



# **ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ: МЕХАНИЗМ, КАТАЛИЗ, ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

Тигер Р.П., Левина М.А., Забалов М.В., Милославский Д.Г.

Москва  
2017

# Полиуретаны на рынке полимерных материалов

Мировое производство ПУ - **18 млн.т** (2016)

Азия ~ **8**

Европа ~ **4**

США ~ **3**

Южная Америка, Россия, Африка ~ **3**

ПЭ ~ 29%, ПВХ ~ 16%, ПП ~ 9%, ПС ~ 8%, ПУ ~ **7%**

Главные компании производители ПУ

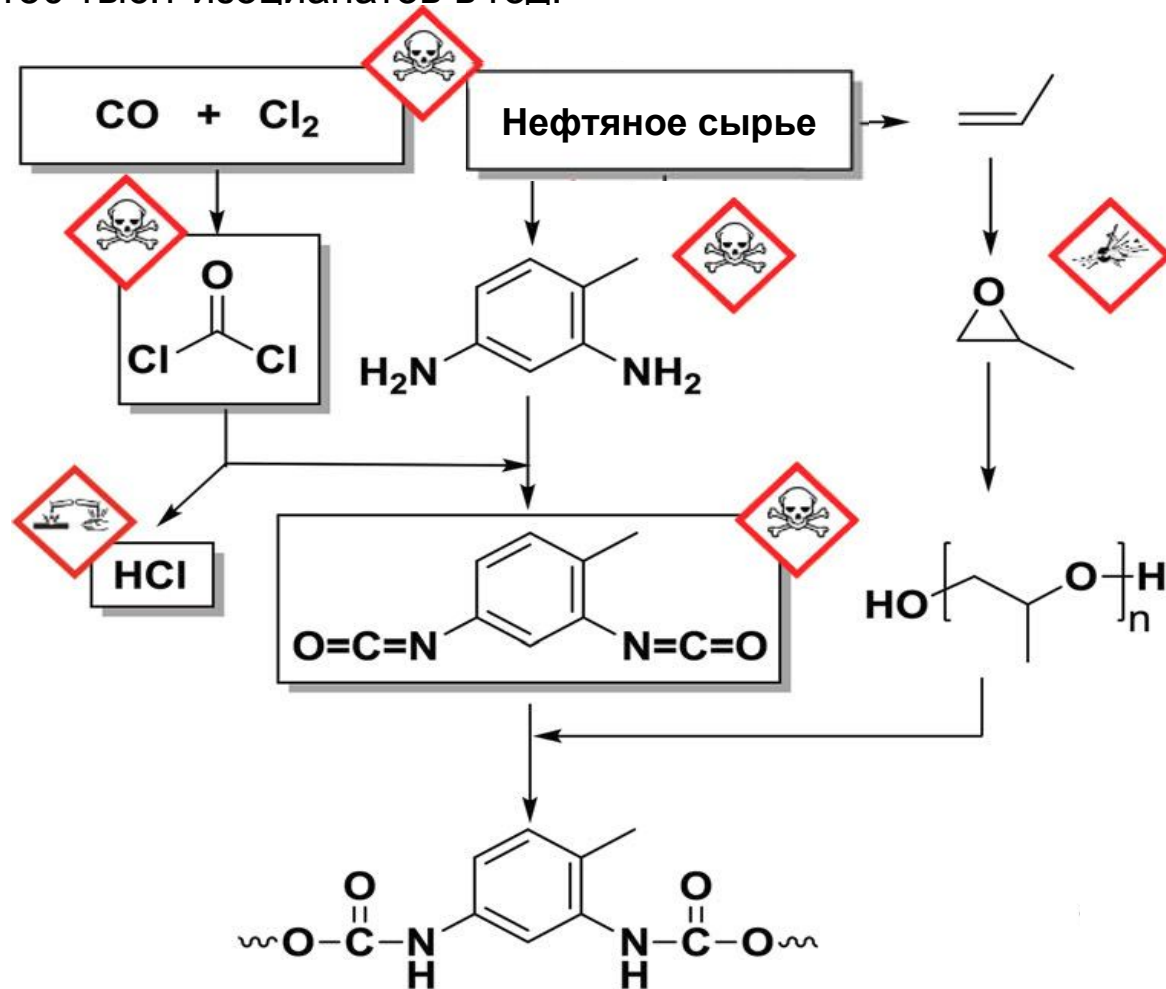
BASF, Bayer, Dow, Huntsman, Yantai, Wanhua

Глобальный рынок ПУ ~ **53 млрд.евро**

Основные материалы из ПУ: жесткие и эластичные пены, монолитные (не пористые) ПУ для покрытий, эластомеров, связующих и пр.

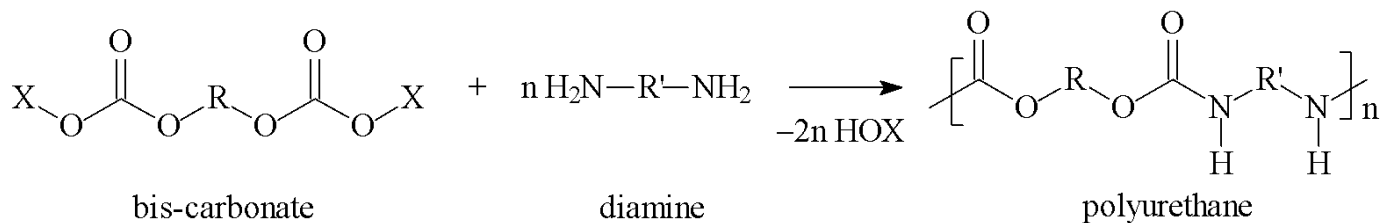
# Классический путь получения полиуретанов

Производство, разработанное 80 лет назад, основано на нефтяном сырье. Изоцианаты весьма токсичны и их получают с использованием не менее токсичного фосгена. Россия импортирует ~ 150 тыс.т изоцианатов в год.

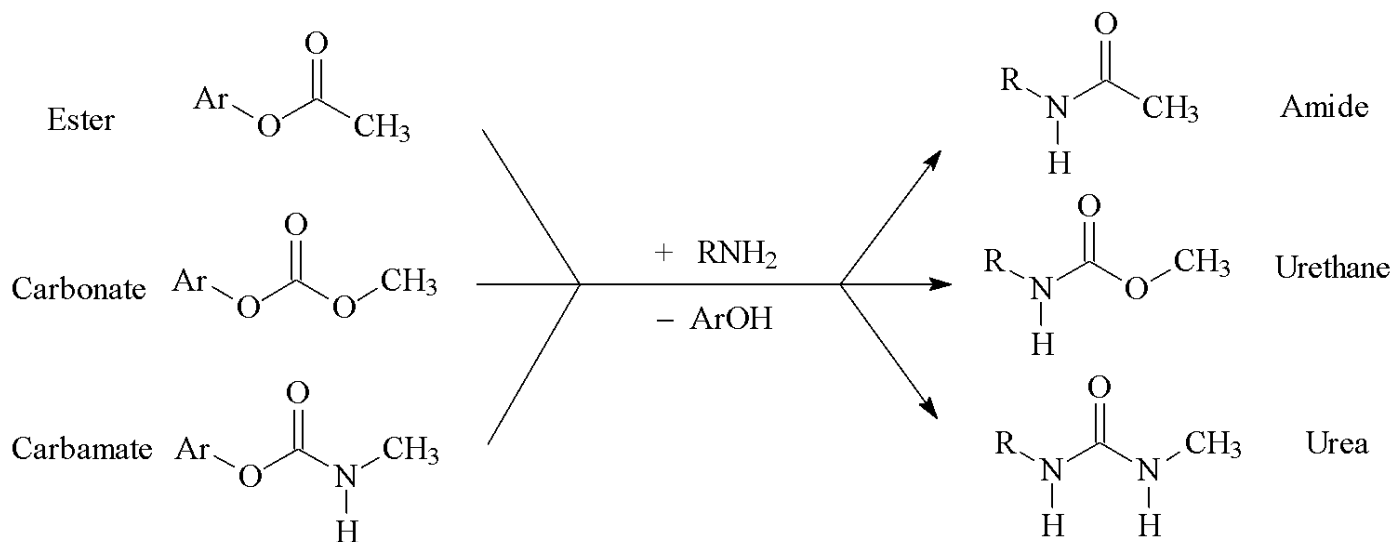
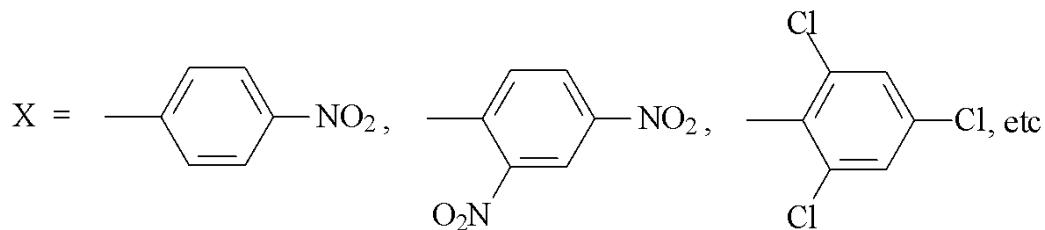


