

УДК 541.64:544.18:544.43

## ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ: СИНТЕЗ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОКАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА – ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ДЛЯ НОВЫХ УРЕТАНОВ

© 2019 г. М. А. Левина<sup>а,\*</sup>, Д. Г. Милославский<sup>б</sup>, М. В. Забалов<sup>а</sup>, М. Л. Придатченко<sup>с</sup>,  
А. В. Горшков<sup>а</sup>, В. Т. Шашкова<sup>а</sup>, В. Л. Крашенинников<sup>а</sup>, Р. П. Тигер<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>б</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68, Россия

<sup>с</sup> Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 38, корп. 2, Россия

\*e-mail: mira\_lev@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2019 г.

После доработки 08.05.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

Описан синтез эпокси- и циклокарбонатсодержащих олигомеров путем окисления подсолнечного масла и последующей каталитической карбонизации за счет реакции с диоксидом углерода. Методом масс-спектрометрии показано, что для олигомеров, представляющих собой триглицериды эпоксид- и циклокарбонатсодержащих производных карбоновых кислот, характерно широкое распределение по составу, отражающее весь набор компонентов, содержащихся в природном сырье. Установлено наличие в олигомерах из подсолнечного масла 16 типов триглицеридов в разнообразных комбинациях в отличие от 25 типов триглицеридов в олигомерах из соевого масла. При этом реакционная способность обоих олигомеров как основных представителей возобновляемого растительного сырья для новых уретанов, установленная путем изучения модельной реакции н-бутил-аминолиза, примерно одинакова.

DOI: 10.1134/S2308113919050115

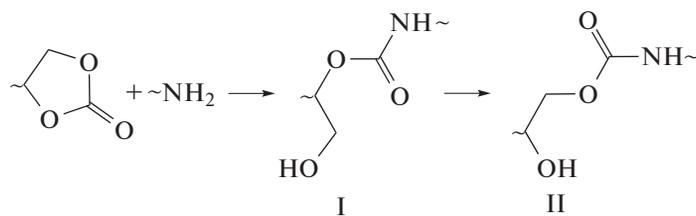
### ВВЕДЕНИЕ

Полиуретаны занимают весьма внушительный сегмент мирового рынка полимерных материалов, и их производство уже приближается к 20 млн тонн в год. При этом все компоненты, необходимые для их синтеза – алифатические и ароматические изоцианаты, полиизоцианаты, простые и сложные гидроксилсодержащие полиэферы (как линейные, так и разветвленные), до сих пор получают из нефтяного сырья.

Между тем, классическая технология производства полиуретанов, разработанная почти 80 лет назад и основанная на реакции групп NCO ди- или полиизоцианатов с группами OH ди- или полиолов, в экологическом отношении не отвечает современным требованиям. В первую очередь это относится к изоцианатам, которые получают путем реакций первичных аминов с фосгеном – исключительно опасным отравляющим веществом.

В известной мере по этой причине производство полиуретанов постепенно стало перемещаться в развивающиеся страны, где требования к промышленной экологии не столь жестки, как в Европе или Северной Америке. Одновременно, как следует из обзорных статей последних лет [1–10], в странах-производителях полиуретанов стали развиваться работы по поиску альтернативных путей синтеза как изоцианатов без использования фосгена, так и самих полиуретанов без изоцианатов, в том числе из ненефтяного сырья. В результате на базе этих исследований возникло новое перспективное направление в области полимерной науки – зеленая химия полиуретанов.

Наиболее удобный и сравнительно простой путь синтеза новых уретанов – реакция первичных аминов с циклокарбонатами:



Изоцианаты как мономеры вообще не участвуют в таком процессе. В отличие от классических полиуретанов продукты данной реакции — гидроксиуретаны содержат первичные (I) и/или вторичные (II) группы  $\text{OH}$  в соотношениях, зависящих от строения реагентов и условий проведения процесса. Наличие групп  $\text{OH}$  в боковых цепях таких полиуретанов способствует их гидролитической стабильности за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей и открывает пути для соответствующей модификации полимеров.

Олигомеры с циклокарбонатными группами для новых уретанов чаще всего получают из эпоксидсодержащих предшественников. Для этого используется каталитическая фиксация  $\text{CO}_2$  эпоксидами [10]. Для зеленой химии полиуретанов важно также, что подобные олигомеры можно получать из возобновляемого сырья — растительных масел путем их окисления с образованием эпоксидсодержащих триглицеридов (ЭТГ) с последующей каталитической карбонизацией последних под действием диоксида углерода. Условия синтеза таких олигомеров из растительного сырья описаны в литературе [11–13]. Содержание ненасыщенных и насыщенных кислот в большинстве растительных масел (соевом, подсолнечном, пальмовом, льняном, оливковом, рапсовом и других) также известно [14, 15], хотя и зависит от региона, в котором произрастает та или иная культура. Следует отметить, что для синтеза полиуретанов из растительных масел принципиальное значение имеет не столько число и содержание в исходных триглицеридах ненасыщенных связей, сколько состав триглицеридов после окисления и карбонизации и их функциональность по эпоксидным и циклокарбонатным группам. Таких данных для триглицеридов конкретных растительных масел в литературе почти нет.

В наших предыдущих статьях [16, 17] описан синтез и функциональный состав циклокарбонатсодержащих триглицеридов (ЦКТГ) соевого масла и изучена их реакционная способность по сравнению с модельными соединениями нефтяного происхождения. Настоящая работа посвящена синтезу ЭТГ подсолнечного масла, их превращению в ЦКТГ, изучению функционального состава соответствующих олигомеров и исследо-

ванию их реакционной способности в процессах уретанообразования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез олигомеров

Использовали рафинированное, вымороженное и дезодорированное подсолнечное масло торговой марки “Каждый день” производства Общества с ограниченной ответственностью “Маслоэкстракционный завод Юг Руси” (Ростов-на-Дону). Кислотное число подсолнечного масла 0.2 мг  $\text{KOH}/\text{г}$ , йодное число 126.3 г  $\text{I}_2/100$  г. Масло представляло собой смесь триглицеридов ненасыщенных и насыщенных кислот: олеиновой (C 18:1) — 32.3%, линолевой (C 18:2) — 52.3%, линоленовой (C 18:3) — 0.1%, стеариновой (C 18:0) — 3.6%, пальмитиновой (C 16:0) — 6.4%, арахидиновой (C 20:0), бегеновой (C 22:0), пальмитолеиновой (C 16:1) в сумме ~ 1%.

