

УДК 678.664+667.613.5

Пінополіуретанові прекурсори: дослідження взаємодії природних вуглеводів з фенілізоціанатом

І.В. Янович, О.Р. Ахранович, Л.А. Марковська, Л.П. Робота, Ю.В. Савельєв

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

Синтезовано модельні системи прекурсорів на основі сахарів для створення пінополіуретанів, здатних до деградації в умовах навколишнього середовища. Структура отриманих продуктів підтверджена ІЧ-і ¹H ЯМР-спектроскопічними дослідженнями. Визначено їх молекулярні маси (ММ) методами ебуліоскопії та ексклюзійної хроматографії, за допомогою якої досліджено молекулярно-масовий розподіл (ММР). Показано, що в реакціях уретаноутворення беруть участь первинні та вторинні гідроксильні групи вуглеводів.

Ключові слова: пінополіуретан, прекурсор, модельна сполука, вуглевод, фенілізоціанат.

Найкращим вирішенням проблеми створення екологічно безпечних полімерних матеріалів є використання в їх синтезі природних сполук, для розкладання яких у природі існують ефективні механізми. Вуглеводи – найбільш поширена група природних сполук з комплексом фізичних, біохімічних і технологічних властивостей [1, 2].

Пінополіуретани на основі природних сполук, завдяки наявності доступної сировини, можливості цілеспрямованої структурно-хімічної модифікації, комплексу специфічних властивостей, а також простоті технології процесу – найбільш привабливі серед великої кількості полімерів, які можуть бути використані для створення поліфункціональних полімерних матеріалів, у тому числі гіпотетично здатних до деградації в умовах навколишнього середовища [3, 4].

Основна частина теоретичних і експериментальних робіт в області деградабельних полімерів спрямована на створення механічних сумішей природних полімерів із синтетичними та вивчення їхніх фізичних властивостей [5, 6]. Однак під час деградації таких композицій руйнується головним чином природний компонент, синтетичний же, як правило, не зазнає відчутних змін. Тому такий підхід не вирішує проблему утилізації відпрацьованого матеріалу. Модифікація природних полісахаридів методами полімераналогічних перетворень не завжди дає можливість отримати матеріали з необхідними експлуатаційними характеристиками [7].

Введення ланок природних вуглеводів до складу макромолекул полімеру сприяє фрагментації та подальшому його розкладанню – одному з найефективніших методів боротьби із забрудненням навколишнього середовища полімерними відходами [8].

Метою нашої роботи було дослідження характеру взаємодії моно- і дисахаридів з фенілізоціанатом як систем, що моделюють хімізм створення вуглеводвмісних прекурсорів для синтезу пінополіуретанів.

Експериментальна частина

Об'єкти

Для синтезу модельних сполук використовували комерційні продукти (Merck): лактозу (моногідрат), сахарозу та глюкозу – попередньо висушені від гігроскопічної вологи (та кристалізаційної води лактози) до сталої маси за температури 130–135 °С у вакуумі (3–4 мм рт. ст.); (Aldrich): фенілізоціанат (ФІЦ) і диметилформамід (ДМФА) – попередньо очищений згідно з [9].

Методи досліджень

ІЧ-спектри отриманих продуктів, таблетованих із КВг, фіксували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням “Tensor-37” (Bruker) в області 400–4000 см⁻¹ методом багаторазового порушеного повного внутрішнього відбиття (БПВВ) із використанням призми-трапеції. Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [10].

¹H ЯМР-спектри фіксували на ЯМР-спектрометрі “Varian VXR-300” (Bruker) у розчині дейтерованого диметилсульфоксиду (ДМСО-d₆). Хімічні зсуви подані відносно тетраметилсилану як внутрішнього стандарту. Віднесення смуг поглинання зроблено згідно з [11].

ММ модельних сполук визначали методом ебуліоскопії за допомогою ебуліометра ЕП-68 (Чорноголовка, РФ). Для калібрування приладу використовували фенантрен (ММ = 178 г/моль), розчинник – діоксан.

