

УДК 678.664.668.968.1/9

Химические свойства, реакционная способность и применение органических циклокарбонатов

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 химические свойства органических циклокарбонатов, проанализированы способы получения олигомеров, блоксополимеров и композиционных материалов. Исследования реакций функциональных мономеров и олигомеров с циклокарбонатными группами с широким рядом органических реагентов, способов получения и свойств поликарбонатов на их основе показали многообразие путей модификации полимеров, а также их коммерческую привлекательность. Особое внимание уделено реакциям безизоцианатного формирования эпоксиполиуретановых систем более экологически безопасными и простыми методами, что позволяет создавать материалы со специальным комплексом свойств (высокопрочные, химически стойкие, водорастворимые, вспененные и др.).

Ключевые слова: органические циклокарбонаты, химические реакции, эпоксиполиуретаны, амины, диолы.

Введение.

Синтез и использование циклических карбонатов (ЦК), в частности алкиленкарбонатов как реагентов, впервые описан в литературе более 50 лет назад [1]. Первоначальное промышленное использование этиленкарбоната (ЭК) и пропиленкарбоната (4-метил-1,3-диоксолан-2-он (ПК)) в качестве растворителей было связано с их биоразлагаемостью, высокими растворяющей способностью, температурами кипения и вспышки, низкой летучестью и малой токсичностью. В последнее время значительно возросло использование ПК как растворителя для обезжиривающих и моющих составов, а также печатных красок. ЭК и ПК показали себя в качестве перспективных разбавителей уретановых систем, растворителей в производстве фармпрепаратов, косметических продуктов, полимерных электролитов для литиевых источников тока [2].

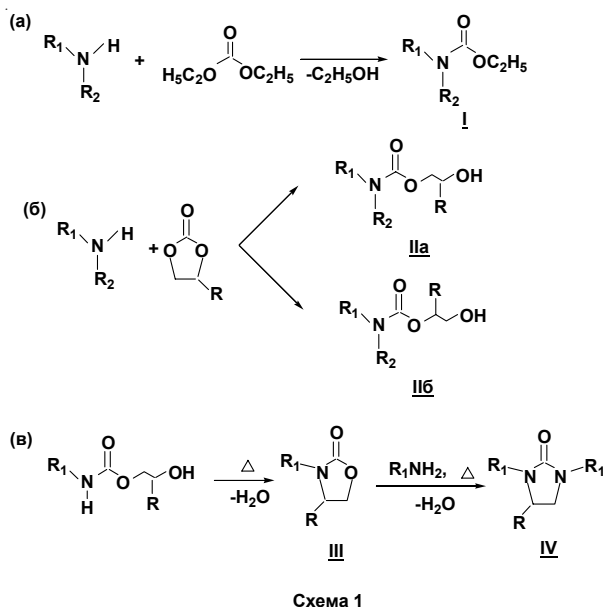
Циклические алкиленкарбонаты (ЦК) способны вступать в реакции присоединения, конденсации, замещения и полимеризации [3]. Они устойчивы к воздействию воды и присутствие влаги практически не оказывает влияния на протекание основных химических реакций с их участием, что является важным преимуществом в сравнении с изоцианатной технологией получения уретаносодержащих соединений. В щелочных растворах имеет место гидролиз ЦК, при этом выделяется CO_2 и образуется соответствующий гликоль. Омыление ЦК щелочными растворами используется для количественного определения циклокарбонатных групп [4].

Целью настоящей статьи являлся обзор работ по

изучению химических реакций органических ЦК, модификации олигомеров и полимеров с участием ЦК, что позволяет определить направления регулирования свойств полимерных материалов различной химической природы.

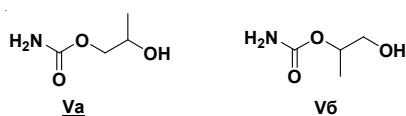
Реакции с алифатическими аминами.

Наиболее изучено и интересно взаимодействие ЦК с алифатическими аминами. В отличие от линейных карбонатов (схема 1а) [5] реакция ЦК с аминами приводит к образованию гидроксиуретанов. Хотя подобный продукт может получаться по реакции диолов с мочевиной [6], такая реакция обычно требует повышенных температур (120–170 °С) и проходит с выделением аммиака как побочного продукта. Известно [5–9], что нуклеофильное раскрытие кольца в случае несимметрично замещенных карбонатов дает смесь изомерных продуктов с разным положением гидроксильной группы (вторичного аминоспирта – продукт Па, первичного аминоспирта – продукт Пб), соотношение которых зависит от заместителя в кольце и рН среды (схема 1б). Показано [10], что соотношение вторичного и первичного аминоспиртов составляет приблизительно 3:1. Введение электроноакцепторных заместителей в ЦК смещает соотношение изомеров в сторону соединения с вторичной гидроксильной группой, а введение электронодонорных приводит к преобладанию первичного уретаноспирта. При температурах выше 100 °С гидроксиуретан может реагировать со второй молекулой амина с образованием двухзамещенной мочевины.

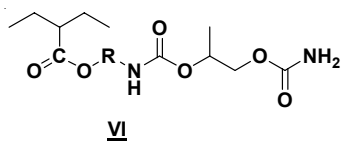


где: R, R_1, R_2 – алкильные заместители.

Как видно из схемы 1а, нагревание (выше 150 °С) гидроксикарбамата в отсутствие избытка амина приводит к циклизации с образованием оксазолидонов и выделением воды. В случае нагрева с избытком амина конечным продуктом реакции является циклическая мочевина. В случае использования низкокипящего амина (метиламина) необходимо создание высокого давления для сохранения конденсированного состояния реакционной смеси при высоких температурах. Хотя эта реакция может проходить в отсутствие катализатора, щелочные реагенты ускоряют реакцию [8]. К примеру, при смешении ПК с аммиаком получается гидроксипропилкарбамат (ГПК, Va и Vб) – смесь изомеров в соотношении, близком 50/50.



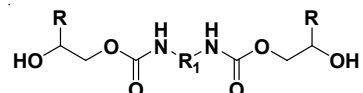
Смесь продуктов Va и Vб используется для получения полиуретановых (ПУ) смол, применяемых для окраски автотранспорта [11–15]. При взаимодействии гидроксипропилкарбоната с функциональными полиакрилатами получают карбаматсодержащие полимеры, содержащие фрагменты:



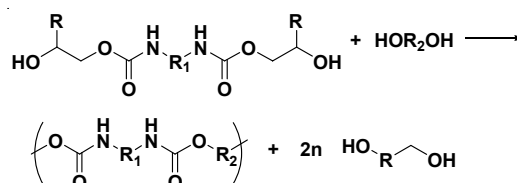
Полученный продукт затем смешивают со сшивающим агентом, содержащим метоксигруппу, например

гексаметоксиметилмеламин, и наносят материал напылением на поверхность. В результате отверждения получают шитые ПУ покрытия. Эти покрытия имеют превосходную стойкость к действию неблагоприятных факторов окружающей среды (кислотные дожди), повреждениям и царапинам, солевой коррозии и гидролизу.