Эпоксидирование подсолнечного масла осуществляли пероксидом водорода в присутствии пероксофосфовольфраматного каталитического комплекса, образующегося *in situ* (способ I), по методике [18], разработанной на примере окисления олеиновой кислоты, или надмуравьиной кислотой, также образующейся *in situ* (способ II). В обоих случаях окислителем служил водный раствор медицинского пероксида водорода, содержащий 36.8% основного вещества. В способе I в качестве реагентов, участвующих в образовании пероксофосфовольфраматного комплекса, использовали дигидрат вольфрамата натрия и 85%-ный водный раствор *o*-фосфорной кислоты. Межфазным катализатором служил триоктилметиламмоний хлорид торговой марки Aliquat-336.

При окислении способом I мольное соотношение компонентов [ $>\text{C}=\text{C}<$ ] : [ $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ] : [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 1.0 : 0.0055 : 2.0 и [ $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ] : [ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ] : [межфазный катализатор] = 1.0 : 2.5 : 0.75. Реактор представлял собой трехгорлую круглодонную колбу объемом 1000  $\text{cm}^3$ , снабженную обратным холодильником, термометром и механической мешалкой, в которую загружали 300 г подсолнечного масла и межфазный катализатор. В отдельной емкости готовили эпоксидирующую смесь в виде водного раствора пероксида водорода, вольфрамата натрия и ортофосфорной кислоты. Реактор помещали в водяную баню и при перемешивании

(300 об/мин) в него вводили эпоксилирующую смесь. Для предотвращения перегрева последнюю добавляли в реактор посредством капельной воронки в течение 0.5 ч. После ввода всей смеси температуру реакционной массы, представляющей собой стойкую эмульсию, поддерживали  $\sim 70^\circ\text{C}$ . За реакцией следили по конверсии пероксида водорода во времени (йодометрический анализ). Синтез прекращали при достижении конверсии пероксида водорода в реакционной массе  $\sim 90\%$ . По окончании синтеза реакционную массу многократно промывали теплой и холодной водой до нейтральной реакции для освобождения от следов ортофосфорной кислоты, выполняющей роль регулятора рН. После каждой отмывки реакционную массу переносили в делительную воронку для отделения от водной фазы. Для более полного разделения органический слой подвергал центрифугированию (центрифуга ОПН-16, частота вращения ротора 9000 об/мин.).

При окислении способом II молярное соотношение реагентов  $[>\text{C}=\text{C}<] : [\text{НСООН}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1.0 : 0.5 : 2.0$ . Использовали тот же реактор, что и в способе I, куда загружали 300 г масла и расчетное количество муравьиной кислоты. Затем в течение 1 ч при перемешивании (300 об/мин) в реактор добавляли 36.8%-ный раствор пероксида водорода. Процесс вели при  $70^\circ\text{C}$  и прекращали по достижении конверсии активного кислорода (йодометрический анализ) в реакционной смеси  $\sim 60\%$ . Продукт выделяли так же, как и в способе I. Продукты эпоксирирования, полученные способами I (за 2.5 ч) и II (за 5.5 ч) характеризовались содержанием эпоксидного кислорода  $\sim 6.35\%$ .

Синтез ЦКТГ осуществляли путем реакции ЭТГ с диоксидом углерода по методике [16], используемой нами ранее при получении циклокарбонатсодержащих олигомеров соевого масла и основанной на методике работы [19]. В реактор высокого давления, оснащенный газозахватывающей мешалкой, датчиком температуры, линиями подачи газа, отбора проб и сброса давления (модель "Beluga" серии hpm-b-020, производитель "Premex Reactor AG") загружали полученное по описанной выше методике эпоксирированное масло (200 г) и катализатор карбонизации – тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), 3 мол. % от содержания эпоксидных групп. Реактор герметизировали при перемешивании и нагревании реакционной массы и по линии подачи газа вводили диоксид углерода. Процесс вели в течение 20 ч при  $140^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{CO}_2$  0.8 МПа. Реакция протекала до превращения эпоксидных групп  $\sim 95\%$ . Ранее при работе с олигомерами соевого масла [16] продукты карбонизации от катализатора не очищали, и при этом оставался открытым вопрос об их вероятном влиянии на скорость последую-

щего уретанообразования путем реакции циклокарбонатсодержащего олигомера с амином. В настоящей работе в соответствии с рекомендацией статьи [20] после окончания реакции карбонизации с целью разложения остатков катализатора проводили термическую обработку полученного олигомера в автоклаве при  $185^\circ\text{C}$  в среде азота при давлении  $\sim 0.7$  МПа. Высокотемпературное разложение ТБАБ протекает в соответствии с реакцией элиминирования по Гофману с образованием летучих продуктов – трибутиламина, бутилена и НВг, инертных, как полагают [20], в последующей реакции первичных аминов с циклокарбонатными группами олигомера. Влияние концентрации катализатора ТБАБ на скорость уретанообразования изучали в настоящей работе на модельной реакции *n*-бутиламинолиза этиленкарбоната. Судя по константам скорости аминолита в отсутствие и в присутствии специально введенных каталитических количеств ТБАБ в диметилсульфоксиде, катализатор карбонизации ЭТГ не оказывает влияния на скорость превращения ЦКТГ в гидроксидуретан в изученных условиях. Так, наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка при  $55^\circ\text{C}$  и  $[\text{RNH}_2] = 0.4$  моль/л в отсутствие ТБАБ составляет  $1.9 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , в присутствии  $3.5 \times 10^{-3}$  моль/л ТБАБ (той же концентрации катализатора, которая используется при синтезе ЦКТГ из ЭТГ) константа скорости равна  $2.0 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Не было замечено также и различия в скоростях уретанообразования с участием ЦКТГ, непосредственно полученного в результате синтеза, и олигомера, очищенного от ТБАБ, как описано выше.