Производство изоцианатов, гидроксилсодержащих олигомеров и самих полиуретанов в экологическом отношении далеко небезупречно.

# Поликонденсация как метод синтеза неизоцианатных ПУ (НИПУ)

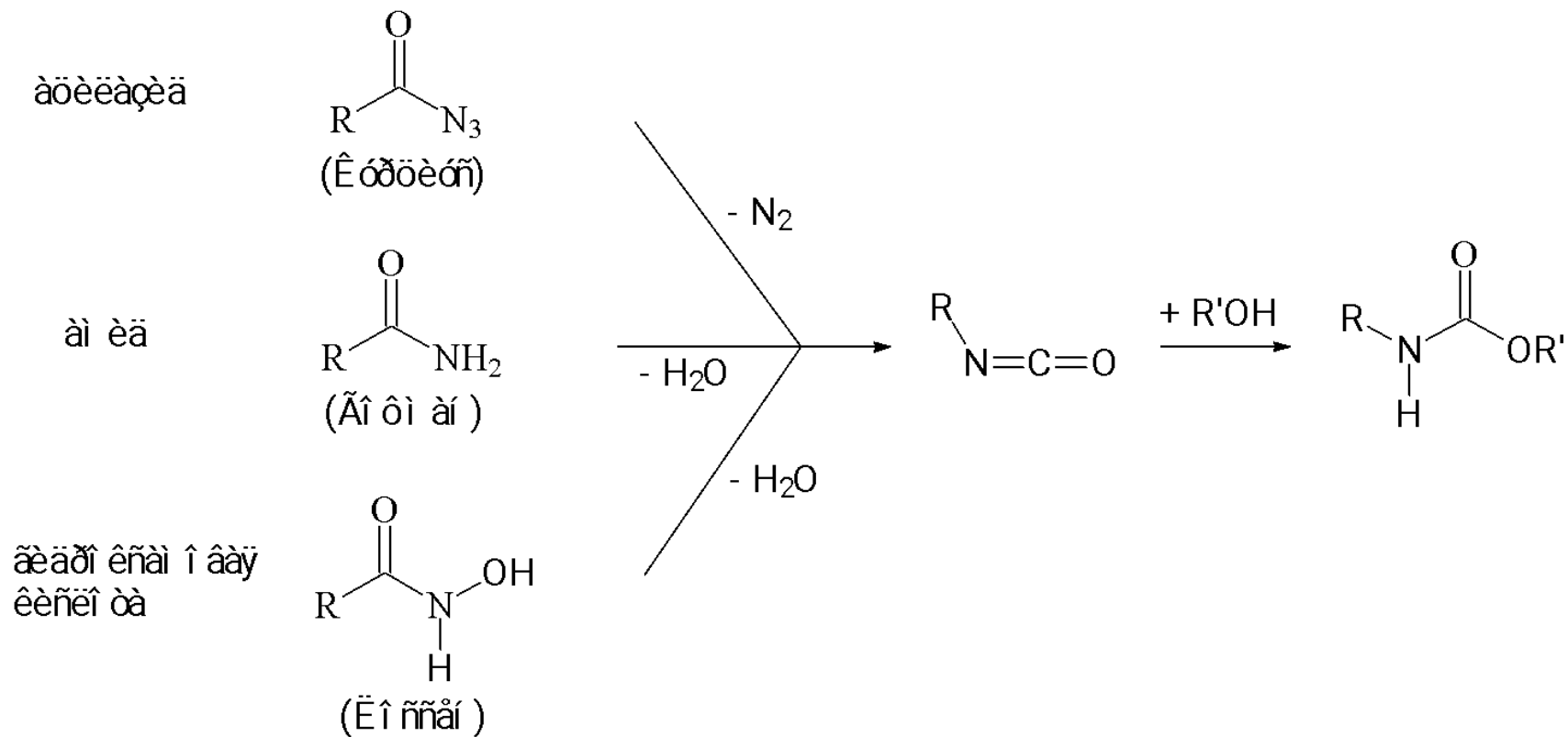


X – leaving group activated by electron acceptor substituents



Ar = *p*-NO<sub>2</sub>Ph; 2,4-NO<sub>2</sub>Ph etc.

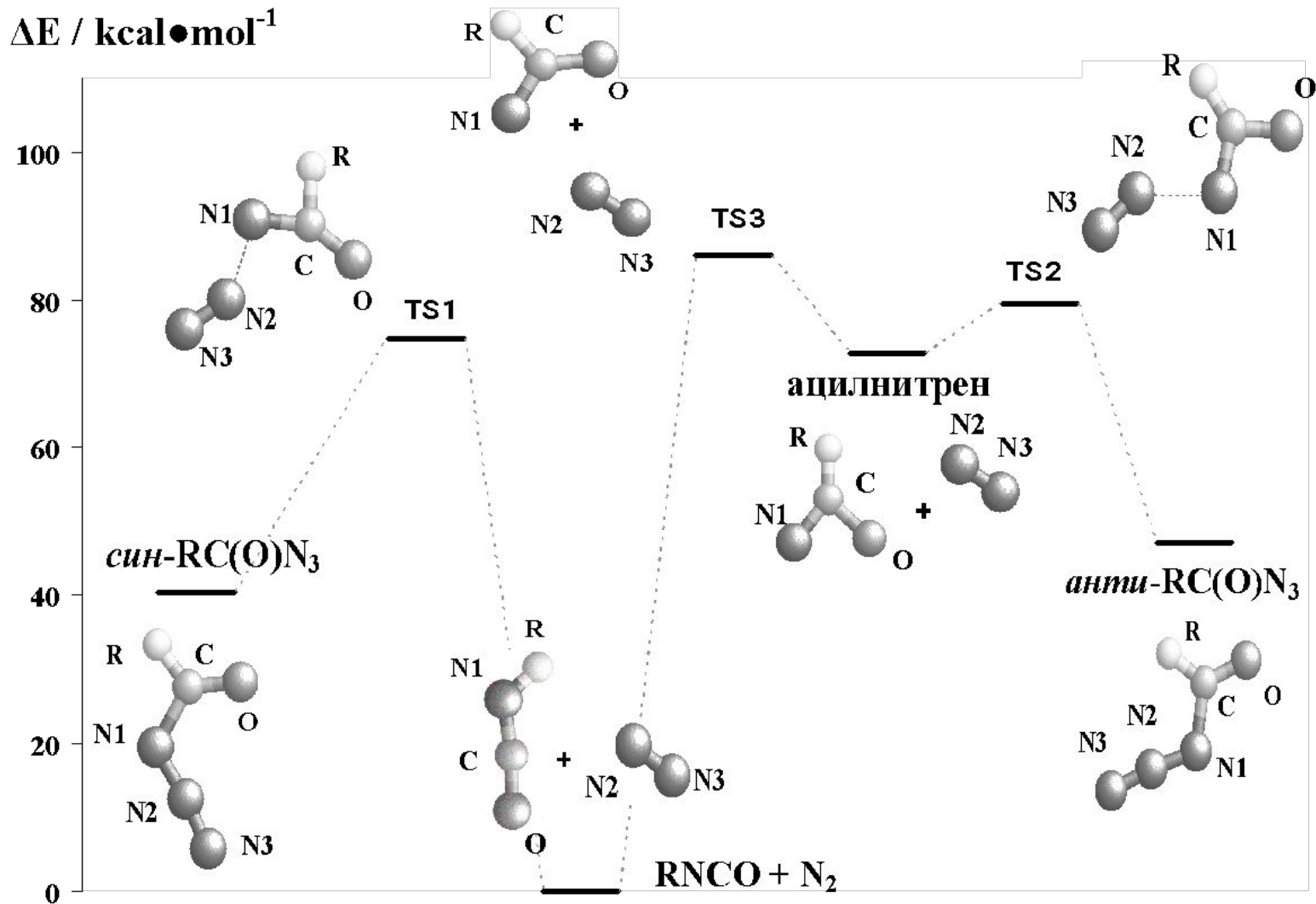
# Молекулярные перегруппировки как метод синтеза НИПУ



