

УДК 678.044:677.635.5:547.722

## Гетероциклические азотсодержащие сетчатые полимеры на основе фурфурилглицидилового эфира

А.М. Каратеев, А.Г. Корягин, Л.А. Сумцова

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»  
21, ул. Фрунзе, Харьков, 61002, Украина

*Методами ДСК, ДТА, ТГА, ИК- и ПМР-спектроскопии исследованы закономерности синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений взаимодействием фурфурилглицидилового эфира (ЭФУ) с малеимидом, 5,5'-диметилгидантоином и бисмалеинатом 5,5'-диметилгидантоина с образованием аддуктов Дильса-Альдера (ДА). Изучена способность аддуктов ДА к образованию сетчатых полимеров при их полимеризации в присутствии комплексных органических катализаторов. Получены защитные покрытия с высокими физико-механическими свойствами.*

В последнее время мировая химия фурана развивается довольно успешно, охватывая области не только поликонденсации, но и полимеризации по радикальным, катионным и анионным механизмам фурфурилвиниловых эфиров. В этом отношении обзорная статья "Furan in polymer chemistry" [1] охватывает все многообразие производных фурана в полимерной химии до 1997 года. Но в Украине сколько-нибудь заметных и фундаментальных исследований в полимерной химии фуранов и их производных на основе пентозанового сырья мало, в то время как Украина, как никакая страна мира, располагает этой категорией ежегодно возобновляемого сырья. Пионером исследований в этой области была в 60-х годах прошлого века школа проф. В.Г. Панасюка в Украинском государственном химико-технологическом университете (г. Днепрпетровск), а в последние годы фурановые соединения исследованы только как функциональные мономеры и преполимеры структурирования эпоксидных систем [2, 3].

Фурановые соединения стали играть заметную практическую роль и сами по себе, и как полупродукты в органическом синтезе, в том числе при получении полимеров и синтетических высокомолекулярных покрытий.

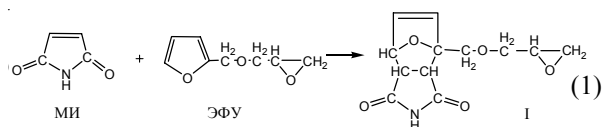
Поскольку реакции эпоксидной группы с аминами известны с конца XIX века, а на сегодняшний день эта реакция лежит в основе синтеза гидроксиаминов разной структуры, вплоть до лекарственных препаратов [4], мы свои исследования направили на изучение кинетики взаимодействия линейных олигомерных соединений, которые имеют в своем составе amino-, imino- и карбоксильные группы [5–7]. Нами исследованы процессы синтеза новых типов олигомерных соединений взаимодействием фурфурилглицидилового эфира (ЭФУ) с малеимидом, 5,5'-диметилгидантоином и

бисмалеинатом 5,5'-диметилгидантоина (бис МИ-ДМГ), при этом ЭФУ является одновременно и растворителем для исходных низкомолекулярных мономеров и активным реагентом на стадии образования трехмерного полимера без эмиссии в окружающую среду.

Ранее нами было изучено взаимодействие ЭФУ с соединениями в структуре которых имеется подвижный атом водорода в функциональных группах: в amino-, imino- и карбоксисодержащих преполимерах (какими являются карбоксильные группы в глифталевых и пентафталевых смолах [5, 6] и аминные в первичных и вторичных алифатических и циклических азотсодержащих мономерах и линейных олигомерах) [7–9].

Синтезированные олигомеры представляют собой низковязкие или легкоподвижные жидкости, которые при отверждении образуют покрытия с высокими физико-механическими свойствами.

В данной работе представлены реакции взаимодействия малеимида и 5,5'-диметилгидантоина (бис МИ-ДМГ) с ЭФУ в присутствии 1 % мас. комплексных органических солей в качестве катализаторов общей формулы  $R_4N \cdot FeCl_4$ ,  $R_4P \cdot FeCl_4$  [5]. Реакция проходит без участия катализатора при температуре 50–60 °C:



Вязкая жидкость, эпоксидное число: вычислено-17,1; найдено-16,9 мг/г.