#### *Методики анализа олигомеров и кинетики их превращения в уретаны*

ММР олигомеров подсолнечного масла, ЭТГ и ЦКТГ исследовали методом ГПХ на приборе "Breeze" фирмы "Waters" с использованием стирогелевых колонок с пористостью 100, 500, 1000 Å и ТГФ хроматографической чистоты в качестве элюента (скорость элюирования 1 мл/мин), калибровка по ПС-стандартам. ИК-спектры исходных и конечных продуктов снимали на ИК-фурье-спектрометре "Tensor 27" фирмы "Bruker" на селен-цезиевой подложке.

Состав олигомеров изучали методом масс-спектрометрии в положительной моде на приборе "Bruker amaZon SL" ("Bruker Daltonik GmbH", Германия) аналогично описанному в нашей предыдущей работе методу анализа триглицеридов соевого масла [16]. Диапазон измерения ММ в масс-анализаторе составлял 200–1900 *m/z*. Ионизацию электрораспылением выполняли при 2500/500 В, температура осушающего газа азота –  $200^\circ\text{C}$ . Ионы накапливались при ICC (Ion Charge Control) 200000 в течение  $\sim 265$  мкс. Образцы рас-

**Таблица 1.** ММ триглицеридов подсолнечного масла (ТГПМ), ЭТГ и ЦКТГ по данным ГПХ\*

Триглицериды	$M_n$	$M_w$
ТГПМ	1160	1170
ЭТГ	1180/1170	1190/1180
ЦКТГ	1300/1240	1320/1250

Примечание. Указана ММ триглицеридов, полученных по способам I (числитель) и II (знаменатель).

\*ММ предполагаемых димеров ТГПМ, ЭТГ и ЦКТГ составляет ~1970, 2000/2005 и 2135/2000. Малая интенсивность пиков димеров не позволяет точно рассчитать их  $M_n$  и  $M_w$ .

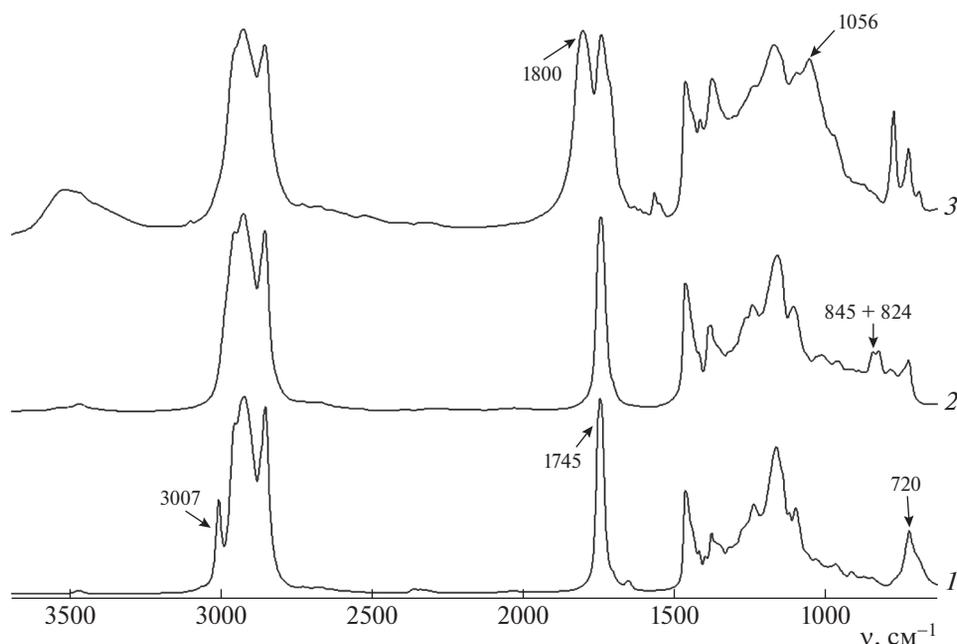
творяли в метаноле до концентрации  $10^{-6}$  мг/мл и вводили в ионизационную камеру со скоростью 300 мкл/ч, использовали метанол хроматографической чистоты 99.9% ("Biosolve", Нидерланды).

Реакционную способность циклокарбонатсодержащих олигомеров подсолнечного масла изучали на модельной реакции их *n*-бутиламинолиза в ДМСО при 55°C методом ИК-фурье-спектроскопии на приборе "Tenzor 27" фирмы "Bruker". Наблюдение за кинетикой велось по убыли оптической плотности на частоте  $1796\text{ см}^{-1}$ , расположенной вблизи максимума поглощения циклокарбонатной группы С=О. При концентрации циклокарбонатных групп  $(1.5\text{--}5.0) \times 10^{-2}$  моль/л в избытке амина в интервале 0.1–0.75 моль/л реакции протекали в режиме псевдопервого порядка. Методика кинетических измерений реакций аминолиза циклокарбонатсодержащих олигомеров описана ранее [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### ИК-спектры, ММР и функциональный состав олигомеров