Наиболее перспективной для химии полиуретанов считается термическая перегруппировка Курциуса с выделением нейтрального азота. Механизм этой реакции долгое время был предметом дискуссий.

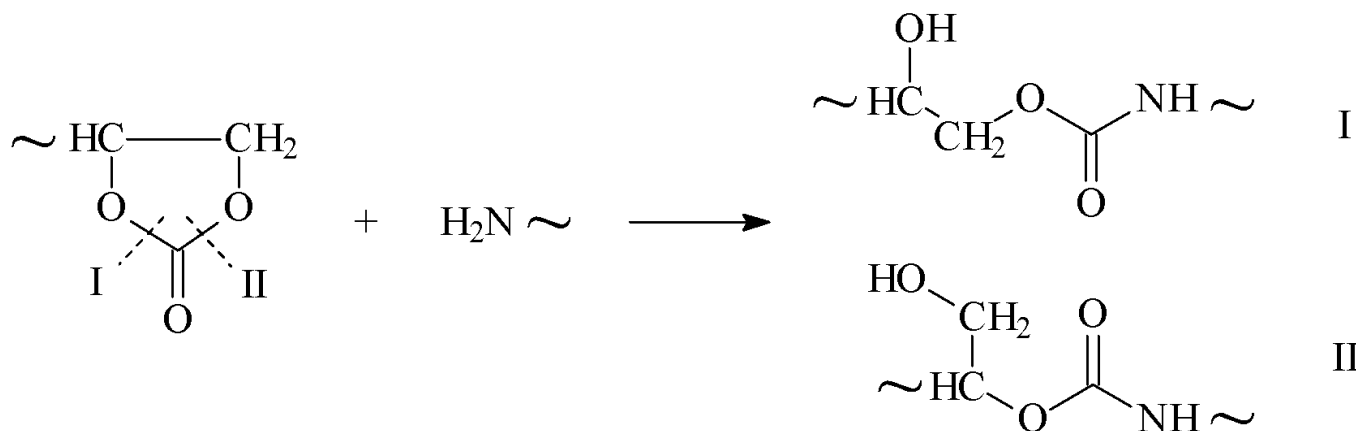
# Ацилазиды как скрытые изоцианаты

## Механизм термической перегруппировки Курциуса

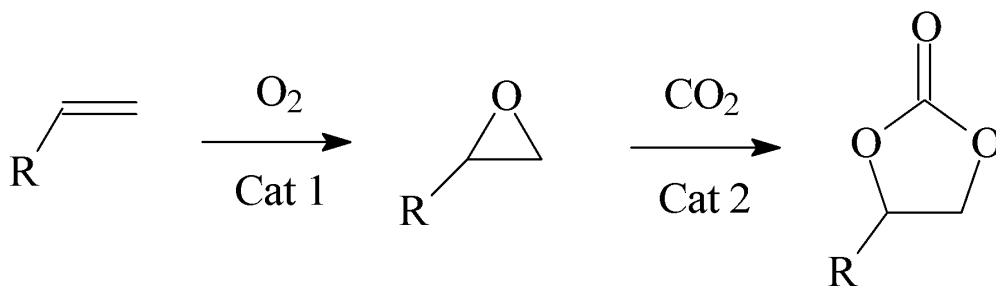


Перегруппировка ацилазидов протекает по concerted пути без образования ацилнитренов в качестве промежуточных продуктов (Забалов М.В., 2005)

# Неизоцианатные полиуретаны из циклокарбонатов и аминов как новое перспективное направление **Green Chemistry**



- Умеренно токсичные реагенты
- Доступность исходного сырья, в том числе растительного происхождения
- Отсутствие побочных продуктов
- Возможность модификации полиуретанов за счет реакций боковых OH групп



### Cat 2:

- Соли металлов
- Четвертичные аммонийные соли
- Четвертичные фосфониевые соли
- Комплексы переходных металлов
- Ионообменные смолы
- Ионные жидкости

При получении циклокарбонатов из эпоксидов одновременно решается проблема утилизации CO<sub>2</sub>.

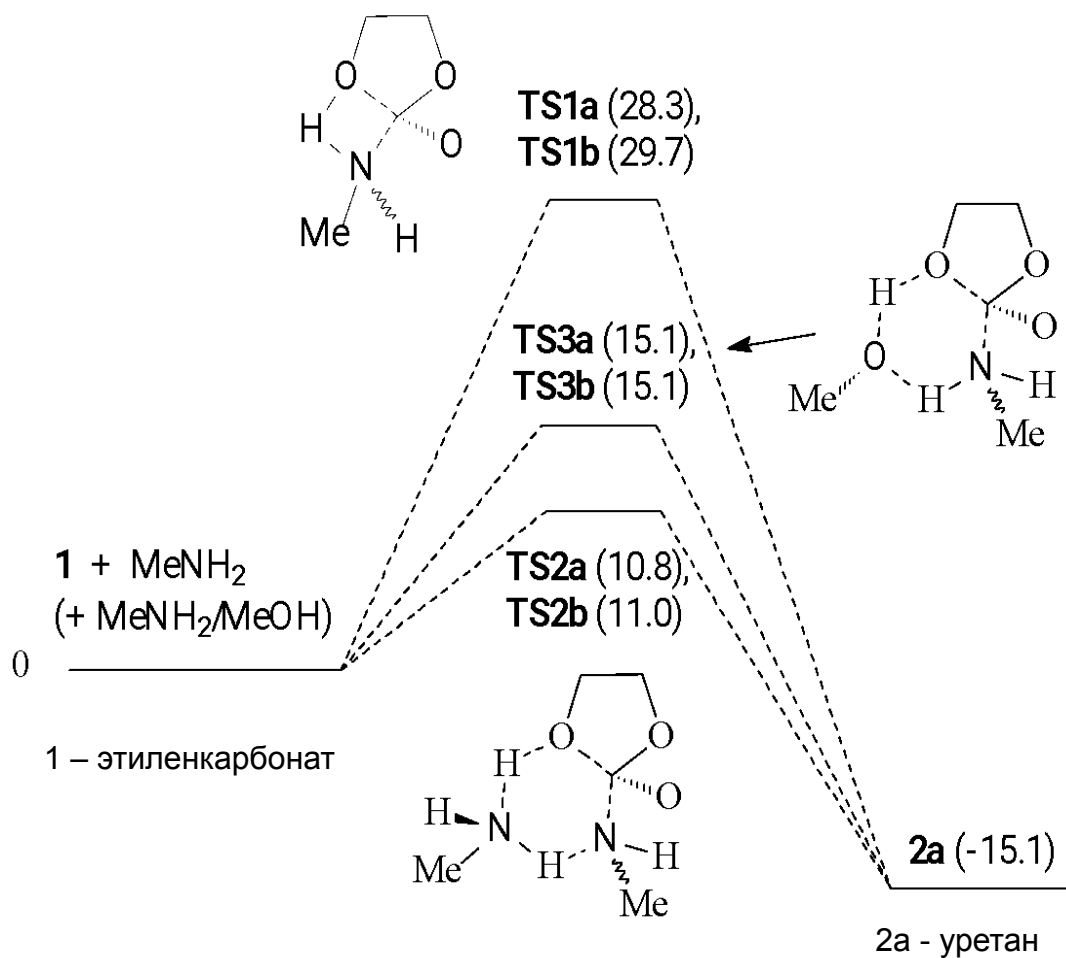
## Актуальные проблемы зеленой химии полиуретанов