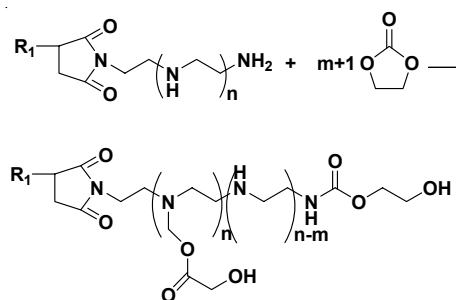
По реакции ЦК с алифатическими диаминами получают бифункциональные гидроксилалкиуретаны общей формулы (приведен один из изомеров):



которые ведут себя как блокированные изоцианаты [16]. Например, эти соединения реагируют со сложными олигоэфирами с концевыми гидроксильными группами в присутствии оловоорганических катализаторов трансэтерификации при температуре 160 °С с получением ПУ смолы и удалением промежуточного гликоля при отгонке:



По аналогичной технологии ЦК используются для модификации аминокислот при получении биосовместимых полимеров и диспергаторов в производстве печатных красок и гидравлических масел [17]. Так, было найдено, что реакция полиалкиленсукцинимидов с ЭК приводит к образованию аддукта гидроксилалкиуретана с превосходными диспергирующими свойствами [18, 19]:



Такие аддукты используют для уменьшения отложений (зола, нагар) в двигателе внутреннего сгорания при неполном сгорании топлива. Модификация ЭК приводит к улучшению совместимости алкиленсукцинимидного диспергатора с другими компонентами рецептуры.

Алкиленкарбонаты могут взаимодействовать с аминами, содержащими гидроксильные группы, с образованием уретановых олигомеров с дополнительной функциональностью. Однако реакции с β -гидроксиалкиламинами (типа этаноламина), в случае если $R_1=H$, сопровождаются циклизацией и потерей гликоля с образованием оксазолидонов при мягком нагреве:

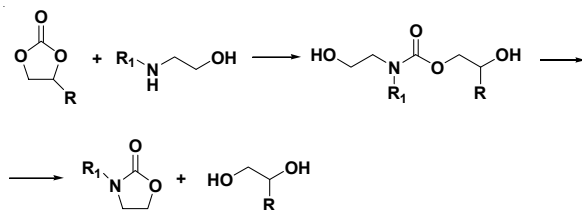


Схема 4

Такие материалы и их производные нашли применение как активные компоненты средств для защиты поверхностей от бактериальных загрязнений, антиоксидантных средств в химиотерапии.

Известно, что шестичленный ЦК (замещенный 1,3-диоксан-2-он) также взаимодействует с алифатическими аминами [20, 21]. Сравнение реакционной способности *n*-гексиламина и бензиламина с шестичленным ЦК (схема 5) и пятичленным ЦК в отсутствие катализатора при разных температурах показало, что соотношение соответствующих констант скоростей реакций изменяется в пределах 28–60 в пользу шестичленного ЦК в зависимости от температуры реакции и типа амина.

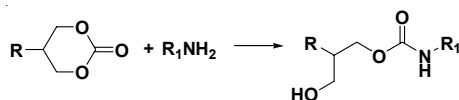
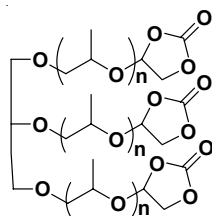


Схема 5

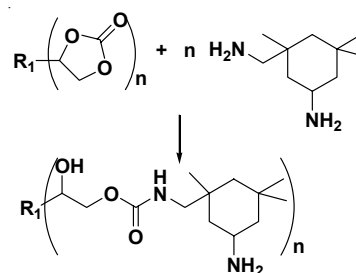
Производимые в промышленности полиалкиленкарбонаты получают по реакции присоединения CO_2 к эпоксидным смолам [22–25].



VII

Полученный трициклокарбонат (формула VII, $n=2-8$) взаимодействует с аминами, например с изофорондиамином, с образованием уретаносодержащего аминифункционального аддукта, представленного на схеме 6 [13].

Из-за значительного различия реакционной способности алифатической и циклоалифатической



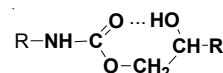
VIII

Схема 6

аминогруппы с ЦК группой эта реакция проходит преимущественно с участием алифатической аминогруппы [26]. Таким образом получаемый аддукт может отверждать эпоксидные смолы с образованием уретановых покрытий без использования изоцианатов [27].

Кинетика реакции «циклокарбонат–амин» изучена авторами [28, 29] с использованием различных модельных соединений и растворителей: спиртов, бензола, толуола, диоксана и диметилформамида. В работах [30–32] описывается катализ процесса аминотрициклокарбоната амином. В реакционной смеси алиламин образует комплексы посредством водородной связи с ЦК и самоассоциируется. Как полагают авторы, последующая каталитическая реакция реализуется путем взаимодействия активированного амина в ассоциате и активированного ЦК в ассоциате через шестичленное переходное состояние. В случае некаталитической реакции ЦК атакуется по карбонильному атому углерода одной молекулой амина. С понижением температуры и увеличением концентрации амина вклад каталитической реакции в общий процесс превращения ЦК групп возрастает. При осуществлении аминотрициклокарбоната в «массе» наблюдается высокая скорость реакции, особенно в избытке амина. Высокая активность ЦК в реакциях с первичными аминами является благоприятным фактором для практического использования ЦК олигомеров в качестве реакционноспособных модификаторов эпоксидных систем [30, 32].

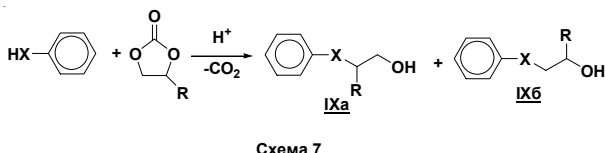
Отличительной особенностью полиуретанов, получаемых по реакции ЦК – амин, от «изоцианатных» полиуретанов является присутствие гидроксильной группы вблизи уретановой. Изучение водородных связей на модельных соединениях и соответствующих олигомерных уретанах методами ЯМР- и ИК-спектроскопии позволило установить наличие в рассматриваемых системах внутримолекулярной водородной связи типа:



как одного из факторов, который оказывает стабилизирующее действие на $-C(=O)-O-$ связь уретанового фрагмента, что увеличивает стабильность полимеров к термоокислению, гидролизу и другим воздействиям.

Реакции с ароматическими аминами, спиртами и тиолами.

ЦК используются для алкилирования ароматических соединений с активным атомом водорода, таких как фенол и фенольные смолы [33, 34], тиофенолы [35–37], анилин [38] в присутствии щелочных катализаторов:

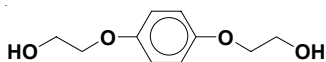


где: X = O, S, NH.

