у розділювальній лійці протягом 1 год і залишали відстоюватися. За добу олійний шар відділяли від водного, неорганічну фазу (продукт відновлення) відокремлювали центрифугуванням зі швидкістю 8000 об/хв протягом 30 хв. Залишки води видаляли вакуумуванням при тиску 1,33 кПа за температури 60 °С протягом 10 год.

Синтез олігоуретанів на окиснених оліях проводили в 20% ацетоновому розчині, співвідношення реагентів становило 1 моль олії (6 ОН-груп) на 3 моль суміші 2,4-/2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) (6 NCO-груп) при 30 °С, як каталізатор використовували дибутилділауринат олова ДБДЛО. Тривалість синтезу визначалася швидкістю конверсії NCO-груп в уретанові і контролювалася титруванням та FTIR спектроскопією за зникненням смуги валентних коливань NCO-груп 2270 cm^{-1} . Продукти синтезу виливали на тефлонові поверхні і витримували при 20–22 °С протягом 24 год, потім сушили у вакуумі при 1,33 кПа протягом ще 24 год при 60 °С. Олігоуретани — крихкі плівки кольору від ясно-жовтого до темно-жовтого — зберігали слабкий запах використаних олій.

Структуру вихідних і окиснених олій та продуктів синтезу досліджували методом FTIR спектроскопії [8] на спектрофотометрі Tensor-37 (Bruker, виробництво Німеччини, 2004 р.). Питому теплоємність зразків визначали методом диференційної скануючої калориметрії [9] в інтервалі температур від –60 до +170 °С зі швидкістю нагріву 2 град/хв; маса зразка 0,15 г.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 наведено FTIR-спектри ріпакової (а) та лляної (б) олій. Подібність спектрів вихідних олій (крива 1) підтверджує належність обох

сполук до класу тригліцеридів ненасичених жирних кислот: інтенсивний максимум при частоті (ν) 3000 см^{-1} свідчить про наявність значної кількості CH_2 -груп у їх парафінових ланцюгах, а при $\nu = 1745\text{ см}^{-1}$ — про сильну смугу валентних коливань естерних $\text{C}=\text{O}$ -груп. На спектрі олій, окиснених KMnO_4 , з'являється максимум в інтервалі від 3400 до 3500 см^{-1} — області валентних коливань OH -груп. Можна відзначити й відмінності для різних олій у глибині процесу окиснення даним окисником: з порівняння кривих 1 і 2 на рис. 1, б видно, що інтенсивність найбільших максимумів при окисненні зменшується, що може свідчити про часткове руйнування ланцюжка лляної олії за досить жорстких умов окиснення. Також у спектрі лляної олії, окисненої KMnO_4 , з'являється смуга при 2363 см^{-1} , відсутня на кривій 2 (див. рис. 1, а). Втім слід зауважити, що такий самий максимум виникає у спектрі ріпакової олії при дії на неї інших окисників. Натомість у спектрі ріпакової олії, окисненої KMnO_4 , виникає смуга при 1562 см^{-1} , інтенсивність якої залежить від вибору окисника, а у лляній олії така смуга відсутня за всіх умов окиснення. Загалом прогноз появи великої кількості гідроксильних груп у структурі окисненої лляної олії (основним її складником є залишок поліненасиченої ліноленої кислоти) не виправдався.

З метою аналізу зміни частки гідроксильних та карбонільних груп, утворюваних у процесі окиснення, автори використали метод внутрішнього стандарту, коли інтенсивність смуги поглинання гідроксильних груп відноситься до внутрішнього стандарту, яким у даних дослідженнях було обрано інтенсивність смуги валентних коливань молекул CH_2 при частоті 2926 см^{-1} ($\Delta = I_{3470}/I_{2926}$). З даних [10] випливає, що залежно від будови сполук із подвійними зв'язками можливі два напрями реакції окиснення, внаслідок яких збільшується концентрація не лише гідроксильних, але й карбонільних груп. Тому другою характеристикою, зміну якої ми досліджували, була частота валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ -груп при частоті 1745 см^{-1} ($\Delta = I_{1745}/I_{2926}$) (табл. 1).