ММ і ММР отриманих феніліуретанвмісних сахаридів визначали методом ексклюзійної хроматографії на рідинному хроматографі IC-8800 (Durene),

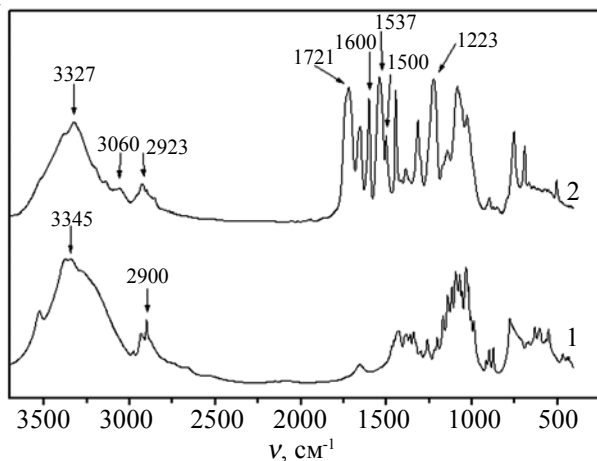


Рис. 1. Фрагменти ІЧ-спектрів лактози (1) і фенілуретанлактози (2)

беручи за еталон розчин полістиролу в ДМФА. Для визначення ММР використовували бімодальні колонки CN-Zorbax. Відсотковий вміст окремих фракцій з різними ММ обраховували з використанням пакету вільного доступу Fityk(c) [12].

Результати та їх обговорення

Для дослідження характеру взаємодії вуглеводного та ізоціанатного компонентів – складових ізоціанатних прекурсорів, що використовуються при отриманні поліуретанів (ПУ) та пінополіуретанів (ППУ) проведено синтези модельних систем на основі моно- та дисахаридів природного походження і монофункціонального ізоціанату – ФІЦ.

Синтез 1. Як вихідні речовини було обрано глюкозу та ФІЦ у мольному співвідношенні 1:1. Реакцію проводили у мінімальній кількості диметилформаміду за температури 75 °С протягом 60 хв. Перебіг реакції уретаноутворення контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп ($\nu_{\text{NCO}} = 2260 \text{ cm}^{-1}$) – до досягнення повної конверсії.

Синтез 2. Як вихідні речовини було обрано глюкозу та ФІЦ у мольному співвідношенні 1:2. Умови реакції аналогічні синтезу 1.

Синтез 3–4. Як дисахариди було обрано лактозу і сахарозу. Модельні сполуки отримували за реакцією дисахаридів з ФІЦ у мінімальній кількості диметилформаміду (мольне співвідношення дисахарид : ФІЦ = 1:2). Реакції проводили за температури 75 °С протягом 40–60 хв.

Всі синтезовані модельні сполуки промивали дистильованою водою з метою видалення можливих домішок вихідних сахаридів. Далі їх сушили у вакуумній шафі за тиску 3–4 мм рт. ст. до сталої маси за температури 60–65 °С.

Отримані продукти являють собою білі дрібно-кристалічні порошки, добре розчинні в етанолі, диметилформаміді, диметилсульфоксиді, ацетоні, етилацетаті,

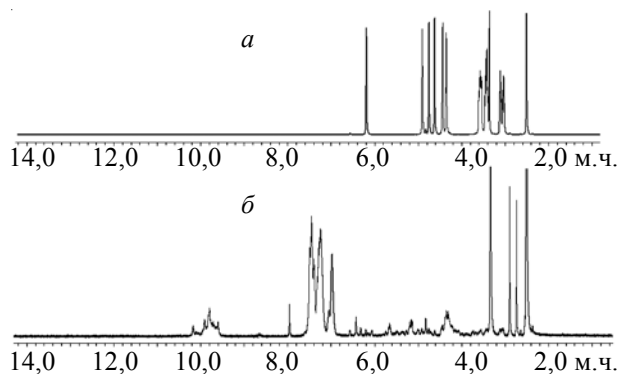


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектри глюкози (а) та фенілуретанглюкози (б)

сірчаному етері, діоксані, метилетилкетоні та нерозчинні в воді, гексані, хлороформі, толуолі. Вихід фенілуретанзаміщених сахаридів становив: фенілуретансахарози – 65,7 %, фенілуретанлактози – 64,4 %, фенілуретанглюкози за співвідношення глюкоза : ФІЦ = 1:2 – 79,5 %, а за співвідношення 1:1 – 61,5 %.