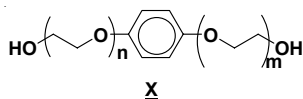
Нуклеофильная атака карбонильного углерода с последующим выделением CO₂ приводит к образованию продуктов IXa и IXb в соотношении изомеров, близком к 50/50. В качестве катализаторов реакции используют фосфины [35], галогениды фосфония [36], гидроксиды металлов [34], четвертичные амины, галогениды щелочных металлов, карбонаты и алкоксиды. Температурный диапазон реакции алкилирования аминов и тиолов составляет 100–150 °С, в случае спиртов необходимы более высокие температуры 150–200 °С. Наблюдается следующий порядок увеличения реакционной способности при изменении заместителей R=H > CH₃ > C₂H₅.

Хотя продукты, представленные на схеме 7, могут быть получены реакцией эпоксидов с окисями этилена и пропилена, получение через ЦК имеет существенные преимущества. Алкиленкарбонаты более безопасны, реакция с ними не требует оборудования высокого давления, проходит при более низкой температуре и не требует применения растворителей. В большинстве случаев ЦК выступает и реагентом, и растворителем, что особенно важно для ароматических аминов, имеющих высокую температуру плавления.

Так, продукт реакции гидрохинона (1 моль) с ЭК (2 моля) – 1,4-бис(2-гидроксиэтокси)бензол используется как связующее звено в синтезе химически и термически стабильных высокопрочных полиуретанов [39, 40].



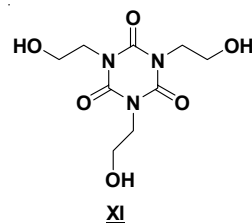
Реакция с использованием алкиленкарбоната приводит к образованию продукта с узким молекулярно-массовым распределением. Если проводят реакцию с участием алкиленоксидов, с гидрохиноном взаимодействуют несколько молей окисей этилена или пропилена, получают продукт X, в котором n+m=2÷8, а в случае ЭК и ПК в реакцию вступает по каждому реакционному концу только 1 моль ЦК:



Отсутствие дополнительных простых эфирных

связей приводит к повышенной химической и термической стабильности конечного продукта.

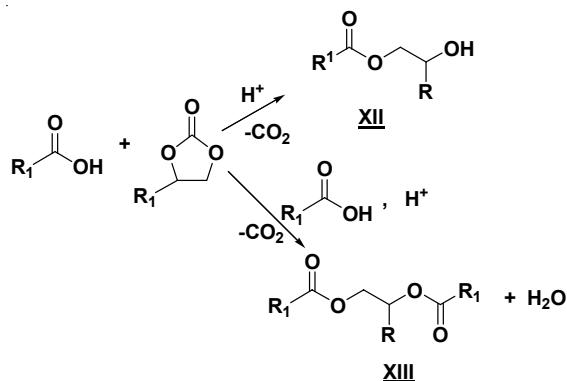
Примером реакции N-алкилирования служит реакция циануровой кислоты (1 моль) с ЭК (3 моля) с образованием 1,3,5-трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата [41]:



Циануровая кислота (T_{пл} > 360 °С) образует с ЭК гомогенный раствор при температурах значительно ниже, чем температура алкилирования. Продукт реакции (T_{пл} = 136–140 °С) получается без использования растворителя. Продукт XI как сшивающий агент применяется при получении сложных полиэфигов. Эти материалы обладают коррозионной стойкостью, необходимой для электрической изоляции кабелей межматериковой связи.

Реакции с карбоновыми кислотами.

Пятичленные ЦК реагируют с карбоновыми кислотами и ароматическими соединениями с активным атомом водорода подобным образом, используются схожие катализаторы и температуры реакции [42, 43]. Реакция алкилирования/этерификации включает в себя нуклеофильную атаку алкиленового атома углерода:



Смесь продуктов XII и XIII получается в дополнение к двум изомерам продукта XII, если R ≠ H. В случае использования бензойной кислоты применялся 260 %-ный избыток ЭК при получении XII как промежуточного продукта [43]. Однако в работе [42] было определено, что даже 10 %-ный избыток может быть эффективным при использовании тетраэтиламмоний иодида как катализатора. Таким способом реакция ЭК с бензойной кислотой при температуре 140–145 °С в течение 0,7 час приводит к выходу 86,5 % продукта

ХИ. По реакции ЭК и ПК с многофункциональными карбоновыми кислотами, подобными терефталевой кислоте, были получены сложные олигоэфир. Такие гидроксилфункциональные олигомеры вступали в реакцию с простыми диолами и ненасыщенными ангидридами с образованием ненасыщенных полиэфиров, используемых для создания композитов для аэрокосмической промышленности.

Материалы из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), хорошо зарекомендовавшие себя для промышленных конвейерных лент, работают под большой нагрузкой и при высоких скоростях. Это приводит к уменьшению их прочности на растяжение и даже к растрескиванию материала со временем. Как было обнаружено, химически более стойкий материал получается в результате реакции ПЭТФ с ЭК, что приводит к уменьшению числа концевых карбоксильных групп, ответственных за связанную с ними деструкцию материала [44]. Процедура модификации технологически следует за поликонденсацией диметилтерефталата или терефталевой кислоты с этиленгликолем и катализируется иодидом калия. Обычно добавляют 0,5–1,0 % мас. ЭК и проводят реакцию при температуре 280 °С в течение 5–15 мин. В результате получают материал с кислотным числом <3 (мг КОН/г), а для немодифицированного полимера характерно кислотное число около 20 (мг КОН/г). Подобная обработка ПЭТФ проводится с использованием ПК. В этом случае полученный модифицированный ПЭТФ материал гораздо быстрее вступает в реакцию с изоцианатами, что используют для получения полиуретановых пен [45]. Эти пены имеют повышенную адгезию к разным высокоэнергетическим поверхностям, что необходимо для получения ламинированных покрытий. Другим примером использования модификации полимеров ЦК является реакция сложноэфирного продукта **ХИИ** как сшивающего агента. Редкощитый полиакрилат натрия имеет гидрофильные свойства – материал адсорбирует воды в несколько раз больше собственного веса, хотя и не растворяется в ней. Это свойство делает возможным использование материала как сверхадсорбирующего полимера (САП) для гигиенических товаров [46]. Однако небольшая остаточная деформация материала при внешнем давлении приводит к нежелательному вытеснению адсорбированной жидкости. В работе [47] модификация САП алкиленкарбонатами позволила устранить этот недостаток. Модификация поверхности полимера при введении ЭК, ПК, бутиленкарбоната (БК) приводит к повышению плотности сшивки на поверхности и формированию твердой оболочки, что уменьшает способность набухшего материала деформироваться под нагрузкой.

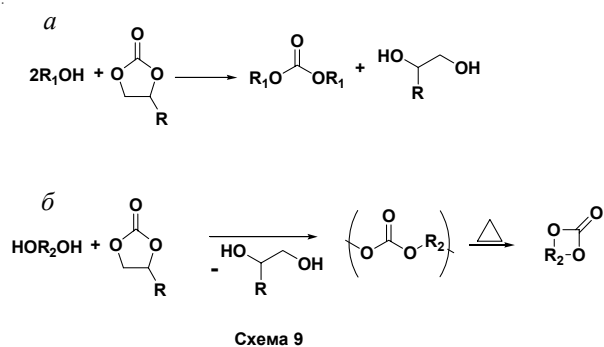
Реакции с алифатическими спиртами и синтез поликарбонатов.