Примеры ИК-спектров образцов исходного подсолнечного масла, ЭТГ и ЦКТГ, представлены на рис. 1. Характер спектров не зависит от способа окисления подсолнечного масла. Один из основных пиков ЦКТГ  $\sim 1800\text{ см}^{-1}$  соответствует карбонилу циклокарбонатных фрагментов, образующихся в результате реакции эпоксидных групп с  $\text{CO}_2$ . Изменение оптической плотности на этой частоте во времени использовалось в настоящей работе для наблюдения за протеканием реакции уретанообразования. Как следует из рис. 1, этот пик отсутствует в спектрах подсолнечного масла и ЭТГ, в которых имеется пик  $1745\text{ см}^{-1}$ , ответственный за валентные колебания групп С=О сложноэфирной природы. В спектре карбонизованного продукта данный пик расположен на плече пика карбонила циклокарбонатной группы ЦКТГ. Пик при  $720\text{ см}^{-1}$  в спектрах на рис. 1 характеризует колебания групп  $\text{CH}_2$  углеродных цепей кислотных остатков. В спектре ЭТГ появляются полосы колебаний С–О–С эпоксидных колец ( $824$  и  $845\text{ см}^{-1}$ ), которые в конечном ЦКТГ отсутствуют. Во всех спектрах имеются пики  $2862$  и  $2930\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям,  $1380$  и  $1465\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям связей С–Н углеводородных цепей триглицеридов. Пики  $1654$  и  $3007\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к двойным связям С=C–Н проявляются лишь в спектре исходного подсолнечного масла до его



**Рис. 1.** ИК-спектры исходного подсолнечного масла (1) и продуктов его эпоксидирования (2) и карбонизации (3).

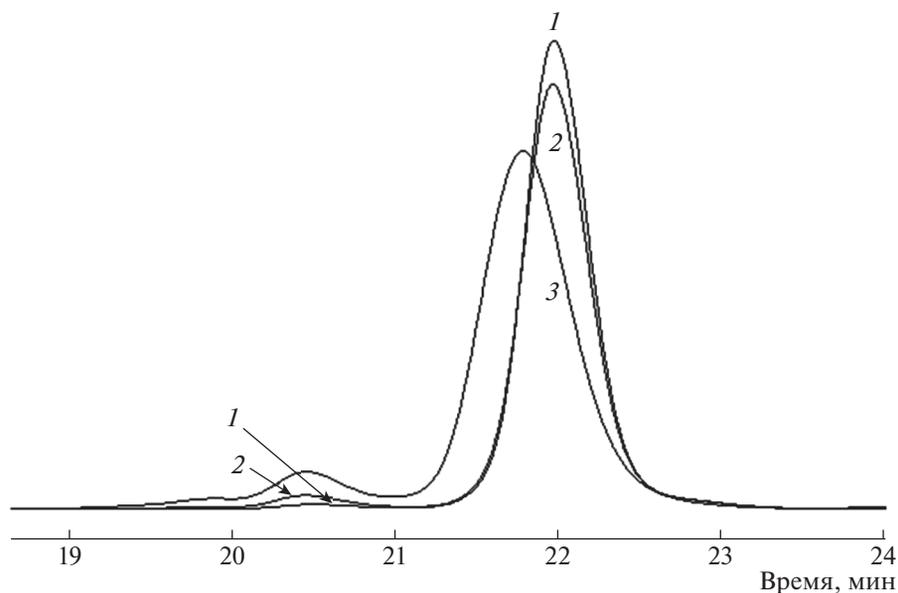


Рис. 2. Кривые ГПХ триглицеридов подсолнечного масла (1) и продуктов его эпоксирирования (2) и карбонизации (3).

окисления. Пик  $1056\text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям С–О в циклокарбонатной группе и присутствует лишь в спектре ЦКТГ. Пик  $1160\text{ см}^{-1}$  обусловлен колебаниями С–О сложноэфирных групп углеводородных цепей в подсолнечном масле, ЭТГ и ЦКТГ. Во всех спектрах имеется широкая полоса  $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , ответственная за наличие ассоциированных групп ОН, возникающих в результате окисления и образования побочных продуктов, содержание которых возрастает при переходе от подсолнечного масла к ЭТГ и далее к ЦКТГ, как и при карбонизации соевого масла [16].