В литературе имеются сведения об образовании аддуктов ДА малеинового ангидрида с фурфуроловым спиртом [10]. Поскольку на кинетической

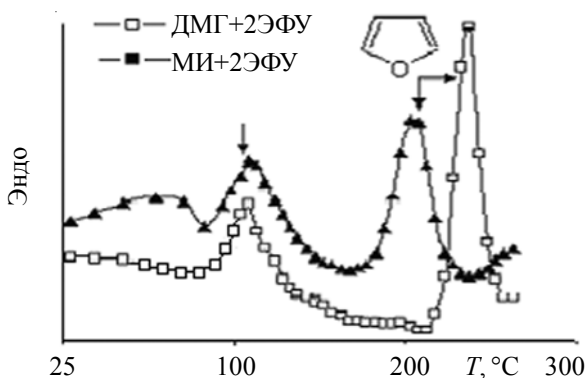


Рис 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии. Реакции 2 ЭФУ с МИ (1) и ДМГ (2) кривой ДСК (дифференциально-сканирующий калориметр, скорость нагрева 2 °/мин) имеются 3 экзотермических пика, которые можно отнести: первый к образованию аддукта ДА, второй – к взаимодействию оксиранового цикла с иминоводородом малеимида и третий – к раскрытию двойных связей фуранового кольца (рис. 1). Нами были синтезированы модельные соединения, которые дают основания для отнесения первого пика к образованию аддукта ДА.

Для установления состава и строения соединения I методом ИК-спектроскопии (спектры выполнены на приборе ИЧС – SPECORD 75 IR.) были использованы модельные соединения: фурфурилацетат (ФА), продукты взаимодействия МА и МИ с ФА и ЭФУ, с целью установления в структуре I эндоксо-соединения, т.е. простой эфирной связи. Полосы поглощения простой эфирной связи 1100–1150  $\text{cm}^{-1}$  (сильные полосы), на спектре МИ-ЭФУ рис. 2 – 1151  $\text{cm}^{-1}$ , а полоса

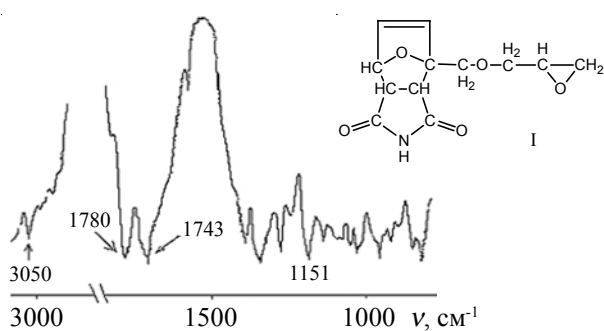


Рис. 2. ИК-спектр аддукта МИ-ЭФУ

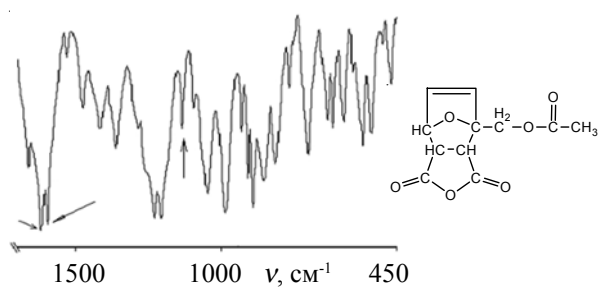


Рис. 3. ИК-спектр МА – ФА

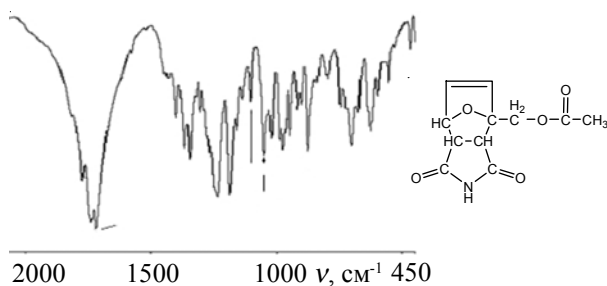


Рис. 4. ИК-спектр МИ – ФА

поглощения сложных эфирных связей (сильные полосы) – 1720–1750  $\text{cm}^{-1}$ , на спектре – 1743  $\text{cm}^{-1}$ .

Для концевой эпоксигруппы частота  $\nu(\text{CH})$  группы  $\text{CH}_2$  равна 3050  $\text{cm}^{-1}$  [11], (спектр на рис. 2).