Реакции пятичленных ЦК с алифатическими спиртами отличаются от их ароматических аналогов. Если

ЭК взаимодействует с фенолом с образованием 2-феноксиэтанола через алкилирование и потерю диоксида углерода [33–36], то ЭК реагирует с метанолом по пути трансэтерификации (схема 9а) с образованием диметилкарбоната.

Пятичленные ЦК взаимодействуют с диолами с образованием новых ЦК или поликарбонатов, как показано на схеме 9б. В этом случае ЦК используют вместо диалкилкарбонатов или фосгена [48, 49]. В этой реакции выход получаемого алкиленкарбоната зависит от разницы в температуре кипения реагирующего и промежуточного диолов.

Реакция 1,3-диолов с ЭК (15 %-ный избыток):



в присутствии катализатора при температуре 120–150 °С и пониженном давлении (15–30 мм рт.ст.) приводит к образованию шестичленного алкиленкарбоната (замещенный 1,3-диоксан-2-он):

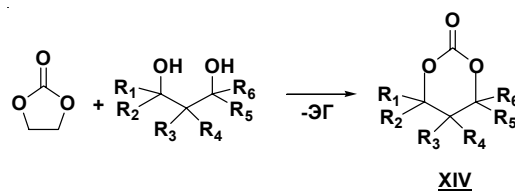
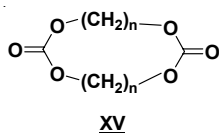


Схема 10

В этом случае образующийся шестичленный алкиленкарбонат (чистота 99 %) выделяется перегонкой при температуре 150–200 °С (вакуум 1–2 мм рт.ст.). Наряду с основным продуктом реакции **XIV** протекает побочный процесс полимеризации. Условия перегонки подобраны таким образом, чтобы произошло превращение образующегося полимерного продукта в соответствующий ЦК. Возможным незначительным разложением полимера или ЦК с выделением CO₂ пренебрегали. В случае, если разница температур кипения реагирующего 1,3-диола и промежуточного этиленгликоля (ЭГ, T_{кип} = 197 °С) была мала, выход ЦК был низок. Это происходило из-за того, что значительное количество 1,3-диола удалялось из системы вместе с отгоняемым ЭГ.

Трансэтерификация 1,2-диолов по реакции с циклическими или линейными карбонатами приводит к

образованию пятичленных алкиленкарбонатов. Примером такой реакции является взаимодействие диметилкарбоната (ДМК) с пропиленгликолем с образованием ПК [50]. В отличие от этого, трансэтерификация 1,Х-диолюв, где $X \geq 4$, по реакции с карбонатами полностью приводит к образованию поликарбонатов. Только если используются более реакционноспособные производные карбонатов, например фосген, получают семичленные или большего размера ЦК с определенным выходом. Matsuo с сотрудниками [51] проводили реакцию тримера фосгена с 1,4-бутандиолом при температуре 45–50 °С в присутствии хлороформа, чтобы получить семичленный ЦК с 30 %-ным выходом (выход поликарбоната 70 %). Если они использовали диэтилкарбонат (ДЭК) вместо фосгена, выход ЦК составлял около 2,7 %. Интересно, что дальнейший анализ продукта реакции показал, что ЦК представляет собой не предполагаемое семичленное кольцо, а 14-членное бикарбонатное кольцо, в котором $n=4$:



Подобный результат был получен в работе [52] по изучению реакции ДЭК с 1,10-декандиолом. Конечный продукт XV частично разрушается при температуре 200–310 °С, а последующая перегонка приводит к получению циклобис-(декаметиленкарбоната) с выходом 9,2 %.

Учитывая полученные результаты неудивительно, что трансэтерификация 1,3-диолюв по реакции с циклическими или линейными карбонатами приводит к смеси мономерных и полимерных ЦК. Хотя возможна реакция по поликонденсационному механизму, но равновероятна полимеризация с раскрытием кольца ЦК при наличии необходимых условий и катализатора. Keul с сотрудниками [53] определили, что термодинамика полимеризации алкиленкарбонатов подобна наблюдаемой для лактонов в том, что с увеличением размера кольца от шести до более высших размеров цикла ЦК полимеризация происходит легче, чем для 5-членного ЦК. Это подтверждается работами, в которых полимеризация 5-членных алкиленкарбонатов (ЭК и ПК) замедляется и затрудняется побочными реакциями при введении простой эфирной связи в материал [54]. В отличие от этого, 6-членные алкиленкарбонаты с малым количеством эфирных связей легко гомополимеризуются по анионному [55], катионному [56] или комплексному механизму [57, 58].

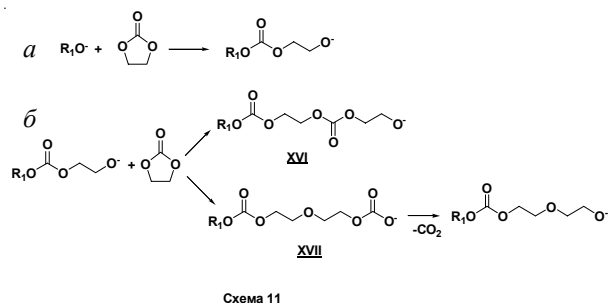
Кроме размера кольца степень полимеризации полимера при переэтерификации 1,Х-диолюв алкиленкарбонатами зависит от числа и природы заместителей в получаемом ЦК. Это было подтверждено при получении 6-членных ЦК [59]. Так, 6-членные алкиленкарбонаты были получены из этилхлорформиата

с различными заместителями в положении 5 (схема 10, соединение XIV). Каждый из мономеров полимеризовали в тетрагидрофуране (инициатор третбутоксид калия) при температуре 0 °С. Реакция была остановлена по истечении 1 часа добавлением смеси метанол–фосфорная кислота, после чего методом ЯМР-спектроскопии определена степень конверсии мономера. Было найдено, что степень конверсии мономера уменьшается с увеличением размера заместителя R_3 и R_4 . Если $R_3=R_4=CH_3$, наблюдали степень превращения 96 %, если $R_3=R_4=C_6H_5$ – степень превращения мономера достигала только 32 %. На основании полученных результатов, выбрали 1,3-диолюв для получения поликарбонатов или 6-членных ЦК. Если необходимо получить не полностью замещенные 6-членные ЦК, в которых $R_1=CH_3$ и $R_{2,6}=H$, необходимо провести деполимеризацию получаемого поликарбоната по способу, описанному Kricheldorf с сотрудниками [52], при температуре 150–200 °С. В отличие от молекулярных цепей других полимеров, поликарбонаты, полученные из 1,3-диолюв, легко разворачивают свою молекулярную цепочку, что способствует образованию ЦК с высоким выходом [60]. Полученный циклический мономер может снова полимеризоваться по анионному или другому механизму с образованием полимера с контролируемой молекулярной массой. Поскольку олигомеры, получаемые по схеме 9б, имеют молекулярную массу 1000–2500 [61], «восстановленный» мономер при повторной полимеризации с раскрытием кольца дает продукты с большей молекулярной массой. Поликарбонаты с гидроксильными функциональными группами, полученные при трансэтерификации диолов алкиленкарбонатами, нашли применение в синтезе полиуретанов [62]. Хотя поликарбонаты, полученные из ненасыщенных диолов ($R_{1,6}=H$) имеют плохую растворимость и совместимость с отвердителями, введение алкил- и гидроксилсодержащих заместителей улучшает эти свойства [63]. Полученные материалы, обладающие высокой прочностью, эластичностью и химической стойкостью, нашли применение в производстве клеев и покрытий.