Фрагменти ІЧ-спектрів лактози (1) та фенілуретанлактози за мольного співвідношення реагентів 1:2 (2) подано на рис. 1.

Порівняння ІЧ-спектрів показало, що для них спільна наявність інтенсивної смуги поглинання в області коливання гідроксильних груп ($3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$), C–H груп ($2850\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$) та CH_2 груп ($2915\text{--}2940 \text{ cm}^{-1}$). Відмінності полягають у наявності в ІЧ-спектрі 2 (рис. 1) смуг поглинання, характерних для уретанової групи: 1721 cm^{-1} (Амід I, $\nu_{\text{C=O}}$), 1537 cm^{-1} (Амід II, основний внесок $\delta_{\text{N-H}}$), 1223 cm^{-1} – складноефірний фрагмент уретанової групи та коливання бензольного кільця ($1600, 1500$ та 3060 cm^{-1}).

Отже, ІЧ-спектроскопічні дослідження показують, що в ході реакції між лактозою і ФІЦ утворюються уретанові групи –O–CO–NH– внаслідок хімічної взаємодії гідроксильних груп лактози з ізоціанатними групами ФІЦ.

Наявність у спектрі 2 (рис. 1) смуг поглинання в області коливань гідроксильних груп свідчить про те, що при такому мольному співвідношенні лактози та ФІЦ отриманий продукт реакції – фенілуретанлактоза, містить вільні гідроксильні групи.

ІЧ-спектри продуктів взаємодії ФІЦ із сахарозою та глюкозою мають аналогічні спектру 2 профілі смуг поглинання в області коливань уретанової групи та

Таблиця 1. Молекулярна маса та молекулярно-масовий розподіл фенілуретанзаміщених сахарів

№ п/п	Склад модельної сполуки, моль	M_w , г/моль	M_n , г/моль	M_w/M_n
1	Глюкоза : ФІЦ = 1:1	550	526	1,04
2	Глюкоза : ФІЦ = 1:2	535	504	1,06
3	Лактоза : ФІЦ = 1:2	808	762	1,06
4	Сахароза : ФІЦ = 1:2	767	664	1,15

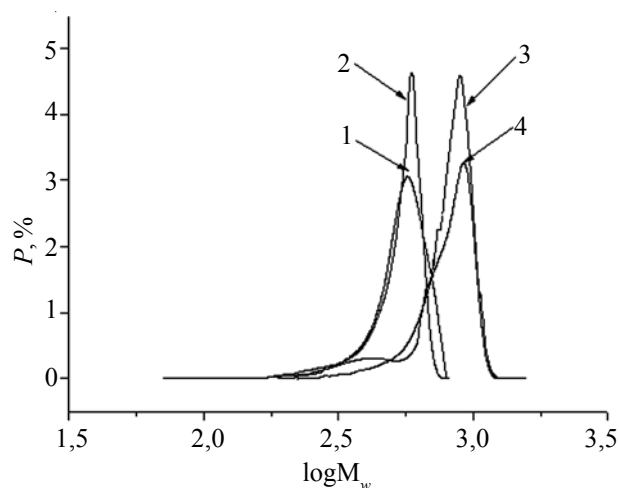


Рис. 3. Молекулярно-масовий розподіл фенілуретанзаміщених сахарів за мольного співвідношення реагентів: глюкоза:ФІЦ=1:1 (1), глюкоза:ФІЦ=1:2 (2), лактоза:ФІЦ=1:2 (3) і сахароза:ФІЦ=1:2 (4)

гідроксильних груп, що свідчить про аналогічний характер взаємодії досліджених вуглеводів з ФІЦ.

Отримані результати ІЧ-спектроскопії підтверджуються дослідженнями ¹H ЯМР-спектроскопії.