1. Механизм образования полиуретанов из циклокарбонатов и аминов, кинетика, катализ, управление реакционной способностью.
2. Каталитическая фиксация  $\text{CO}_2$  эпоксидами, как экологически безопасный путь образования циклокарбонатов.
3. Циклокарбонатсодержащие олигомеры из возобновляемого растительного сырья.



# Механизм аминолита циклокарбонатов

Расчет на примере реакции этиленкарбоната с метиламином



Участие второй молекулы амина снижает активационный барьер реакции в 3 раза.

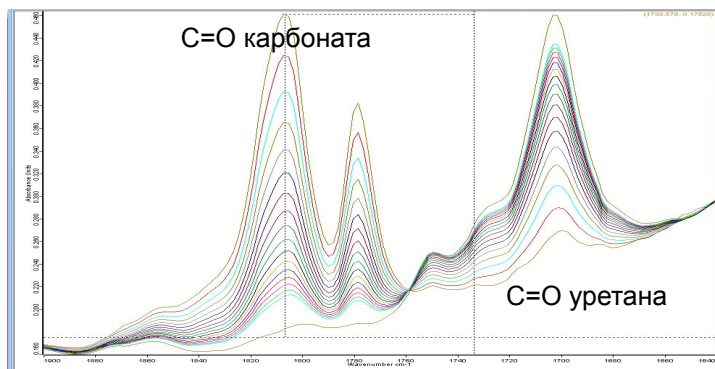
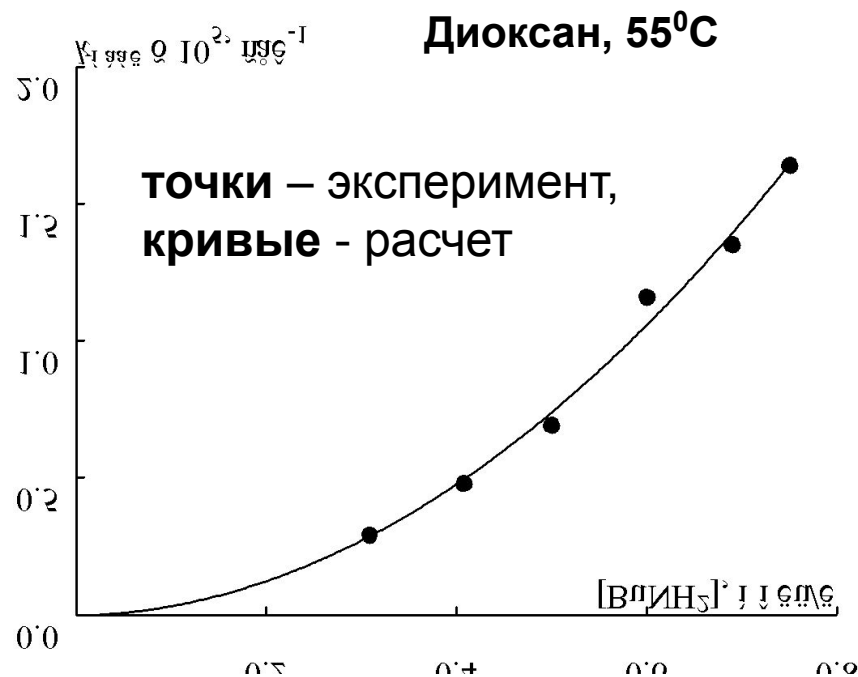
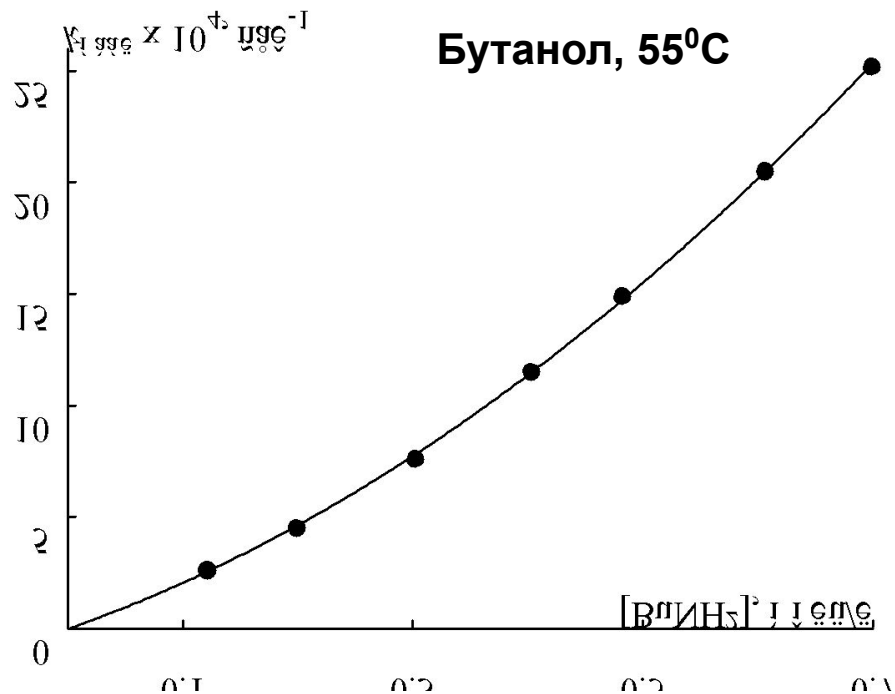
Молекула спирта также может встраиваться в переходное состояние, приводя к двукратному снижению энергии активации.

М.В. Забалов и др., *Доклады АН*, **2011**, 441, № 4, 480.

М.В. Забалов и др., *Известия АН. Сер. хим.*, **2012**, № 3, 518.