Полимеризация алкиленкарбонатов с раскрытием цикла.

Ранее сообщалось, что 5-членные ЦК с трудом подвергаются полимеризации с раскрытием кольца [54]. Предельная температура, ниже которой образование полимера возможно ($T_{пр}$), для ЭК составляет 25 °С [64]. Другими авторами было показано [62], что ЭК и другие 5-членные ЦК могут полимеризоваться при температуре выше 100 °С. Чтобы понять это несоответствие, необходимо учесть, что полимеризация проходит с потерей CO_2 , и получаемый полимер содержит как карбонатные, так и простые эфирные связи. Для анионной полимеризации ЭК предложен механизм реакции (схема 11) [65]. После инициирования (схема 11а) растущая полимерная цепь может

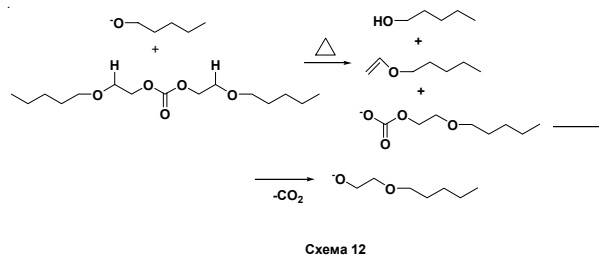
присоединять ЭК после атаки либо углерода карбонильной группы с образованием продукта XVI, либо углерода алкиленового звена с образованием продукта XVII:



что приводит к образованию или карбонатной группы, или простой эфирной связи соответственно. Предполагая, что энтропия декарбоксилирования (ΔS) положительная, полимеризация 5-членных циклов при температуре, выше $T_{пр}$, не должна нарушать термодинамику химического взаимодействия. Однако в работе [66] показано, что процесс полимеризации несколько отличается от представленного на схеме 11. Учитывая уравнение $\Delta G_n = \Delta H_n - T\Delta S_n$ (где: ΔG_n – изменение изобарно-изотермического потенциала реакционной системы; ΔH_n – изменение энтальпии системы, а ΔS_n – изменение энтропии системы) и положительное значение ΔS , для осуществления самопроизвольного процесса полимеризации ($\Delta G_n < 0$) необходимо, чтобы значение ΔH_n было отрицательным. Экспериментально ΔH_n , измеренная для полимеризации ЭК с раскрытием цикла и образованием полиэтиленкарбоната, при температуре -73 , $+25$ и $+170$ °C составляла 124,6; 125,6 и 112,5 кДж/моль соответственно. Таким образом образование продукта XVI термодинамически невозможно. По термодинамическим причинам только одна карбонатная связь может образоваться до декарбоксилирования и образования простой эфирной связи. Было отмечено, что карбоксилат-ион XVII может реагировать с концевой гидроксильной группой другой полимерной цепи, связывая обе цепи через карбонатную группу [67].

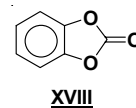
Лее с сотрудниками [68], изучив полимеризацию ЭК, инициированную КОН при температуре 150–200 °C и отношении карбоната к инициатору от 1000:1 до 20:1, нашли, что реакция может рассматриваться как двухстадийный процесс. На первой стадии молекулярная масса полимера увеличивается по мере реакции до максимальных значений 1000–9000 в зависимости от соотношения карбонат/инициатор. Обычно полимер имеет соотношение эфирных и карбонатных связей около 2 (30–32 % карбоната), что сохраняется постоянным до степени превращения мономера 90–100 %. По мере нагревания молекулярная масса и содержание карбонатных связей в XVIII значительно уменьшаются с образованием продуктов, представленных

на схеме:



Методом ЯМР-спектроскопии обнаружена часть винильных связей в полимере.

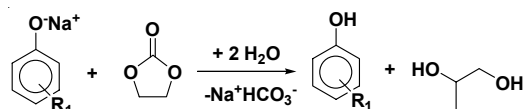
Интересно, что процесс полимеризации ЭК и ПК проходит с образованием полимеров с молекулярными массами >50000 , а замещенный бензо-1,3-диоксолан-2он XVIII не полимеризуется вообще [69].



Известно, что для получения сополимеров окисей алкиленов и карбонатов алкиленов необходимо проводить сополимеризацию окисей алкиленов с участием CO_2 . Обычно реакцию проводят при температуре 75–150 °C и повышенном давлении. Эффективными инициаторами процесса являются фенолоксиды цинка [70], карбоксилаты цинка [71, 72], комплексы β -дииминатов цинка [73], соли олова [74, 75], диэтилцинк и триэтилалюминий [76]. Полученные материалы нашли применение как неионногенные поверхностно-активные вещества [77], связующие для стекла и керамики [78]. Однако молекулярная масса таких полимеров трудно контролируема.

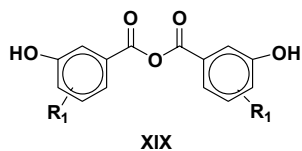
ЦК в качестве ускорителей реакций.

Алкиленкарбонаты нашли применение в качестве ускорителей отверждения фенолформальдегидных смол (ФФС) [79–83] и натрийсиликатных систем [84], широко используемых для создания литьевых форм и связующих для древесины. Хотя влияние алкиленкарбонатов, в частности ПК, на реакцию фенола и формальдегида в присутствии гидроксида натрия изучалось в течение длительного времени, механизм ускорения отверждения все еще обсуждается. При получении ФФС ПК быстро гидролизует до пропиленгликоля и бикарбоната натрия:



Поскольку промежуточный продукт – бикарбонат натрия также является ускорителем отверждения, возможно, именно он ответственен за ускорение отверждения. В работе [81] предложен механизм, по которому

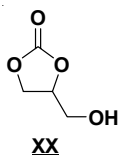
ЦК являются активными участниками реакции присоединения. По данным ЯМР-анализа в продукте реакции было обнаружено существование карбонатных мостиков:



которые не образуются в присутствии только бикарбоната натрия. В работе [83] приведены результаты в пользу возможности одновременного ускорения отверждения ФФС по реакции (соединение 13) и с участием образовавшегося продукта XIX.

Реакции ЦК, содержащих функциональную группу.

Алкиленкарбонаты, содержащие дополнительную к 5-членному кольцу функциональную группу, способны к химическим реакциям, которые определяются этой функциональной группой. Дополнительной группой может быть винильная, сложноэфирная, простая эфирная или спиртовая. Среди подобных соединений только глицеринкарбонат (ГК) относится к промышленно выпускаемым продуктам (соединение XX).