Спектр олігоуретану, одержаного реакцією взаємодії ТДІ з окисненою $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ріпаковою олією наведено на рис. 1, в. Відсутність максимумів в області валентних коливань NCO -груп (2272 см^{-1}) та мала оптична густина цих продуктів свідчать про завершення конверсії ізоціанатних груп в уретанові. Спектри інших олігоуретанів подібні до наведеного, інтенсивність максимумів в області $1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ визначається вибором рослинної олії та окисника.

Цілком закономірним було прагнення дослідити вплив природи окисника на питому теплоємність ріпакової та лляної олій, їх окиснених форм та продуктів взаємодії останніх з ТДІ

Таблиця 1. Зміна кількості OH - і $\text{C}=\text{O}$ -груп у молекулах олій при дії різних окисників

Олія	Окисник	Внутрішній стандарт ¹	OH -групи ²	ΔI	$\text{C}=\text{O}$ -групи ³	ΔI
Ріпакова	—	1,535	0,0808	0,053	1,089	0,709
Ріпакова	KMnO_4	1,631	0,1235	0,076	1,255	0,769
Ріпакова	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,807	0,1196	0,066	1,348	0,746
Ріпакова	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	1,708	0,1234	0,072	1,348	0,789
Лляна	—	2,258	0,0831	0,037	1,848	0,818
Лляна	KMnO_4	1,795	0,1073	0,060	1,603	0,893
Лляна	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2,040	0,0761	0,037	1,669	0,818
Лляна	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,851	0,1023	0,120	0,731	0,860

Примітка. Інтенсивність смуги коливань: 1 — CH_2 -груп, I_{2926} , в. о.; 2 — OH -груп, I_{3470} , в. о.; 3 — $\text{C}=\text{O}$ -груп, I_{1745} , в. о.

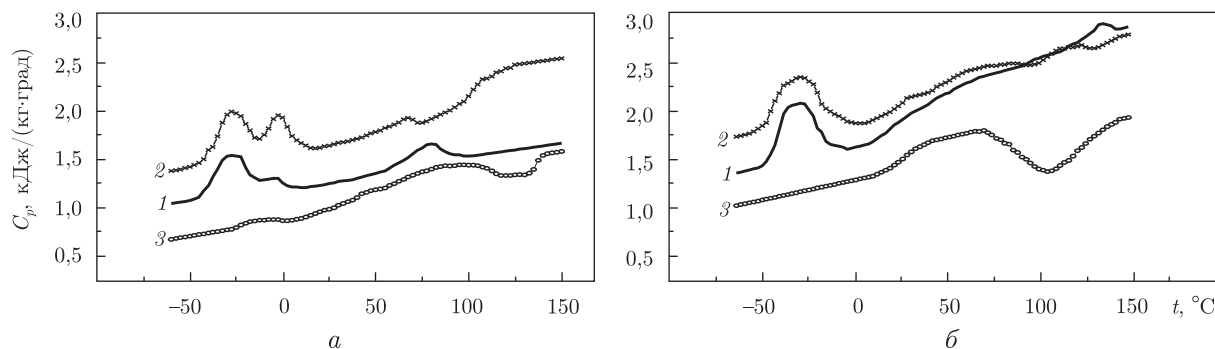
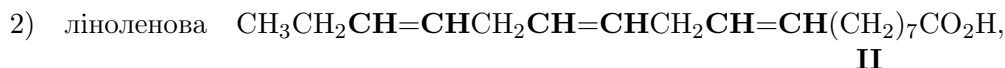
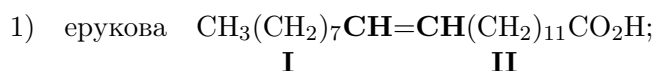


Рис. 2

(рис. 2, табл. 2). Порівняння термограм вихідних олій (крива 1 на рис. 2) показує, що вони містять один спільний низькотемпературний максимум при $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$, а крива ріпакової олії має ще й другий максимум при $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Виходячи з будови карбонових кислот цих тригліцеридів:



можна ідентифікувати низькотемпературний максимум як фазовий перехід парафінового фрагмента II, спільного для обох олій. Перехід при $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ в еруковій кислоті обумовлений плавленням парафінового фрагмента I і властивий лише для ріпакової олії, тому що короткі фрагменти ланцюжка ліноленової кислоти між подвійними зв'язками не можуть кристалізуватися.