# Экспериментальное подтверждение двух параллельных каналов в реакции циклокарбонатов с аминами

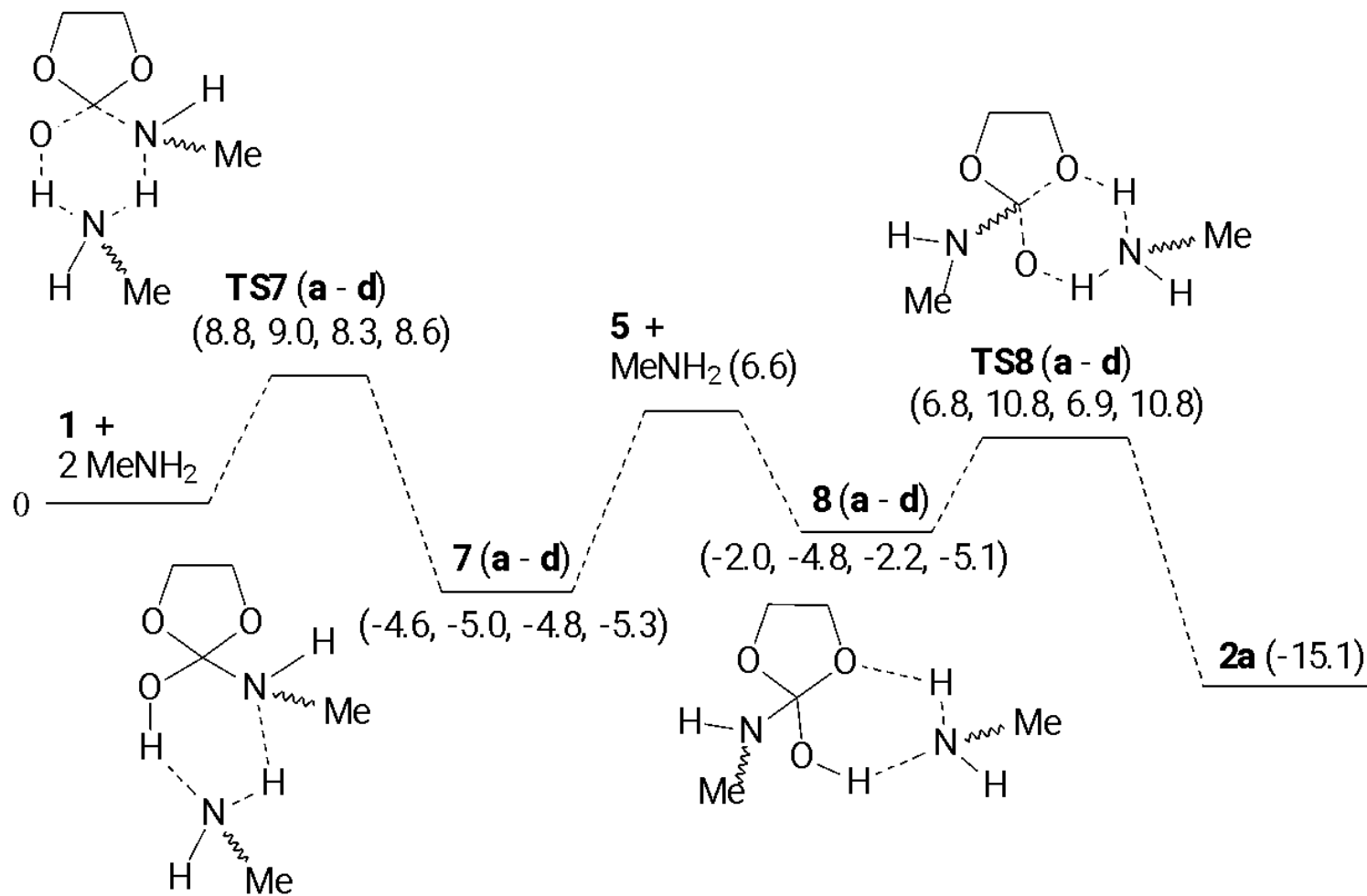
$$k_{\text{набл}} = k_1 [\text{RNH}_2] + k_2 [\text{RNH}_2]^2,$$



$E_a$  (диоксан) =  
 $14.0 \pm 0.3$  ( $k_1$ ) и  $3.7 \pm 0.2$  ( $k_2$ ) ккал/моль  
 $E_a$  (бутанол) =  
 $7.0 \pm 0.2$  ( $k_1$ ) и  $2.5 \pm 0.1$  ( $k_2$ ) ккал/моль

М.А. Левина и др., ВМС, 2014, 56-Б,  
 № 2, 153.

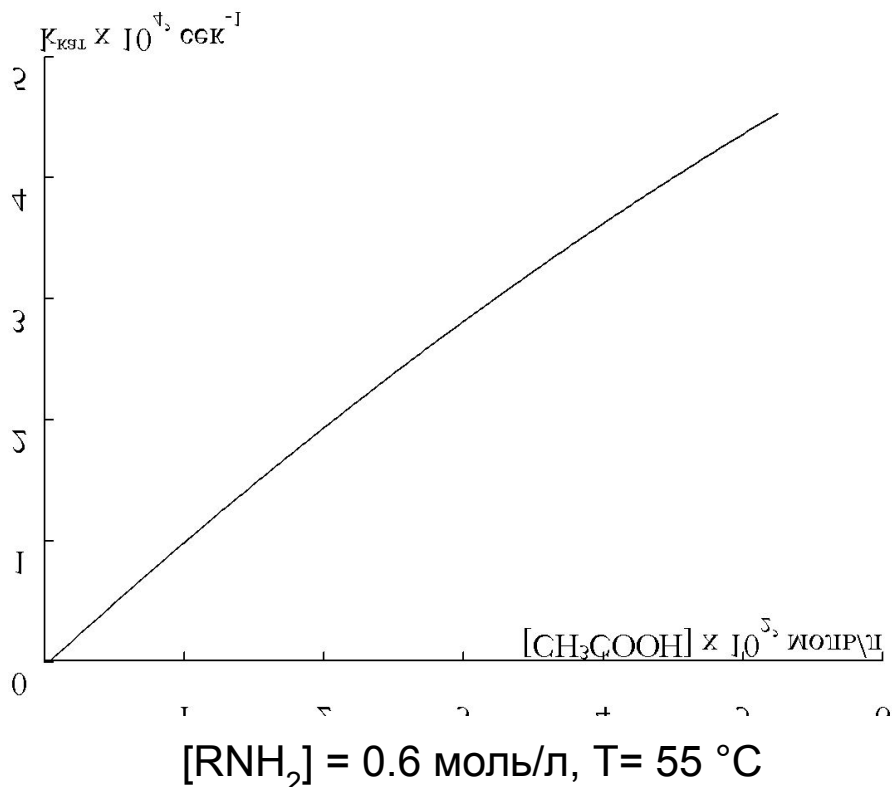
# Стадийный механизм аминолиза циклокарбонатов



Реакция с участием двух молекул амина протекает по стадийному механизму с образованием аминспирта **7** в качестве промежуточного продукта. Вторая молекула амина выполняет роль катализатора переноса протона. Энергетический барьер для разных изомеров составляет 8.3 – 10.8 ккал/моль, что существенно ниже барьера реакции с участием одной молекулы амина