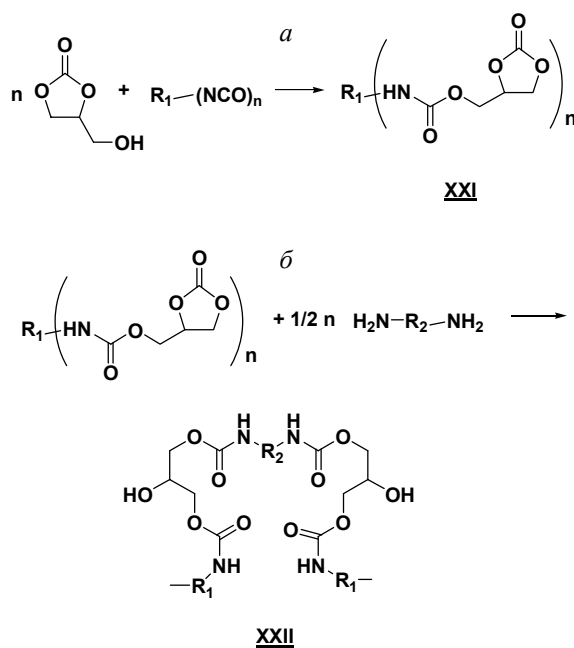


Он может быть получен реакцией глицерина с фосгеном, или диалкилкарбонатом [85, 86], или алкиленкарбонатом [87]; реакцией глицерина с мочевиной [88, 89]; реакцией глицидола и CO₂ [90]. Благодаря наличию гидроксильной группы ГК взаимодействует с ангидридами [91], ацилхлоридами и изоцианатами [92].

Реакция ГК с изоцианатами (схема 14а) – экзотермична и проходит при комнатной температуре или при небольшом подогреве. Контроль реакции осуществляют по скорости внесения одного компонента в другой.

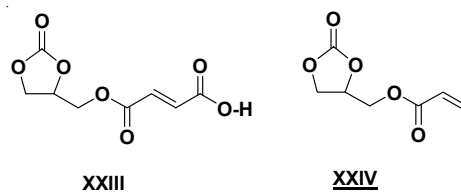
Многофункциональные ЦК нашли применение как ускорители вспенивания при получении полиуретановых пен. ЦК вступают в реакцию с алифатическими диаминами с образованием ПУ смол (схема 14б).

Отметим, что продукт XXI на схеме может быть линейным (n=2) или разветвленным (n>2), что нашло описание в способах получения графт- или сетчатых полимеров [93]. При проведении этой реакции при смешивании реагентов наблюдается повышение температуры от комнатной до 75 °С. Обычно компоненты смешивают в присутствии полярного растворителя, диметилформамида до достижения высокой вязкости из смол, полученных при температуре 50–75 °С в течение 12–48 ч, отливаются пленки хорошей прозрачности и



разрывной прочности или экструдированы с волокнами, образуя материалы с высокой прочностью на разрыв [94].

Винилсодержащие алкиленкарбонаты, используемые для получения полимеров с концевой ЦК группой, могут быть получены из ГК. Реакция ГК с малеиновым ангидридом и акрилоилхлоридом приводит к образованию соединений XXIII и XXIV соответственно [95].



Хотя трансэтерификация таких сложных алкилэфиров как диметилмалеинат или метилакрилат по реакции с ГК позволяет получить продукты XXIII и XXIV, температура процесса (>100 °С) приводит к нежелательной полимеризации обоих реагентов даже в присутствии хорошо известного ингибитора 2,6-трет-бутил-*n*-крезол.

Синтез алкиленкарбонатов типа XXIII и XXIV осложняется тем, что эти продукты не могут быть очищены перегонкой и должны храниться при температуре ниже 0 °С [96, 97]. Известно, что подобные мономеры подвергаются полимеризации значительно легче, чем аналогичные немодифицированные виниловые мономеры.

Выводы.

Обзор литературы по изучению химических свойств ЦК позволяет сделать вывод об их чрезвычайной

реакционноспособности. Исследования реакций функциональных мономеров и олигомеров с циклокарбонатными группами, способов получения и свойств поликарбонатов на их основе показали многообразие путей модификации полимеров с их участием, а также их коммерческую привлекательность. Наибольшее практическое значение имеет способность циклокарбонатов образовывать уретансодержащие высокомолекулярные соединения без использования токсичных

изоцианатов. Рассмотрены способы получения композиционных материалов с использованием циклокарбонатов, в частности формирование эпоксиполиуретановых систем более экологически безопасными и простыми методами. По нашему мнению, это представляет одно из перспективных направлений создания полимерных материалов со специальным комплексом свойств (высокопрочных, химически стойких, водорастворимых, вспененных и др.).