Такие же полосы поглощения в спектрах МА-ФА и МИ - ФА (рис. 3, 4).

В спектре ЭФУ рис. 5 сильная полоса поглощения простой эфирной связи 1150  $\text{cm}^{-1}$ , а 1510  $\text{cm}^{-1}$  – полоса поглощения двойных связей фуранового цикла [13, 14].

В ИК-спектрах МА-ФА и МИ-ФА (рис. 3, 4) об образовании аддукта ДА можно судить по исчезновению полосы поглощения двойной связи фуранового кольца 1510  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как линии поглощения простой эфирной связи сохраняются [11]. В полных ИК-спектрах аддуктов ДА (рис. 2–4) от 450 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  полосы поглощения  $-\text{CH}=\text{CH}-$  связей проявляются при 3080–

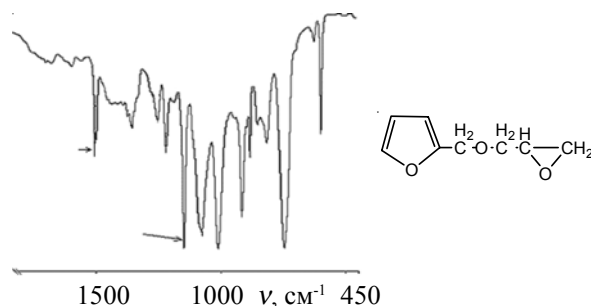


Рис. 5. ИК-спектр ЭФУ

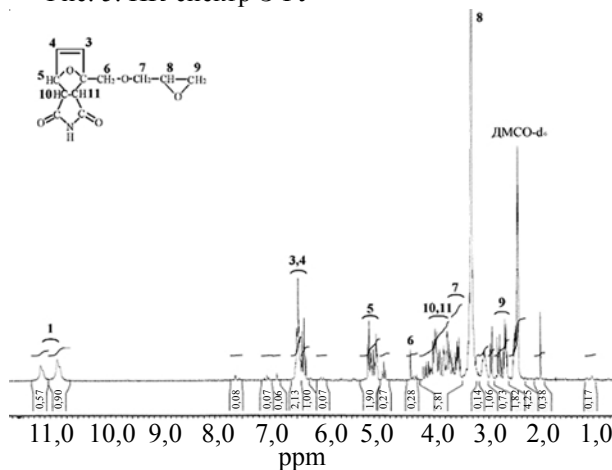
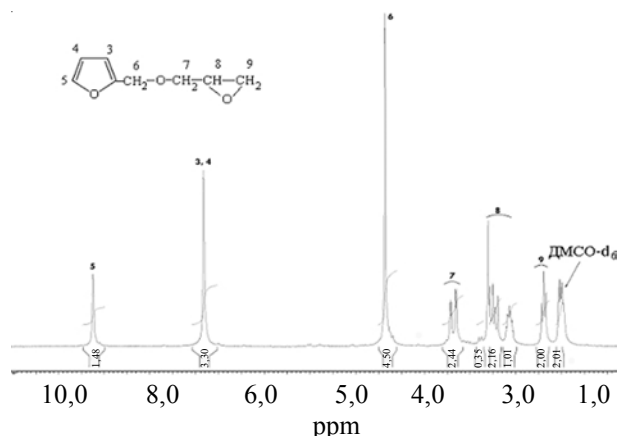


Рис. 6. ПМР-спектр соединения I в ДМСО-d<sub>6</sub>


 Рис. 7. ПМР-спектр ЭФУ в ДМСО-d<sub>6</sub>

3020 см<sup>-1</sup>, а в литературных источниках –CH=CH– (цис, транс) слабые полосы поглощения при 3020 см<sup>-1</sup> [11]. Таким образом, взаимодействие МИ с ЭФУ приводит к образованию аддукта ДА (I).

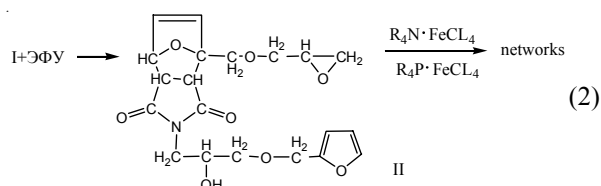
Методом парамагнитной спектроскопии ПМР подтверждена структура аддукта ДА–I (рис. 7).