# Бифункциональный катализ карбоновой кислотой. Эксперимент

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

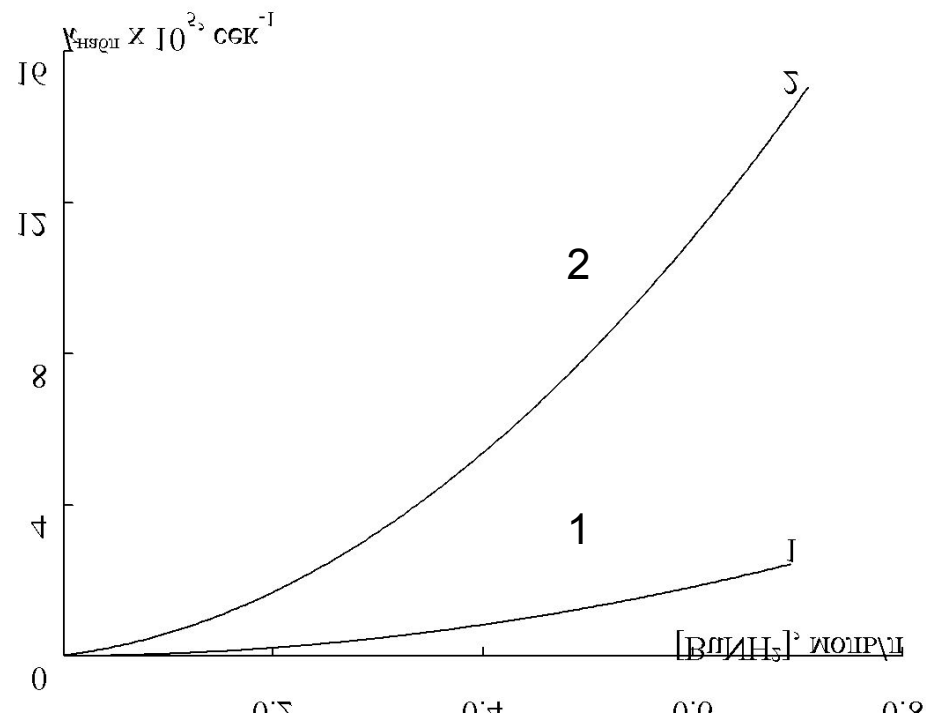


## Некаталитическая реакция

$E_a = 14.0 \pm 0.3$  (k1) и  $3.7 \pm 0.2$  (k2) ккал/моль

## Каталитическая реакция

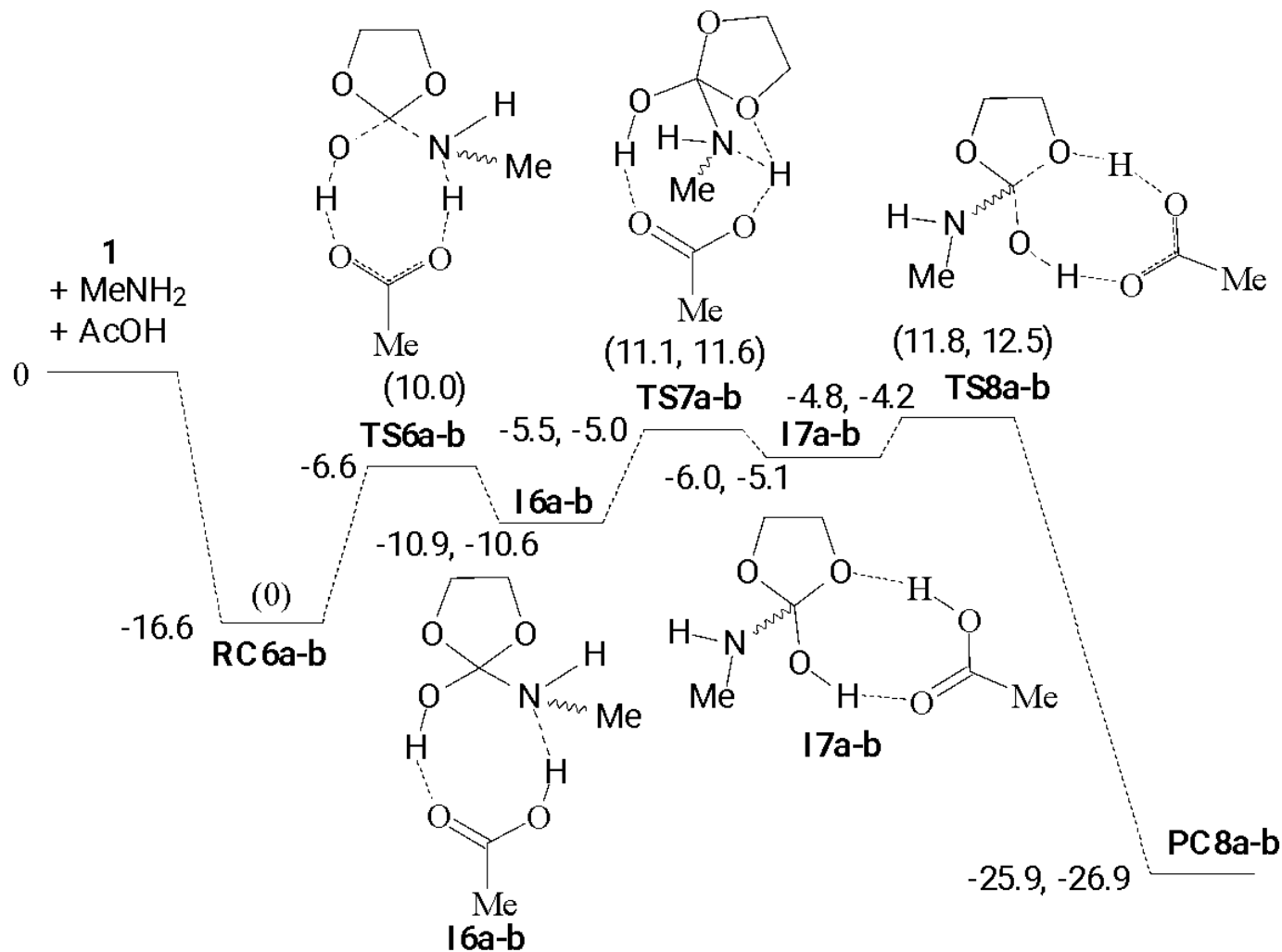
$E_a = 5.3 \pm 0.2$  (k1) и  $1.1 \pm 0.2$  (k2) ккал/моль



1 - в отсутствие уксусной кислоты  
2 - в присутствии  $1.0 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$  моль/л  
уксусной кислоты  
 $T = 55^\circ\text{C}$

М.В. Забалов и др., Известия АН. Сер.  
хим., 2014, 1740.

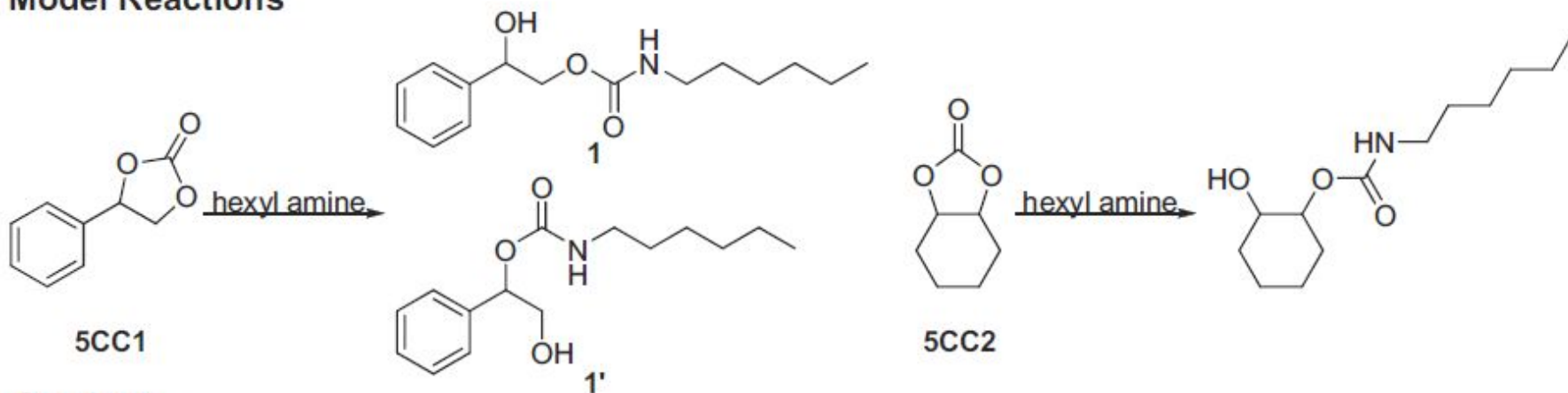
# Бифункциональный катализ карбоновой кислотой. Расчет



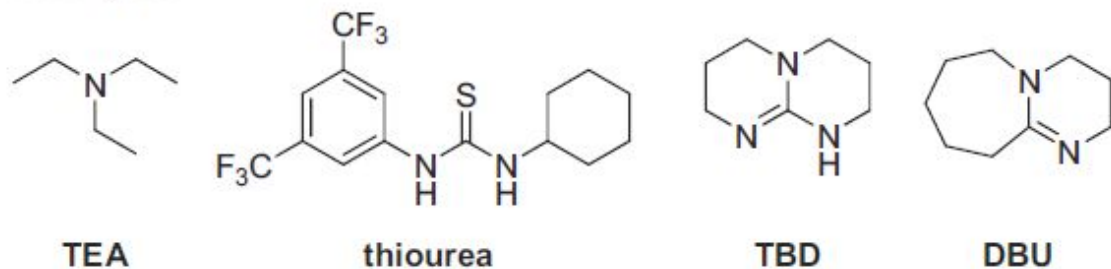
Наиболее выгоден стадийный путь реакции, в котором вторая молекула амина замещается на молекулу кислоты. Энергетический барьер на потенциальной поверхности отсутствует при расчете от суммы энергий отдельных компонентов системы.