Литература

1. Коренькова О.П., Кваша В.Б. // Химическая промышленность.-1961.- №9.- С.33-38.
2. Баскакова Ю.В., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. // Успехи химии.-2012.- **81**, №4.- С. 367-380.
3. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Омельченко С.И. // Обзор. инф. Сер. «Эпоксидные смолы и материалы на их основе». - М.: НИИТЭХИМ.-1984.
4. Herauld E. // Rev. Prod. Chim.-1967.-**70**, N 1363.- P. 487-494.
5. Pat. 4883854 USA, C08G 18/50. Hydroxyl functional monomers / A. Coury, C. Hobot.-Publ. 28.11.1989.
6. Pat. 5977262 USA, C07C 269/04. Preparation of hydroxy urethanes / A. Anderson.-Publ.2.11.1999.
7. Angeles E., Santillan A., Martines I., Ramirez A., Moreno E. // Synth. Commun.-1994.-24.-P.2441-2443.
8. Pat. 5783706 USA, C07D 233/00. Process for the preparation of 1,3-disubstituted imidazolidinones / J. Henkelmann, T. Ruhl.-Publ. 21.07.1998.
9. Pat. 638541 EP, 6C 07C 68:00 B. Process for the production of dialkyl carbonate / M. Doya, K. Kimizuka, Y. Kanbara.-Publ. 15.04.1998.
10. Rokicki G. // Prog. Polym. Sci.-2000.-25.- P. 259-342.
11. Pat. 4708984 USA, C08G 18/00. Beta-hydroxyalkylcarbonyl-methylated aminotriazines and curable compositions containing the same / P. Forgione, B. Singh.- Publ. 24.11.1987.
12. Pat. 5089617 USA, C08K 5/00. Beta-hydroxyalkylcarbonyl-methylated aminotriazines / P. Forgione, B. Singh.-Publ.18.02.1992.
13. Pat. 5175231 USA, C08G 71/04. Urethane oligomers and polyurethanes / L. Rappoport, R. Brown.-Publ.29.12.1992.
14. Pat. 5336566 USA, C08G 18/38. Tri-carbamate-functional crosslinking agents / J. Rehfuss.-Publ.9.08.1994.
15. Pat. 6103816 USA, C08F 8/30. Aqueous aminoplast curable film-forming compositions providing films having resistance to acid etching / S. Swarup, D. Singer, G. McCollum, K. Olson.-Publ.15.08.2000.
16. Pat. 4820830 USA, C07C 271/00. Certain hydroxyalkyl carbamates, polymers and uses thereof / W. Blank.-Publ.11.04.1989.
17. Kihara N., Makabe K., Endo T. // J. Polym. Sci. Part A.-1996.-34.-P.1819-1822.
18. Pat. 4612132 USA, C07D 207/412. Modified succinimides / R. Wallenberg, F. Plavac, T. Erdman.-Publ.16.09.1986.
19. Pat. 5716912 USA, C10L 1/10. Polyalkylene succinimides and post-treated derivatives thereof / J. Harrison, W. Ruhe.-Publ.10.02.1998.
20. Tomita H., Sanda F., Endo T. // J. Polym. Sci. Part A.-2001.-39.-P.162-167.
21. Pat. 6262297 USA, C07C 269/00. Preparation of hydroxyalkylcarbonyl carbamates from six-membered cyclic carbonates / J. Clements, H. Klein, T. Marquis, J. Machac.-Publ.17.07.2001.
22. Rokicki G., Wojciechowski C. // J. Appl. Polym. Sci.-1990.-41.-P.647-649.
23. Kihara N., Endo T. // J. Polym. Sci. Part A.-1993.-31.-P.2765-2767.
24. Steblyanko A., Choi W., Endo T. // J. Polym. Sci. Part A.-2008.-38.-P.2375-2377.
25. Tomita H., Sanda F., Endo T. // J. Polym. Sci. Part A.-2001.-39.-P.851-854.
26. Пат. 2418816 RU, МКИ⁸ C08G59/50. Эпоксидные смолы, содержащие отверждающий агент на основе циклоалифатического отвердителя / Аргиропоулос Джон.-Опубл.27.12.2010
27. Пат. 2346012 RU, МКИ⁸ C08G59/02. Отверждающие композиции эпоксидных смол / М. Уоткинс -Опубл.10.02.2009
28. Fedorova E.A., Vasina O.A., Rad'kov Yu.F., Kalinina G.S., Bechkarev M.N. // Metalloorg. Khim.-1989.-2.-P.392-396.
29. North M., Pasquale R. // Angew. Chem. Int. Ed.-2009.-48.-P.2946-2948.
30. Мухеев В.В. Неизоцианатные полиуретаны.- Казань, КНИТУ, 2011.-292с.
31. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Сидоренко В.Е. // Химия и технология элементарорганических соединений и полимеров. - Казань: КХТИ.-1985.-С.26-31.
32. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Зайцев Ю.С. // Композиц. полимер. материалы.-1987.-№33.-С.41-47.
33. Pat. 4261922 USA, C07C 41/00. Process for alkoxylation of phenols / K. Kem.-Publ. 14.04.1981.
34. Pat. 5679871 USA, C07C 319/00. Hydroxyalkylation of phenols / H. Nava.-Publ. 21.10.1997.
35. Pat. 4310707 USA, C07C 41/00. Sodium stannate

- catalyst for hydroxyalkylation of phenols or thiophenols / P. Strege.-Publ.12.01.1982.
36. Pat. 4310708 USA, C07C 41/00. Phosphonium catalysts for hydroxyalkylation of phenols or thiophenols / P. Strege, G. Doorakian.-Publ.12.01.1982.
37. Pat. 5059723 USA, C07C 319/00. Hydroxyalkylation of phenols or thiophenols with cyclic organic carbonates using triorganophosphine catalysts / H. Dressler.-Publ. 20.10.1991.
38. Pat. 5104982 USA, C07H 15/00. Route to glycals in the allal and gual series / S. King.-Publ. 14.04.1992.
39. Pat. 5021534 USA, C08G 18/00. Thermosetting urethane elastomer / M. Kawasaki, Y. Ohbuchi, Y. Maeda, S. Sato.-Publ.4.06.1991.
40. *Tonelli C., Trombetta T., Mzccone P.* // J. Polym. Sci. Part A.-1999.-37.-P.1473-1475.
41. Pat. 6046326 USA, C07D 251/00. Preparation of tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate (THEIC) / F. Lavallee.-Publ. 4.04.2000.
42. *Yoshino T., Inaba S., Komura H., Ishido Y.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans.-1977.-№ 11. - P. 1266-1272.
43. *Apiccela B., Serio M., Fiocca L., Po R., Santacesaria E.* // J. Appl. Polym. Sci.-1998.-69.-P.2423-2426.
44. Pat. 4348314 USA, C08G 63/00. Production of thermally stabilized polyester with alkylene carbonates and sodium or potassium thiocyanate / S. Lazarus, R. Lofquist.-Publ. 7.09.1982.
45. Pat. 4897429 USA, C08G 18/42. Aromatic polyester polyols from dimethyl terephthalate process residue and tall oil fatty acids / J. Trowell, S. Lange.-Publ.30.01.1990.
46. Pat. 6150582 USA, A61L 15/16. Absorbent article and production process therefor / W. Katsuyuki, T. Naoko, U. Hiroko, N. Kinya.-Publ. 21.11.2000.
47. Pat. 5409771 USA, A61L 15/16. Aqueous-liquid and blood-absorbing powdery reticulated polymers, process for producing the same and their use as absorbents in sanitary articles / K. Dahmen, R. Mertens.-Publ. 25.04.1995.
48. Pat. 4880942 USA, C07D 317/00. Preparation of cyclic carbonates / Y. Kiso, Y. Matsunaga, M. Imagawa.-Publ. 14.11.1989.
49. Pat. 5703196 USA, C08G 64/30. Process for producing polycarbonate having terminal hydroxyl groups / S. Funakoshi, K. Kenzou.-Publ. 30.09.1997.
50. Pat. 6054596 USA, C07D 319/06. Process for producing cyclic carbonic esters / M. Ohno, S. Yamagiwa.-Publ. 25.04.2000.
51. *Matsuo J., Sanda F., Endo T.* // J. Polym. Sci. Part A.-1997.-35.-P.1375-1378.
52. *Kricheldorf H., Mahler A., Lee S.* // Pure Appl. Chem. Part A.-1997.-34.-P.1375-1378.
53. *Keul H., Backer H., Hocker H.* // Makromol. Chem.-1986.-187.-P.2579-2583.
54. *Soga K., Tazuke Y., Hosoda S., Ikeda S.* // J. Polym. Sci.-1977.-15.-P.219-222.
55. *Albertsson A., Sjoling M.* // Pure Appl. Chem. Part A.-1992.-29.-P.43-45.
56. *Takata T., Igarashi M., Endo T.* // J. Polym. Sci. Part A.-1991.-29.-P.781-783.
57. *Hovestadt W., Muller A., Keul H., Hocker H.* // Makromol. Chem.-1990.-11.-P.271-275.
58. *Kricheldorf H., Jensen J., Kreiser-Saunders I.* // Makromol. Chem.-1991.-192.-P.2391-2395.
59. *Matsuo J., Aoki K., Sanda F., Endo T.* // Macromolecules.-1998.-31.-P.4432-4436.
60. *Searles S., Hummel D., Nukina S.* // J. Am. Chem. Cos.-1960.-82.-P.2928-2931.
61. *Rokicki G., Kowalczyk T.* // Polymer.-2000.-25.-P. 9013-9017.
62. Pat. 5021534 USA, C08G 18/00. Thermosetting urethane elastomer / M. Kawasaki, Y. Ohbuchi, Y. Maeda, S. Sato -Publ.4.06.1991.
63. Pat. 5527879 USA, C08G 063/62. Polyfunctional polycarbonate polyol / Y. Nakae, H. Tanabe, T. Nishi, Y. Eguchi.-Publ. 18.06.1996.
64. *Lee J., Litt M.* // Macromolecules.-2000.-33.-P.1618-1621.
65. *Keki S., Torok J., Deak G., Zsuga M.* // Macromolecules.-2001.-34.-P.6850-6854.
66. *Vogdanis L., Martens B., Uchtmann H., Hensel F., Heitz W.* // Makromol. Chem.-1990.- № 191.-P.465-470.
67. *Vogdanis L., Heitz W.* // Makromol. Chem., Rapid Commun.1986.-7.-P.543-548.
68. *Soos L., Deak G., Keki S., Zsuga M.* // J. Polym. Sci. Part A.-1999.-37.-P.545-548.
69. *Bialas N., Kuhling S., Keul H., Hocker H.* // Makromol. Chem.-1990.-191.-P.116501168.
70. *Darensbourg D., Holtcamp M., Struck G.* // J. Am. Chem. Soc.-1999.-121.-P.107-111.
71. Pat. 4789727 USA, C08G 64/02. Reduction of catalyst usage in epoxide/CO.sub.2 polymerization / Sun H.-Publ. 6.12.1988.
72. Pat. 4943677 USA, C08G 64/00. Making poly(alkylene carbonates) of controlled molecular weight / Rockiki A.-Publ. 24.07.1990.
73. *Cheng M., Lobkovsky E., Coates G.* // J. Am. Chem. Soc.-1998.-120.-P.11018-11022.
74. *Cheng M., Moore D., Reczek J.* // J. Am. Chem. Soc.-2001.-123.-P.8738-8745.
75. Pat. 4488982 USA, C10M 145/00. Low foaming nonionic polyether polycarbonate surfactants and functional fluids / Cuscurida M.-Publ. 18.12.1984.
76. *Inoue S., Koinuma H., Tsuruta T.* // Makromol. Chem.-1969.-130.-P.210-214.
77. *Darensbourg D., Holtcamp M.* // Coord. Chem. Rev.-1996.-153.-P.155-159.
78. *Hurley M.* // Ceram. Ind.-1995.-145 (6).-P.51-54.
79. *Pizzi A., Stephanou A.* // J. Appl. Polym. Sci.-1993.-49.-P.2157-2162.
80. *Stephanou A., Pizzi A.* // Holtzforschung.-1993.-47.-P.501-504.
81. *Tohmura S., Higuchi M.* // Mokuzai Gakkaishi.-1995.-