Как видно, химические сдвиги протонов 5,15–5,50 м.д. можно отнести к аддукту ДА [12]. При этом исчезают мультиплетные сигналы протонов у 5-го углеродного атома фуранового цикла 7,6 м.д. (синглет), что свидетельствует о раскрытии двойных связей кольца (рис. 7), а в аддукте ДА (рис. 6) соединения I появляется мультиплет 5,2 м.д. и отсутствует синглет 7,6 м.д. исходного ЭФУ. Все ПМР-спектры были прописаны на приборе Varian Mercury VX-200 в дейтерированном диметилсульфоксиде ДМСО-d<sub>6</sub>.

Реакция (2) – взаимодействие аддукта ДА (I) со второй молекулой ЭФУ приводит к получению соединения (II) по реакции оксиранового цикла с имино-водородом. Реакция проходит при температуре 115–120 °С, а образование сетчатого полимера при температуре 150–180 °С.

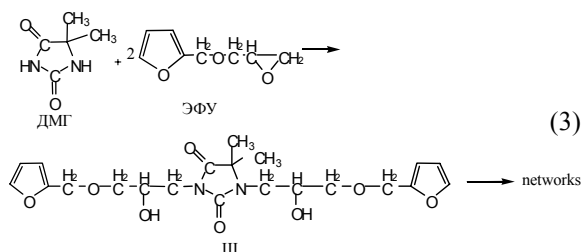
Характеристика продукта (II): вязкая жидкость, содержание эпоксидных групп (мг КОН/г) – найдено

9,6 %, вычислено 10,6 %.



Физико-механические и термогравиметрические свойства отвержденного олигомера (II) представлены в таблице и на рис. 9.

Реакция (3) – как прямое взаимодействие 5,5'-диметилгидантоина (ДМГ) с ЭФУ при температуре 150 °С приводит к образованию бис-(фурфурилокси-2-гидрокси, пропокси) 5,5'-диметилгидантоина (III). Образование соединения (III) контролировалось по изменению концевых эпоксидных групп – эпоксидного числа.



При полимеризации фурановых циклов в присутствии комплексных органических катализаторов образуется сетчатый полимер с низкой эластичностью и высоким показателем хрупкости (таблица).

Реакция (4) проходит при сплавлении ДМГ с двумя молями МА с образованием бисмалеината 5,5'-диметилгидантоина (IV). После очистки перекристаллизацией, соединение IV имеет температуру плавления 103 °С, кислотное число (мгКОН/г): найдено 420 мг, вычислено 345,6 мг.

При растворении IV в ЭФУ и нагревании до температуры 60 °С образующееся по аналогии с реакцией (2) соединение V, очень быстро полимеризуется с образованием густосшитого полимера (гель-фракция

Таблица. Физико-механические показатели покрытий на основе МИ+ЭФУ и ДМГ+ЭФУ

Композиция	Время отверждения, мин. при T=150 °С	Физико-механические свойства покрытий			Содержание трехмерного полимера, % по Сокслету
		твёрдость, усл. ед. по МА-3	удар, (кг·с)/см по У-1	эластичность при изгибе, мм, по ШГ-3	
Катализатор (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PhCH <sub>2</sub> N·FeCl <sub>4</sub> (1 % масс.)					
Соотношение: МИ+ЭФУ - 1:1	45	0,55	30	5	95
МИ+ЭФУ - 1:2	10	0,65	10	-	98
Соотношение: ДМГ+ЭФУ - 1:1	60	0,60	10	5	96
ДМГ+ЭФУ - 1:2	20	0,70	-	-	99
III + 2ЭФУ	20*	0,72	30	3	99

\* покрытие было получено при температуре 120 °С.