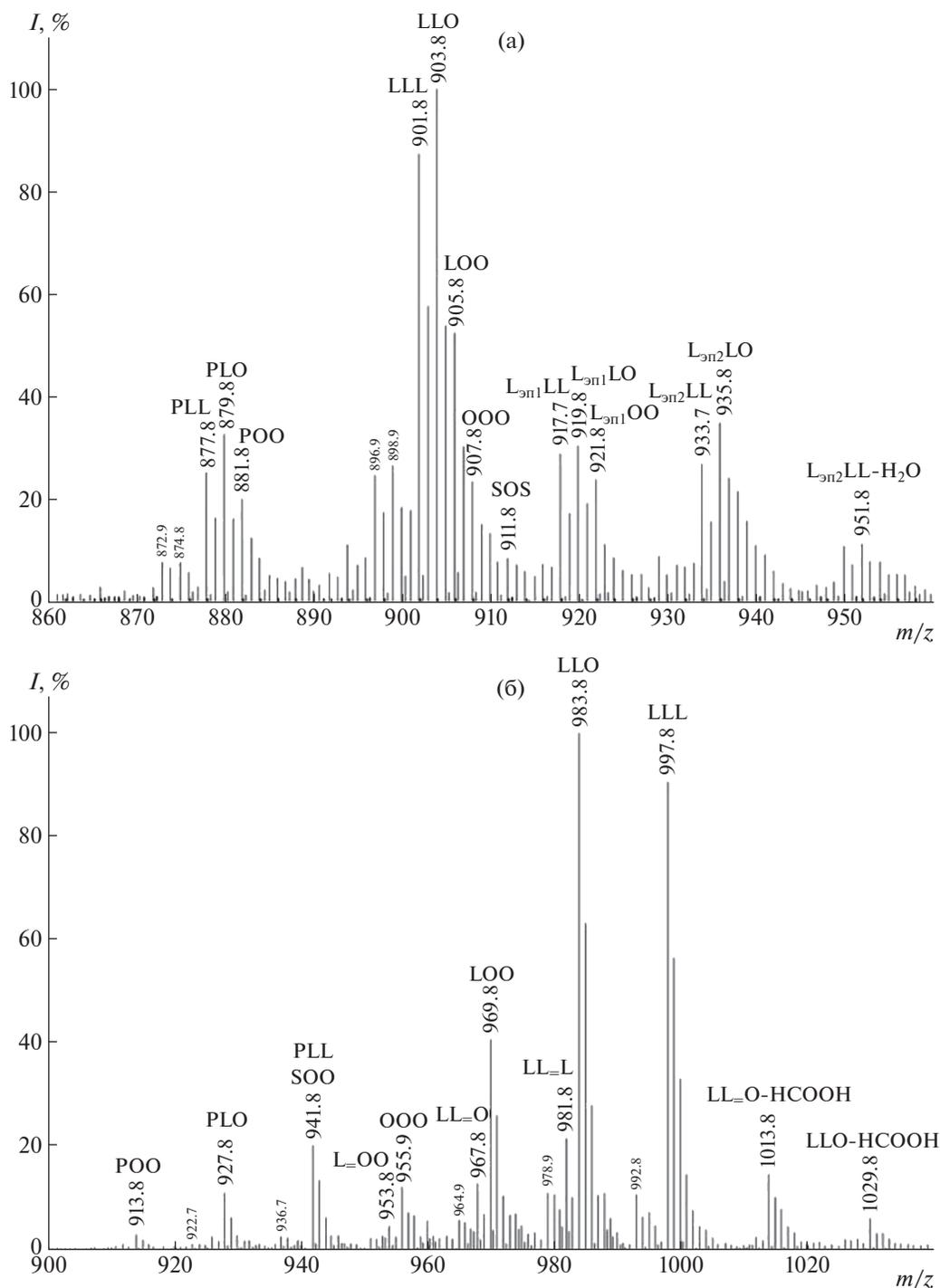
Для гель-хроматограмм (рис. 2) исследуемых олигомеров характерно наличие основного пика, составляющего 99.1% площади хроматограммы подсолнечного масла и 96.5 и 89.7% площади хроматограмм ЭТГ и ЦКТГ соответственно, полученных путем окисления подсолнечного масла способом II (ЭТГ) и последующей карбонизации (ЦКТГ). Полидисперсность ЭТГ, полученного из подсолнечного масла способом I, как и соответствующего ЦКТГ, выше: площадь основного пика 96.1 и 67.7%. В связи с этим эксперименты по составу олигомеров, их функциональности и реакционной способности выполняли главным образом с использованием более монодисперсных образцов ЭТГ и ЦКТГ, полученных путем окисления подсолнечного масла способом II. Значения ММ олигомеров приведены в табл. 1.

Следует заметить, что на гель-хроматограммах олигомеров отчетливо проявляется небольшой пик, относящийся, как предполагалось нами [16], к продуктам димеризации триглицеридов. В зависимости от способа окисления подсолнечного

масла площадь пика димеров составляет 3–10% от общей площади хроматограмм. Димеры, вероятно, образуются даже и при спонтанном окислении исходного масла и при хранении, о чем свидетельствует наличие соответствующего пика, хотя и меньшей интенсивности, на хроматограммах исходного подсолнечного масла. Гипотетическая возможность раскрытия эпоксидного кольца при окислении подсолнечного масла и образования гидроксильных групп, способствующих димеризации макромолекул ЭТГ, обсуждается в работе [21].

Масс-спектрометрическое исследование олигомеров было предпринято с целью определения состава триглицеридов подсолнечного масла, ЭТГ и ЦКТГ и отличия его от состава тех же производных соевого масла, установленного ранее [16]. На рис. 3 приведены фрагменты масс-спектров исследуемых подсолнечного масла и ЭТГ в интервале  $M = 850\text{--}1000$ . В спектре наблюдаются пики, относящиеся к молекулярным ионам  $[M + 23]^+$  и  $[M + 18]^+$  (меньшей интенсивности), которые возникают при взаимодействии триглицеридов с ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , содержащимися в виде следов в исходном подсолнечном масле.

Таблицы 2 и 3 содержат сведения о массе молекулярных ионов, образующихся в результате ионизации подсолнечного масла и ЭТГ. Наряду с исходными данными масс-спектрометрии для установления точного состава молекулярных ионов была проведена фрагментация почти всех пиков по методике, описанной ранее [16]. Это позволило обнаружить наличие в исследуемых объектах примерно 16 различных типов тригли-



**Рис. 3.** Фрагменты масс-спектров исследуемых подсолнечного масла (а) и ЭТГ (б) в интервале  $M = 850\text{--}1000$ . См. примечания к табл. 2 и 3.

церидов подсолнечного масла, ЭТГ и ЦКТГ. Следует отметить, что состав олигомеров соевого масла по данным предыдущей работы [16] более разнообразен, чем олигомеров подсолнечного масла. Главным отличием является отсутствие в подсолнечном масле и, следовательно, в ЭТГ и ЦКТГ линоленовых фрагментов. В качественном

отношении состав триглицеридов исходного подсолнечного масла, установленный в настоящей работе, совпадает с аналогичными масс-спектрометрическими исследованиями подсолнечного масла различного происхождения, имеющимися в литературе [22–24]. В табл. 3 представлены данные по функциональности ЭТГ, которая соответ-

**Таблица 2.** Состав и молекулярная масса *M* триглицеридов подсолнечного масла (ТГПМ) и их молекулярных ионов  $[M + 23]^+$