- 41.-P.1109-1112.
82. *Pizzi A., Garcia R., Wang S.* // J. Appl. Polym. Sci.-1997.-66.-P.255-259.
83. *Park B., Rield B.* // J. Appl. Polym. Sci.-2000.-77.-P.841-845.
84. Pat. 4416694 USA, B22C 1/16. Sand reclamation / Stevenson J., Machin J., Dyke D.-Publ. 22.11.1983.
85. *Hamanguchi S., Yamamura H., Hasegawa J., Watanabe K.* // Agric. Biol. Chem.-1985.-49.-P.1509-1512.
86. *Pfaendler H., Muller F.* // Synthesis.-1992.-23(Apr.)-P.350-356.
87. *Bruson H., Riener T.* // J. Am. Chem. Soc.-1952.-74.-P.2100-2103.
88. Pat. 6025504 USA, B01J 19/00. Method for preparing glycerol carbonate / Claude S., Zephirin M., Yoo J., Gaset A.-Publ. 15.02.2000.
89. Pat. 1156042 Eur. Pat., C07D 319/06. Process for the preparation of glycerol carbonate / Okutsu M., Kitsuki T.-Publ. 21.12.2001.
90. Pat. 5359094 USA, C07D 303/14. Preparation of glyceryl carbonate / Teles J., Rieber N., Harder W.-Publ. 25.10.1994.
91. *D'Alenio G., Huemmer T.* // J. Polym. Sci. Part A.-1967.-5.-P.307-310.
92. Pat. 5703136 USA, C08G 18/00. Polymeric foams / Gillis H., Stanssens D., De Vos R., Postema A., Randall D.-Publ. 30.12.1997.
93. *Golden J., Chew B., Zax D., Disalvo F., Frechet J.* // Macromolecules.-1995.-28.-P.3468-3472.
94. *Courvet D., Brosse J.* // Makromol. Chem.-1990.-191.-P.1311-1315.
95. *Webstern D., Crain A.* // Am. Chem. Soc. Symp.-1998.-704.-P.303-307.
96. *Decker C., Moussa K.* // Chem. Rapid Commun.-1990.-11.-P.159-162.
97. *Decker C., Moussa K.* // Makromol. Chem.-1991.-192.-P.507-510.

Поступила в редакцию 18 мая 2013 г.

Хімічні властивості, реакційна здатність і застосування органічних циклокарбонатів

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 хімічні властивості органічних циклокарбонатів, проаналізовано способи отримання олігомерів, блоккополімерів і композиційних матеріалів. Дослідження реакцій функціональних мономерів і олігомерів з циклокарбонатними групами з широким рядом органічних реагентів, способів отримання і властивостей полікарбонатів на їх основі показали різноманіття шляхів модифікації полімерів, а також їх комерційну привабливість. Особливу увагу приділено реакціям безізоціанатного формування епоксиполіуретанових систем більш екологічно безпечними і простими методами, що дає змогу створювати матеріали зі спеціальним комплексом властивостей (високоміцні, хімічно стійкі, водорозчинні, спінені та ін.)

Ключові слова: органічні циклокарбонати, хімічні реакції, епоксиполіуретани, аміни, діоли.

Chemical properties, reactivity and application of organic cyclocarbonates

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

It have been investigated the chemical properties of organic cyclocarbonate, it have been analyzed methods for producing oligomers, block copolymers and composites critically. Studies of reactions of cyclocarbonate functional monomers and oligomers with a wide variety of organic reagents, preparation methods and properties of polycarbonates on their based demonstrated multiplicity ways of polymer modification and their commercial attractiveness. Particular attention is paid to reactions non-isocyanate forming epoxyurethane systems for more environmentally friendly and simple technology. This route allows to create materials with special properties (high strength, chemically resistant, water-soluble, foamed etc.).

Keywords: organic cyclocarbonates, chemical reactions, epoxyurethanes, amines, diols.