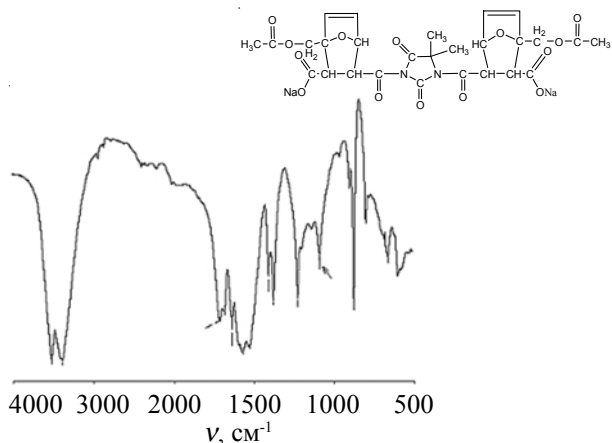
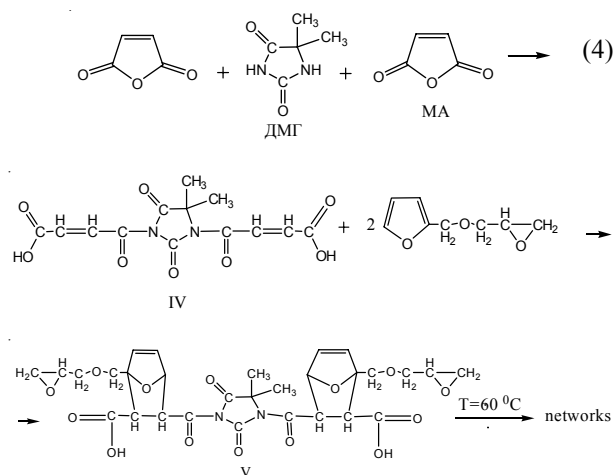


Рис. 8. ИК-спектр аддукта динатриевой соли бисмалеината 5,5'-диметилгидантоина с фурфурилацетатом

0,98–0,99), см. таблицу.



Установить структуру V химическими и физико-химическими методами не удалось вследствие высокой реакционной способности оксирановых групп по отношению к карбоксильным группам и поэтому мы вынуждены были прибегнуть к получению модели без оксирановых групп.

Соединение IV (бисмалеинат 5,5'-диметилгидантоина) было переведено в динатриевую соль и затем эта соль была обработана двумя молями фурфурилацетата при нагревании до температуры 100 °C в пропиленкарбонате. Твердый осадок был отфильтрован, промыт на фильтре петролейным эфиром, выделен и снят его ИК-спектр.

Сильная линия поглощения 1077 см<sup>-1</sup> отвечает простой эфирной связи, 1620–1696 см<sup>-1</sup> поглощение карбонильной группы (рис. 8).

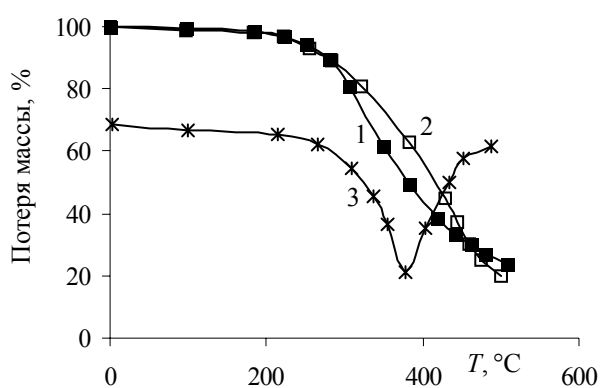


Рис. 9. Кривые термогравиметрического анализа сетчатых полимеров: МИ+ЭФУ (1); ДМГ+ФУ (2) и ДТА (3)

Таким образом, на основании анализа близкой модели, можно предположить образование соединения V как бисаддукт ДА. Образующийся сетчатый полимер, в сравнении с соединением, полученным по реакции (3), имеет лучшие физико-механические показатели при образовании сетчатой структуры (таблица).

Дериватографические исследования новых сетчатых полимеров показывают достаточно высокую термостабильность (рис. 9).

Таким образом, впервые получены новые сетчатые полимеры на основе ЭФУ в реакциях с азотсодержащими гетероциклическими соединениями, которые обладают высокими физико-механическими и защитными свойствами покрытий.

Физико-механические свойства полимерных покрытий по металлу в виде пленок толщиной до 40 мкм представлены в таблице.

Покрытия черного цвета, химически стойкие к действию агрессивных сред (кислот, щелочей) и органических растворителей.