Руйнування подвійних зв'язків внаслідок окиснення приводить до збільшення гнучкості й рухливості парафінового ланцюга і зростання інтенсивності відповідного фазового переходу; з появою гідроксильних груп у міжмолекулярному просторі структура цих продуктів розпушується і, як наслідок, зростає питома теплоємність. Процеси уретаноутворення в поліфункціональних (від 6 до 12 OH-груп залежно від хімічного складу олій) окиснених продуктах приведуть до формування хімічної сітки, результатом чого буде обмеження кінетичної рухливості сегментів ланцюгів. Це виявляється у послабленні температурних переходів і руйнуванні кристалічної фази у складі олігоуретану, що й видно на термограмах рис. 2.

Таблиця 2. Стійкість до дії ДМФА та питома теплоємність (C_p , кДж/(кг·град)) олігоуретанів на основі рослинних олій, модифікованих різними окисниками

Олія	Окисник	20 °C		50 °C		100 °C	
		Стан зразка	C_p	Стан зразка	C_p	Стан зразка	C_p
Ріпакова	KMnO ₄	Н/розч.	0,95	Н/розч.	1,18	Н/розч.	1,44
Ріпакова	K ₂ Cr ₂ O ₇	Те саме	1,52	Те саме	1,78	Те саме	1,99
Ріпакова	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	"	1,24	"	1,50	"	1,75
Лляна	KMnO ₄	"	1,08	"	1,35	Набухання	1,36
Лляна	K ₂ Cr ₂ O ₇	"	1,66	"	1,89	Набухання	1,91
Лляна	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	"	1,56	"	1,87	Розчинення	2,08

Таким чином, з проведених досліджень можна зробити висновок, що використання модифікованих рослинних олій у процесі синтезу уретановмісних сполук є перспективним та екологічно виправданим напрямом сучасної науки про полімери. Одержані олігоуретани можна використовувати як термостабільні компаунди для електронних пристроїв.

За результатами проведених досліджень направлено заявку на патент України у 2007 06809.

1. Віленський В. О., Керча Ю. Ю., Глієва Г. Є. Синтез кополіуретанів на основі похідних целюлози // Доп. НАН України. – 2000. – № 11. – С. 189–192.
2. Віленський В. О., Керча Ю. Ю., Глієва Г. Є., Гончаренко Л. А. В'язкопружні властивості похідних целюлози, модифікованих макродізоціанатами // Композ. полімер. матеріали. – 2003. – **25**, № 2. – С. 134–137.
3. Віленський В. О., Керча Ю. Ю., Глієва Г. Є. Синтез та дослідження модифікованого аліфатичними макродізоціанатами ацетобутирату целюлози // Укр. хім. журн. – 2004. – **70**, № 2. – С. 119–124.
4. Рябов С. В., Керча Ю. Ю., Кобріна Л. В. и др. Синтез и сорбционные характеристики циклодекстринсодержащих полимеров // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 47–52.
5. Рябов С. В., Лебедев А. Ф., Лаптий С. В. Синтез производных циклодекстринов с триэтоксилгруппами // Там само. – 2006. – **28**, № 1. – С. 53–55.
6. Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницкий В. И. и др. Масс-спектрометрическое исследование полиуретановых композитов, наполненных хитозаном // Там само. – 2005. – **27**, № 3. – С. 161–166.
7. *Sounders J. M., Frisch K. C. Polyurethanes, Chemistry and Technology. Part 1. New York: Wiley, 1962. – 263 p.*
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
9. Годовский Ю. К. Термофизический метод исследования полимеров. – Москва: Химия, 1976. – 214 с.
10. Каррер П. Курс органической химии: Пер. с нем. – Ленинград: Госхимиздат, 1962. – 1216 с.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 19.09.2007