¹H ЯМР-спектри продукту взаємодії глюкози з ФІЦ (співвідношення 1:2) показано на рис. 2. Для порівняння використовували ¹H ЯМР-спектр глюкози.

¹H ЯМР-спектр глюкози (рис. 2а) містить такі сигнали: 3,0–3,5 м. ч. –CH– (4Н при C₂, C₃, C₄ і C₅); 3,5–3,6 м. ч. –CH₂– (2Н); 4,35 м. ч. –OH (1Н при C₁); 4,43–4,75 м. ч. –OH (3Н при C₂, C₃, C₄); 4,9 м. ч. –OH (1Н при C₆); 6,2 м. ч. –CH– (1Н при C₁). Сигнали в області 2,5 м. ч. і 3,3 м. ч. віднесені нами до сигналів залишків розчинників – диметилсульфоксиду та води відповідно.

Порівняння ¹H ЯМР-спектрів глюкози (рис. 2а) та продукту взаємодії глюкози з ФІЦ (рис. 2б) показало, що спектр отриманої модельної сполуки – фенілуретанглюкози, містить чіткі сигнали, що відрізняє його від вихідного вуглеводу. Сигнали в області 7,0–7,5 і 9,5–10,0 м. ч. відповідають резонансу ароматичних протонів –Ar (5H) і протонів уретанової групи –O–CO–NH– (1H) відповідно. Сигнали в області 4,3–5,7 м. ч. відповідають протонам гідроксильних груп, присутніх в продукті реакції. Сигнали в області 2,7–2,9 і 7,9 м. ч. відносяться до коливань протонів розчинника. ¹H ЯМР-спектри продуктів взаємодії ФІЦ з глюкозою

(співвідношення 2:1), сахарозою та лактозою містять аналогічні сигнали в областях, що відповідають коливанням ароматичних, гідроксильних протонів і протонів уретанової групи.

Отже, ІЧ- і ¹H ЯМР-спектроскопічні дослідження підтверджують, що продуктами взаємодії вуглеводів з ФІЦ є фенілуретанзаміщені сахариди.

ММ і ММР фенілуретанзаміщених сахарів досліджено методами ебуліоскопії та ексклюзійної хроматографії.

За даними ебуліоскопічних досліджень значення середньочислових ММ фенілуретанглюкози за умов проведених реакцій виявились близькими: за співвідношення 1:2 – 497 г/моль, за співвідношення 1:1 – 515 г/моль; ММ фенілуретанлактози становить 774 г/моль, фенілуретансахарози – 669 г/моль.

Визначені методом ебуліоскопії ММ отриманих модельних сполук підтверджено результатами ексклюзійної хроматографії (табл. 1).

Криві ММР свідчать, що отримана фенілуретанзаміщена глюкоза (рис. 3, криві 1 і 2) містить фракції з ММ, які відповідають дво-, три- та чотиризаміщеним продуктам; фенілуретанлактоза (рис. 3, крива 3) та фенілуретансахароза (рис. 3, крива 4) – дво-, три-, чотири- та п'ятизаміщені продукти взаємодії вуглеводів з ФІЦ.

Для визначення відсоткового вмісту окремих фракцій крива ММР розкладена на суму Гаусових розподілів методом найменших квадратів.

Склад продуктів взаємодії досліджених сахаридів з ФІЦ подано в табл. 2 результати якої свідчать, що при взаємодії вказаних реагентів беруть участь як первинні, так і вторинні гідроксильні групи досліджених сахаридів, що супроводжується утворенням суміші продуктів.

Отже, у результаті проведених модельних досліджень синтезу сахаридвмісних ізоціанатних прекурсорів, отримано глюкозо-, лактозо- та сахарозовмісні фенілуретани, структура яких доведена ІЧ- і ¹H ЯМР-спектроскопічними дослідженнями. Результатами ебуліоскопії та ексклюзійної хроматографії отриманих продуктів показано, що в реакції уретаноутворення крім первинних, беруть участь і вторинні гідроксильні групи сахаридів. Отже, використання замість ФІЦ діізоціанатів як реагентів приводить до утворення розгалужених прекурсорів і систем на їх основі.