Состав ТГПМ*	<i>M</i>	$[M + 23]^+$	Интенсивность пика, %
PLL	854.7	877.7	25
PLO	856.7	879.7	33
<u>POO</u>	858.8	881.8	20
PLS	858.8	881.8	
LLL	878.7	901.7	87
LLO	880.7	903.7	100
<u>LOO</u>	882.8	905.8	52
LLS	882.8	905.8	
<u>OOO</u>	884.8	907.8	24
OLS	884.8	907.8	
SLS	886.8	909.8	14
SOO	886.8	909.8	
SOS	888.8	911.8	8
L <sub>эп1</sub> LL**	894.7	917.7	29
<u>L<sub>эп1</sub>LO</u>	896.7	919.7	30
LLO <sub>эп1</sub>	896.7	919.7	
L <sub>эп1</sub> OO	898.8	921.8	24
LOO <sub>эп1</sub>	898.8	921.8	
<u>L<sub>эп2</sub>LL</u>	910.7	933.7	27
L <sub>эп1</sub> L <sub>эп1</sub> L	910.7	933.7	
ALL	910.7	933.7	
<u>L<sub>эп2</sub>LO</u>	912.7	935.7	35
L <sub>эп1</sub> L <sub>эп1</sub> O	912.7	935.7	
L <sub>эп1</sub> LO <sub>эп1</sub>	912.7	935.7	
ALO	912.7	935.7	
L <sub>эп2</sub> LL-H <sub>2</sub> O***	928.7	951.7	11

\*Триглицериды кислот: P – пальмитиновой, S – стеариновой, A – арахидиновой, O – олеиновой, L – линолевой. Здесь и в табл. 3 в группах триглицеридов с одинаковой MM подчеркнут состав, содержание которого максимально.

\*\* В триглицеридах LLO, LLL и LOO исходного масла имеются частично окисленные (эпоксицированные) двойные связи (одна – эп1, две – эп2).

\*\*\* Результат побочной реакции при окислении триглицерида, приводящей к образованию двух гидроксильных групп на молекулу.

ствует максимальной функциональности ЦКТГ в предположении, что все эпоксидные группы при реакции с CO<sub>2</sub> превратились в циклокарбонатные. Средняя же функциональность олигомерных ЦКТГ каждого конкретного состава естественно ниже их максимальной функциональности. Это видно из рис. 4 на примере одного из основных пиков ЭТГ ( $M + 23$ ) = 997.7 состава LLL, который превращается в пик ЦКТГ с одной (1041.7), двумя (1085.6), тремя (1129.6), четырьмя (1173.6), пятью (1217.6) и шестью (1261.6) циклокарбонатными группами. Судя по интенсивности пиков, в продуктах реакции карбонизации боль-

ше всего олигомеров с четырьмя циклокарбонатными группами, а меньше всего с шестью.

*Реакционная способность циклокарбонатсодержащих олигомеров*

В отличие от аминолиза этиленкарбоната и реакций других модельных соединений (см., например, работы [17, 25, 26]), анаморфозы кинетических кривых псевдопервого порядка превращения ЦКТГ подсолнечного масла не спрямлялись на всем протяжении процесса, как и анаморфозы кинетических кривых реакций с участием ЦКТГ соевого масла (рис. 5). Отклонения, как правило,

**Таблица 3.** Состав ЭТГ, молекулярная масса  $M$  триглицеридов, их молекулярных ионов  $[M + 23]^+$  и максимальная функциональность  $F$  олигомеров ЭТГ и соответствующих ЦКТГ

Состав ЭТГ	$M$	$[M + 23]^+$	Интенсивность пика, %	$F$
POO	890.8	913.8	3	2
PLS	890.8	913.8		2
PLO	904.7	927.7	11	3
PLL	918.7	941.7	20	4
SLS	918.7	941.7		2
SOO	918.7	941.7		2
L=OO*	930.8	953.8	7	3
OOO	932.8	955.8	11	3
OLS	932.8	955.8		3
LL=O*	944.7	967.7	13	4
LOO	946.7	969.7	43	4
LLS	946.7	969.7		4
LL=L*	958.7	981.7	22	5
LLO	960.7	983.7	100	5
ALO	960.7	983.7		3
LLL	974.7	997.7	93	6
ALL	974.7	997.7		4
LL=O – HCOOH**	990.8	1013.8	12	3
LLO – HCOOH**	1006.7	1029.7	4	4

\* В эпоксицированных триглицеридах LLO, LLL и LOO имеется по одной остаточной двойной связи.

\*\* Результат побочной реакции при эпоксицировании, приводящей к образованию гидроксильной группы и группы с остатком муравьиной кислоты на молекулу триглицерида.

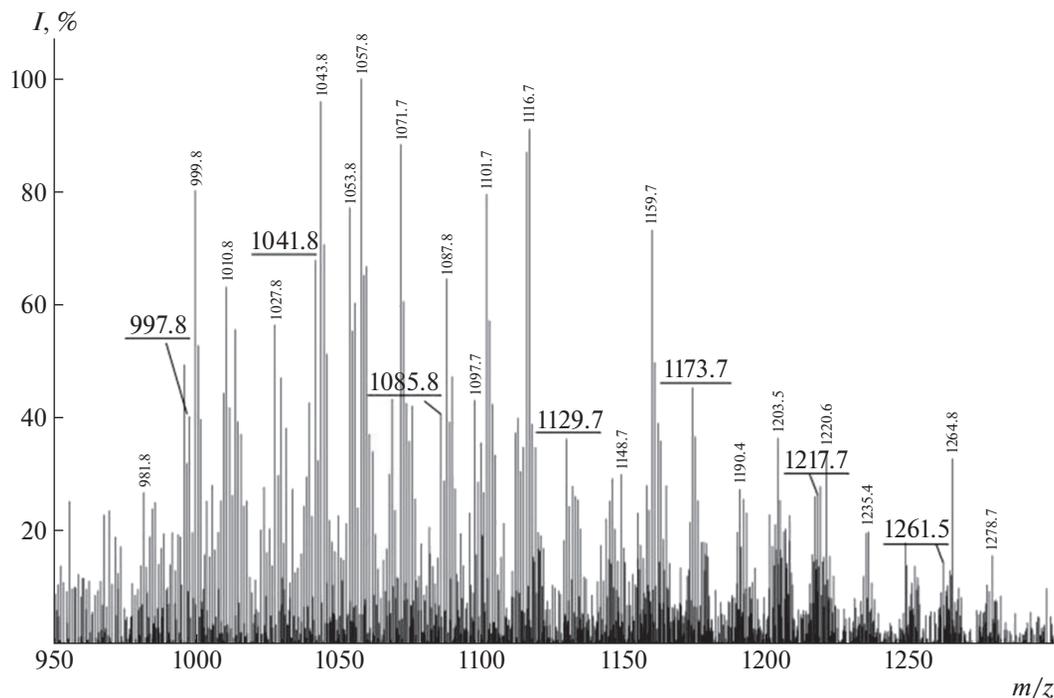
наблюдались при превращении ~50–70%, причем реакции с участием производных подсолнечного масла хоть и медленно (часто в течение 1 суток и более), но все же доходят до конца в отличие от реакций тех же производных соевого масла, довести которые до конца за обозримые времена не удается [17]. Аномальное поведение кинетических кривых, характерное для процесса аминолитизации исследуемых олигомеров, может быть обусловлено разной реакционной способностью циклокарбонатных групп L- и O-фрагментов цепей триглицерида подсолнечного масла (в случае соевого масла также и Ln-фрагментов). Возможно также частичное “блокирование” функциональных групп по ходу реакции за счет наведения межцепных водородных связей с участием образующихся гидроксиуретанов и изменение тем самым подвижности цепей и реакционной способности реагентов. Количественным исследованием этих вопросов будет посвящено отдельное сообщение.