Выводы:

1. Впервые на основе фурфурилглицидилового эфира взаимодействием с МИ, 5,5'-ДМГ и бисмалеинатом 5,5'-диметилгидантоина получены азотсодержащие гетероциклические аддукты Дильса-Альдера.
2. Изучены условия каталитической полимеризации аддуктов ДА.
3. Полимерные покрытия по металлу имеют высокие физико-механические показатели. Покрытия черного цвета, устойчивы к действию агрессивных сред и повышенных температур.

## Литература

1. Gandini A., Belgacem M.N. // Prog. Polym. Sci. – 1997. – № 22. – P. 1203–1379.
2. Zhang X., Solomon D.H. // Chem. Mater. – 1998. – № 10. – P. 1833–1840.
3. Рассоха А.Н. Композиционные материалы на основе фурано-эпоксидных полимеров и адсорбционно-модифицированных наполнителей. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Рига: Рижский политехн. ин-т, 1990. – С. 19.
4. Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И., Тарабара И.Н. Ациклические эпоксидные соединения (реакционная способность). – Днепрпетровск: Изд-во Днепрпроп. ун-та, 2003. – 515 с.
5. Пат. 3562. Україна. МПК<sup>7</sup> C01B31/00, C08L63/04. Спосіб одержання полімерних покриттів / Каратеєв А.М., Сумцова Л.А., Литвінов Д.О., Корягін А.Г. – Опубл. 15.11.2004. – Бюл. №11.
6. Корягін А.Г., Сумцова Л.А., Каратеєв А.М. // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 15. – С. 129–134.
7. Корягін А.Г., Воронін О.Ю., Сумцова Л.А., Каратеєв А.М. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 3. – С. 77–82.
8. Каратеєв А.М., Сумцова Л.А., Корягін А.Г. // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2006. – № 44. – С. 169–176.
9. Koryagin A.G., Sumtsova L.A., Karateev A.M., Likhomanov N.V., Shevchenko V.S. // International conf. “Chemistry of nitrogen containing heterocycles”, CNCH – 2003, Kharkiv (Ukraine), October 2-6. – 2006. – P. 37.
10. Jotterand Nathalie, Vogel Pierre // Tetrahedron Lett. – 1999. – 40, № 30. – P. 5499–5502.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник Химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 529 С.
12. Семенович Г.М., Храмова Т.С. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров, Справочник по физической химии полимеров. Т.3. – Киев: Наук. думка, 1985. – 590 с.
13. Пономарев А.А. Синтезы и реакции фурановых веществ. – Изд-во Саратовского ун-та, 1960. – 237 с.
14. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. – М.: 1952. – 452 с.

Поступила в редакцию 11 марта 2008 г.

## Гетероциклическі азотвмісні сітчасті полімери на основі фурфурилгліцидного етеру

А.М. Каратеєв, А.Г. Корягін, Л.А. Сумцова

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
21, вул. Фрунзе, Харків, 61002, Україна

*Метадами ДСК, ДТА, ТГА, ІЧ- та ПМР-спектроскопії досліджені закономірності синтезу нітрогенвмісних гетероциклических сполук взаємодією фурфурилгліцидного етеру (ЕФУ) з малеїмідом, 5,5'-диметилгідантоїном і бісмалеїнатом 5,5'-диметилгідантоїну з утворенням адуктів Дільса-Альдера (ДА). Вивчена здатність адуктів ДА утворювати сітчасті полімери при їх полімеризації за наявності комплексних онієвих каталізаторів. Отримані захисні покриття з високими фізико-механічними властивостями.*

## Heterocyclic nitrogen cross-linked polymers based on furfuryl glycidyl ether

А.М. Karateev, А.Г. Koryagin, L.A. Sumtsova

National technical university “Kharkov polytechnical institute”  
21, Frunze str., Kharkiv, 61002, Ukraine

*The regularities of the synthesis of nitrogenated heterocyclic compounds have been investigated by differential scanning calorimetry, differential thermal analysis, <sup>1</sup>H-NMR and infrared spectroscopy for reaction of Diels-Alder adduct formation by interaction of furfuryl glycidyl ether and maleimide, 5,5'-dimethylhydantoin and 5,5'-dimethylhydantoin bismaleate. Adducts ability to create polymer networks at presence of complex onium catalysts has been studied. The protective coatings with high physico-mechanical properties have been obtained.*