Таблиця 2. Склад фенілуретансахарів

Співвідношення реагентів	Вміст фракцій, %			
	двозаміщена	тризаміщена	чотиризаміщена	п'ятизаміщена
Глюкоза : ФІЦ = 1:1	26,5	69,5	4	-
Глюкоза : ФІЦ = 1:2	17,0	39,0	44	-
Лактоза : ФІЦ = 1:2	15,0	19,0	21	45
Сахароза : ФІЦ = 1:2	12,5	23,5	27	37

Література

1. Varma A.J., Kennedy J.F., Galgali P. // Carbohydrate Polymers. – 2004. – 56. – P. 429–445.
2. Lichtenthaler F.W., Peters S. // C.R.Chimie. – 2004. – 7. – P. 65–90.
3. Пат. 37345 Україна, МПК⁷ C08G 18/08, C08 K 3/34, 5/03, 5/06 Пінополіуретановий матеріал / Савельєв Ю.В., Марковська Л.А., Савельєва О.О., Пархоменко Н.Й. – Опубл. 25.11.2008. - Бюл. №22.
4. Янович І.В., Ахранович О.Р., Марковська Л.А., Савельєв Ю.В. // 30 Ювілейна міжнародна конференція, бліц-виставка “Композиційні матеріали в промисловості” (Славполик). – 2010. – С. 225–228.
5. Алексеев В.Л., Кельберг Е.А., Бронников С.В., Евмененко Г.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2001. – 43, № 10. – С. 1856–1860.
6. Ермолович О.А., Макаревич А.В. // Полімер. журн. – 2005. – 27, № 3. – С. 174–180.
7. Lu D.R., Xiao C.M., Xu S.J. // eXPRESS Polymer Letters. – 2009. – 3, № 6. – P. 366–375.
8. Савельєв Ю.В., Веселов В.Я., Сухорукова С.А., Брикова О.М. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С. 100–103.
9. Общий практикум по органической химии. – М.: Мир, 1965. – 678 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. – Москва, 1957. – 444 с.
11. Перч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: Пер. с англ. – М.: Мир, 2006. – 438 с.
12. <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>

Надійшла до редакції 28 січня 2011 р.

Пенополиуретановые прекурсоры: исследование взаимодействия природных углеводов с фенилизоцианатом

І.В. Янович, Е.Р. Ахранович, Л.А. Марковская, Л.П. Робота, Ю.В. Савельєв

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

Синтезированы модельные системы прекурсоров на основе сахаров – глюкозы, лактозы, сахарозы и фенилизоцианата для создания пенополиуретанов, способных к деградации в условиях окружающей среды. Структура полученных продуктов подтверждена ИК- и ¹H ЯМР – спектроскопическими исследованиями. Молекулярная масса определена методами эбуллиоскопии и эксклюзионной хроматографии, с помощью которой исследовано молекулярно-массовое распределение. Показано, что в реакциях уретанообразования принимают участие первичные и вторичные гидроксилы углеводов.

Ключевые слова: пенополиуретан, прекурсор, модельное соединение, углевод, фенилизоцианат.

Polyurethane foam's precursors: investigation of the carbohydrates and phenylisocyanate interaction

I.V. Yanovych, O.R. Akhranovych, L.A. Markovska, L.P. Robota and Yu.V. Savelyev

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

The model systems of the diisocyanate precursors based on carbohydrates - lactose, sucrose, glucose, and phenylisocyanate for creation of polyurethane foams degradable under environment conditions were synthesized. The structure of obtained compounds were confirmed by ¹H NMR- and IR-spectroscopy. The molecular weight of the synthesized model compounds were determined by ebullioscopy. Molecular weight and molecular weight distribution were determined by exclusion chromatography. Participation of the primary and secondary carbohydrates' hydroxyls in the reactions of polyurethane formation were shown.

Key words: polyurethane foam, precursor, model compound, carbohydrate, phenylisocyanate.