Наблюдаемую константу скорости  $k_{\text{набл}}$  рассчитывали как тангенс угла наклона начальных

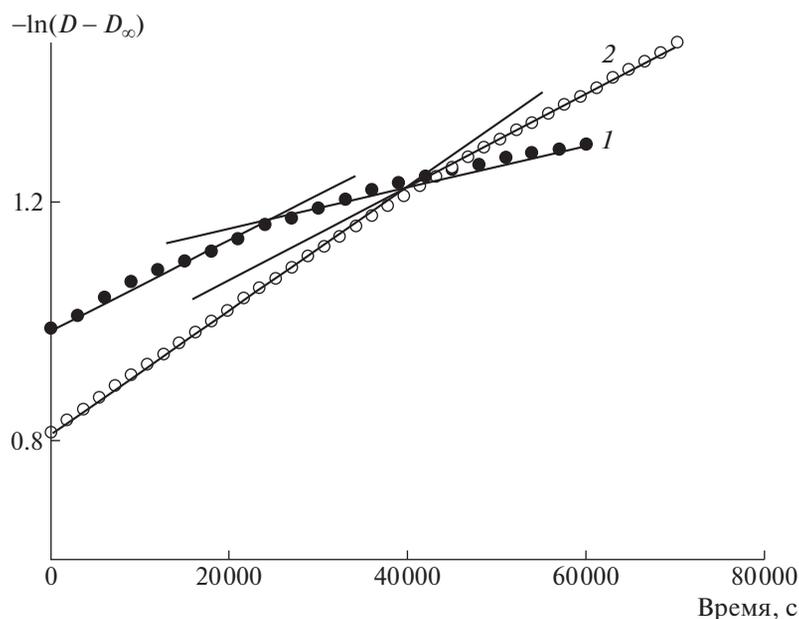
участков анаморфоз кинетических кривых. Как и при аминолитизе модельного этиленкарбоната в диоксане, бутаноле и ДМСО [17, 25, 26], связь  $k_{\text{набл}}$  с концентрацией амина для изученного в данной работе ЦКТГ и ЦКТГ соевого масла [17] описывается двухпараметрической зависимостью (рис. 6), единой в пределах точности эксперимента для обоих олигомеров:

$$k_{\text{набл}} = k_1[\text{BuNH}_2] + k_2[\text{BuNH}_2]^2,$$

со среднеквадратичным отклонением  $R^2 = 0.95$ . Коэффициенты  $k_1 = 0.16 \times 10^{-5}$  л/моль с и  $k_2 = 2.38 \times 10^{-5}$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> с представляют собой эффективные константы скорости реакции второго порядка с участием одной и двух молекул амина соответственно. В изученных условиях проведения реакций аминолитиза циклокарбонатсодержащих олигомеров подсолнечного и соевого масла при найденных из эксперимента значениях  $k_1$  и  $k_2$  для среднего интервала используемых концентраций  $\text{BuNH}_2$  порядка 0.5 моль/л наблюдаемая скорость реакции с участием двух молекул амина



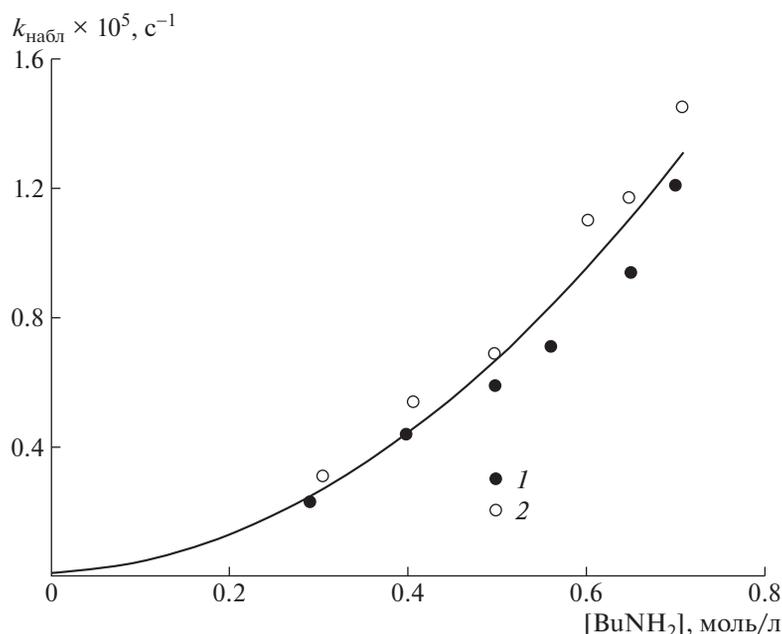
**Рис. 4.** Пример масс-спектра продукта превращения ЭТГ состава LLL ( $M + 23 = 997.8$ ) в соответствующий ЦКТГ с одной (1041.7), двумя (1085.6), тремя (1129.6), четырьмя (1173.6), пятью (1217.6) и шестью (1261.6) циклокарбонатными группами (значения ММ подчеркнуты).