# TBD – самый активный катализатор уретанообразования

## Model Reactions



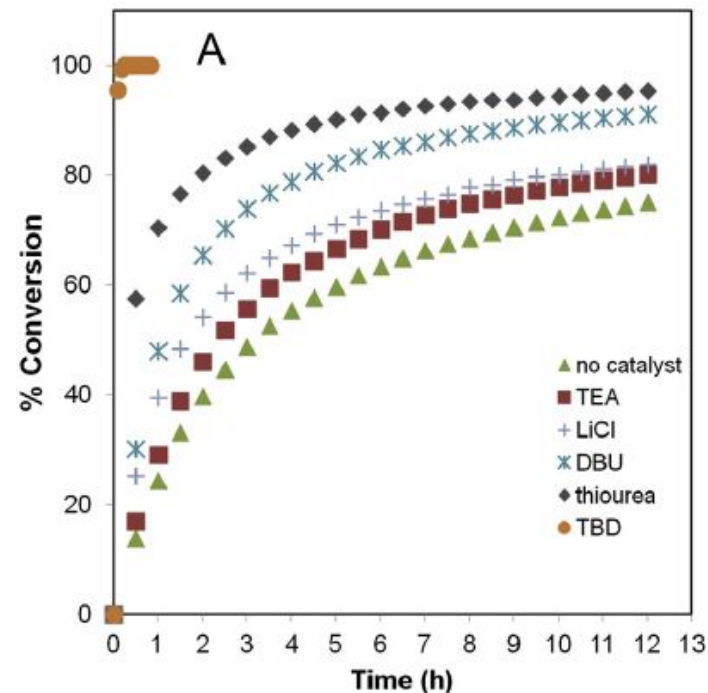
## Catalysts



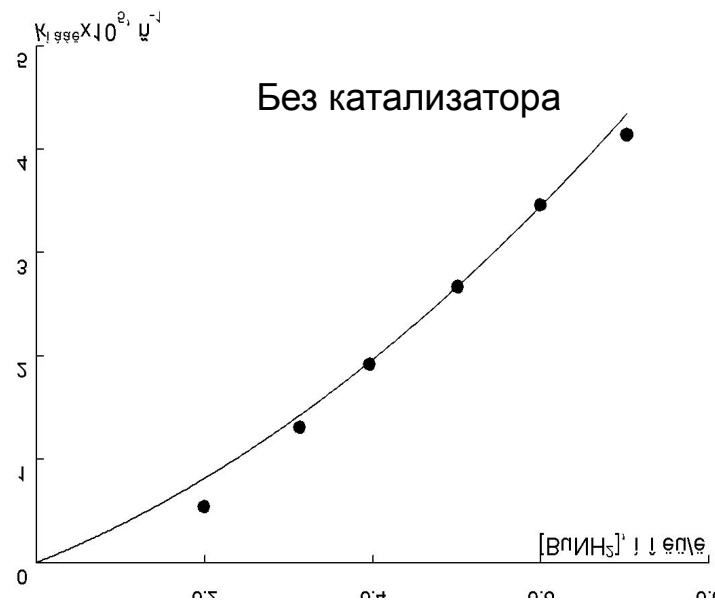
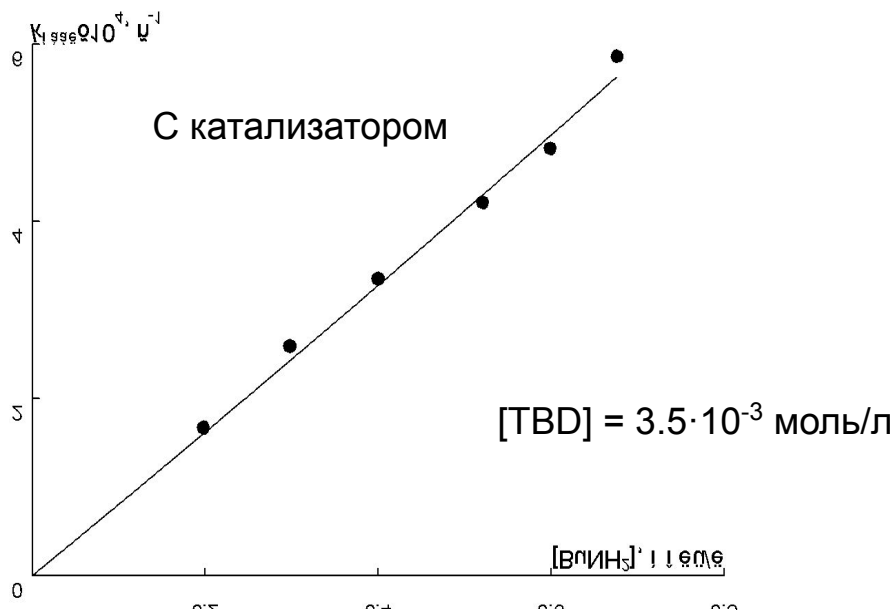
Lambert R.H., Henderson T.J., *Polymer*, **2013**, 54, 5568.

(TBD – 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene)

TBD настолько активен, что почти не удается в его присутствии аккуратно измерить зависимость конверсии от продолжительности реакции



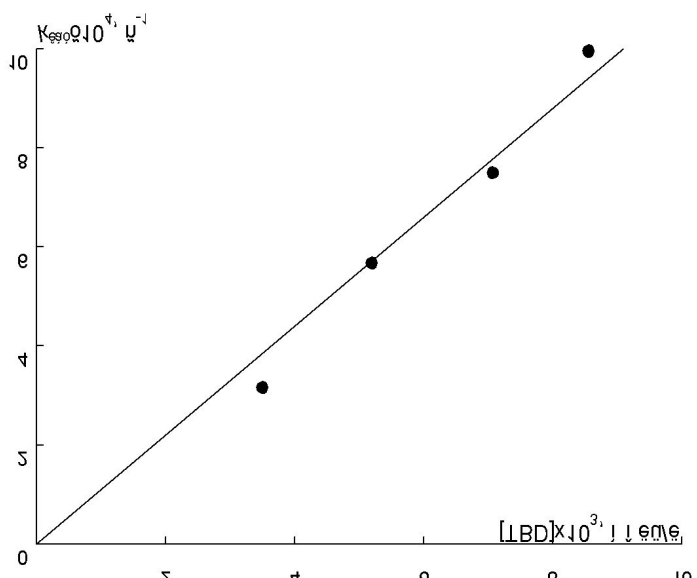
# Концентрационные закономерности реакции катализируемого TBD аминолита этиленкарбоната