**Рис. 5.** Типичные кинетические анаморфозы в полулогарифмических координатах реакции аминолиза олигомера из соевого масла (1) при  $[BuNH_2] = 0.5$  моль/л и олигомера из подсолнечного масла (2) при  $[BuNH_2] = 0.65$  моль/л и  $T = 55^\circ C$ .

в 7.5 раза выше, чем скорость реакции с одной молекулой. Это согласуется с теоретическими расчетами механизма модельных реакций, в соответствии с которыми вторая молекула, встраиваясь в

циклическую структуру переходного состояния, содействует переносу протона от амина к циклокарбонату, приводя почти к троекратному снижению энергии активации [27, 28].



**Рис. 6.** Зависимость наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка реакции ЦКТГ подсолнечного (1) и соевого масла (2) с *n*-бутиламином в ДМСО от концентрации амина [RNH<sub>2</sub>] при 55°C. 1 – подсолнечное масло, настоящая работа, 2 – соевое масло, данные работы [17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зеленая химия полиуретанов находится в начальной стадии своего развития, и промышленного производства неизоцианатных уретанов из возобновляемого сырья пока не существует. Рынок же растительного сырья хорошо развивается и его прирост составляет ~3% в год. Суммарный объем производства основных растительных масел в мире в настоящее время приближается к 200 млн тонн в год. При этом по данным Всемирного банка доля подсолнечного масла (8%) несоизмеримо мала по сравнению с производством пальмового (34%), соевого (29%) и даже рапсового (16%) масел. Маловероятно, что триглицериды подсолнечного масла в обозримые сроки будут представлять основной интерес для промышленности новых полиуретанов. В то же время у перечисленных триглицеридов есть одно важное качество, отличающее их от соответствующих подходящих аналогов: в их жирно-кислотных цепях практически нет Ln-фрагментов, в которых содержится сразу три циклокарбонатные группы, отделенные друг от друга лишь одной группой CH<sub>2</sub> цепи. С позиций модельных исследований физико-механических и иных свойств будущих гидроксиуретанов из циклокарбонатсодержащего подсолнечного масла по сравнению с триглицеридами других растительных масел они могут представить определенную научную ценность. Кроме того, и это не менее важно, что развитые в настоящей работе методологические принципы

исследования функциональности подсолнечного масла с помощью масс-спектрометрии и следующие из кинетических данных сведения об их одинаковой с соевым маслом реакционной способности можно будет применить для изучения аналогичных олигомеров, получаемых из растительного сырья.

Работа выполнена в рамках госзадания (Тема V 45.5, 0082-2014-0015, № АААА-А17-117032750201-9) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-03-00146).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillet S. // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 535.
2. Rokicki G., Parzuchowski P.G., Mazurek M. // Polym. Adv. Technol. 2015. V. 26. P. 707.
3. Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E., Grau E., Cra-mail H. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 12407.
4. Blattmann H., Fleischer M., Bahr M., Mulhaupt R. // Macromol. Rapid Comm. 2014. V. 35. P. 1238.
5. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova R., Potashnikova R. // PU Magazine. 2013. V. 10. P. 1.
6. Nohra B., Candy L., Blanco J.-F., Guerin C., Raoul Y., Moolaugui Z. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 3771.
7. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova R., Potashnikova R. // Int. Lett. Chem. Phys. Astronomy. 2013. V. 3. P. 52.
8. Guan J., Song Y., Lin Y., Yin X., Zuo M., Zhao Y., Tao X., Zheng Q. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 6517.

9. *Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 5–6. P. 142.
10. *Garrison T.F., Kessler M.R.* // Bio-based Plant oil Polymers and Composites / Ed. by *S.A. Madbouly, C. Zhang, M.R. Kessler*. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 37.
11. *Bahr M., Mulhaupt R.* // Green Chem. 2012. V. 14. P. 483.
12. *Javni I., Hong Doo Pyo, Petrovic Z.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. P. 566.
13. *Miloslavsky D., Gotlib E., Figovsky O., Pashin D.* // Int. Lett. Chem. Phys. Astronomy. 2014. V. 8. P. 20.
14. *Gunstone F.* The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses. Oxford: Blackwell Publ. Ltd., 2004.
15. *Korak N.* Vegetable Oil-based Polymers: Properties, Processing and Applications. Philadelphia: Woodhead Publ. Ltd., 2012.
16. *Levina M.A., Miloslavskii D.G., Pridatchenko M.L., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Gotlib E.M., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 6. P. 584.
17. *Levina M.A., Zabalov M.V., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 563.
18. *Miloslavskiy D.G., Cherezova E.N., Ahmedyanova R.A., Liakumovich A.G.* // Butlerov Communications. 2012. V. 29. № 3. P. 72.
19. *Li Z., Zhao Y., Yan S., Wang X., Kang M., Wang J., Xiang H.* // Catal. Lett. 2008. V. 123. P. 246.
20. *Doll K.M., Erhan S.Z.* // Green Chem. 2005. V. 7. P. 849.
21. *Petrovic Z.S., Zlatanovic A., Lava C.C., Sinadinovic-Fiser S.* // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2002. V. 104. P. 293.
22. *Zeb A., Murkovic M.* // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2010. V. 112. P. 844.
23. *Hvattum E.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2001. V. 15. P. 187.
24. *Marzilli L.A., Fay L.B., Dionisi F., Vouros P.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 2003. V. 80. P. 195.
25. *Levina M.A., Zabalov M.V., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 497.
26. *Zabalov M.V., Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2012. V. 63. P. 1740.
27. *Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A.* // Doklady Chemistry. 2011. V. 441. Pt. 2. P. 355.
28. *Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2012. V. 61. P. 518.