$E_{эф}$  без TBD = 5.4 ккал/моль, с TBD = 2.3 ккал/моль

Растворитель DMSO, T = 55 °C

Левина М.А. и др. ВМС, 2017



	$k_1 \cdot 10^4$ , л/моль·с
1) Без TBD	0.28
2) С TBD	8.21

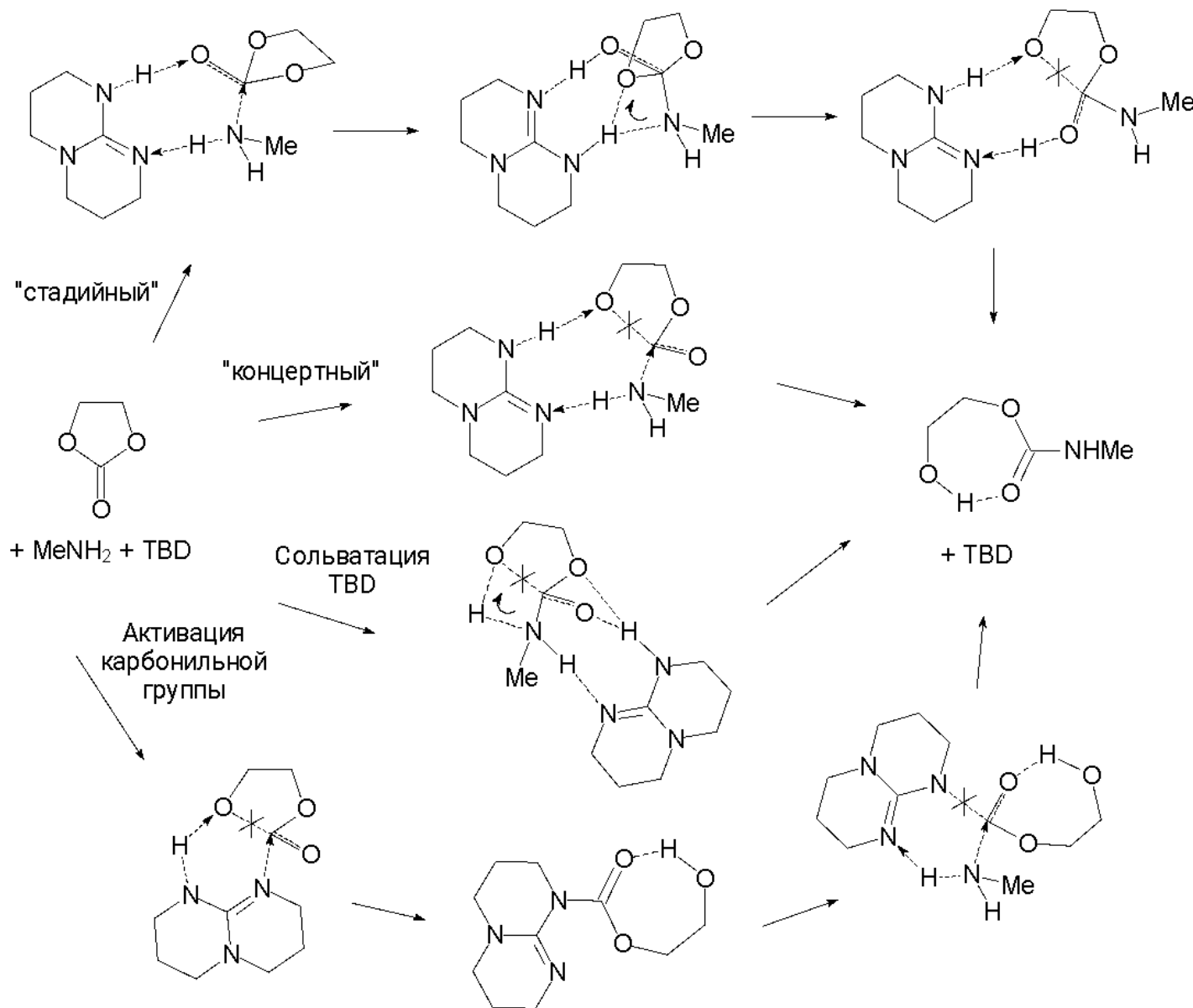
	$k_{кат}/k_0$
1) с TBD	~56
2) с AcOH	~6

$[RNH_2] = 0.4$  моль/л

$[TBD] = [AcOH] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л

# Множество путей реакции с участием TBD

Для реакции в присутствии TBD характерен бифункциональный механизм катализа



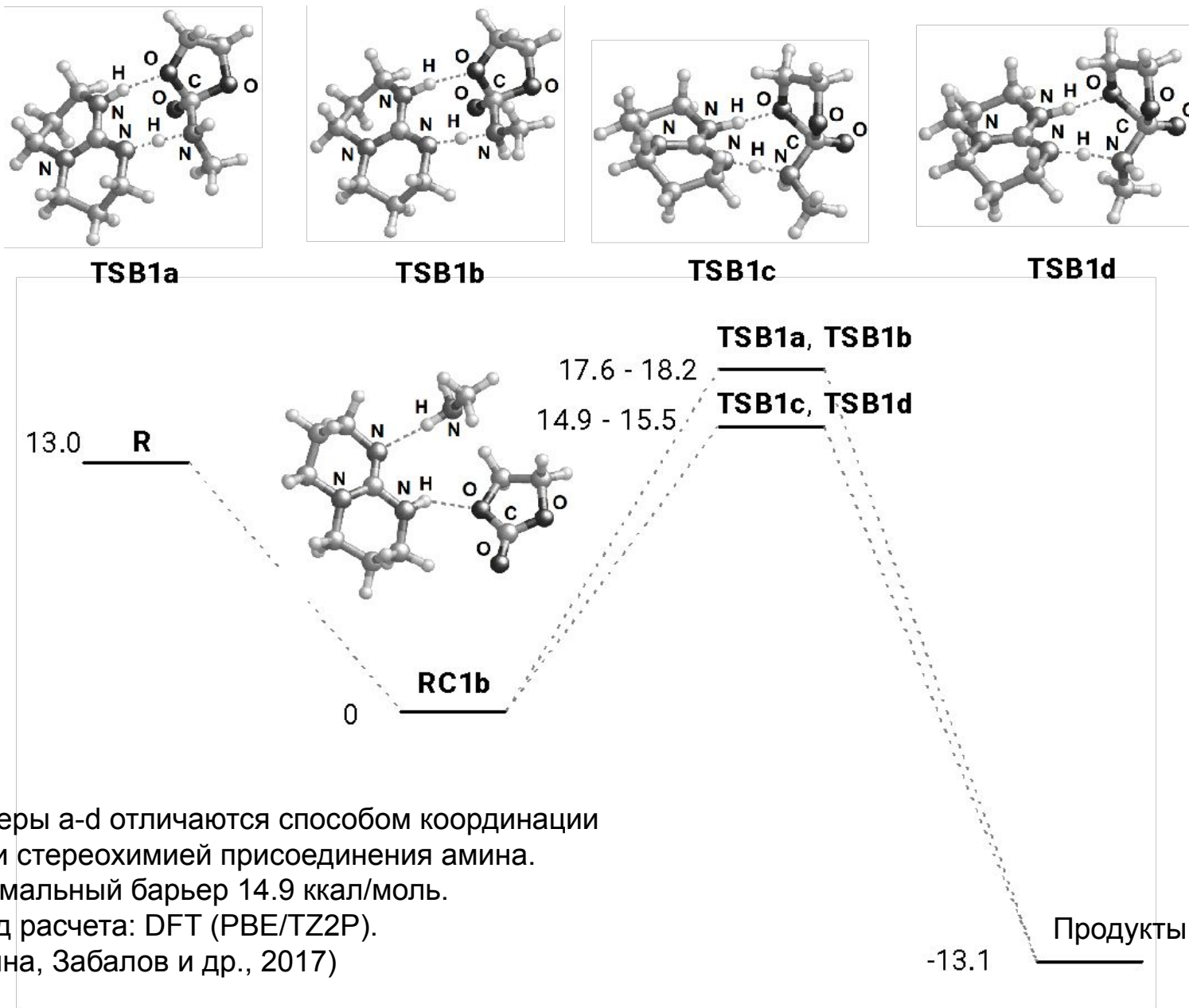
Два основных пути этой реакции - концертный и стадийный - отличаются способом переноса протона с нуклеофила на уходящую группу.

В концертном пути перенос протона происходит на алкоксильный атом О этиленкарбоната одновременно с присоединением амина.

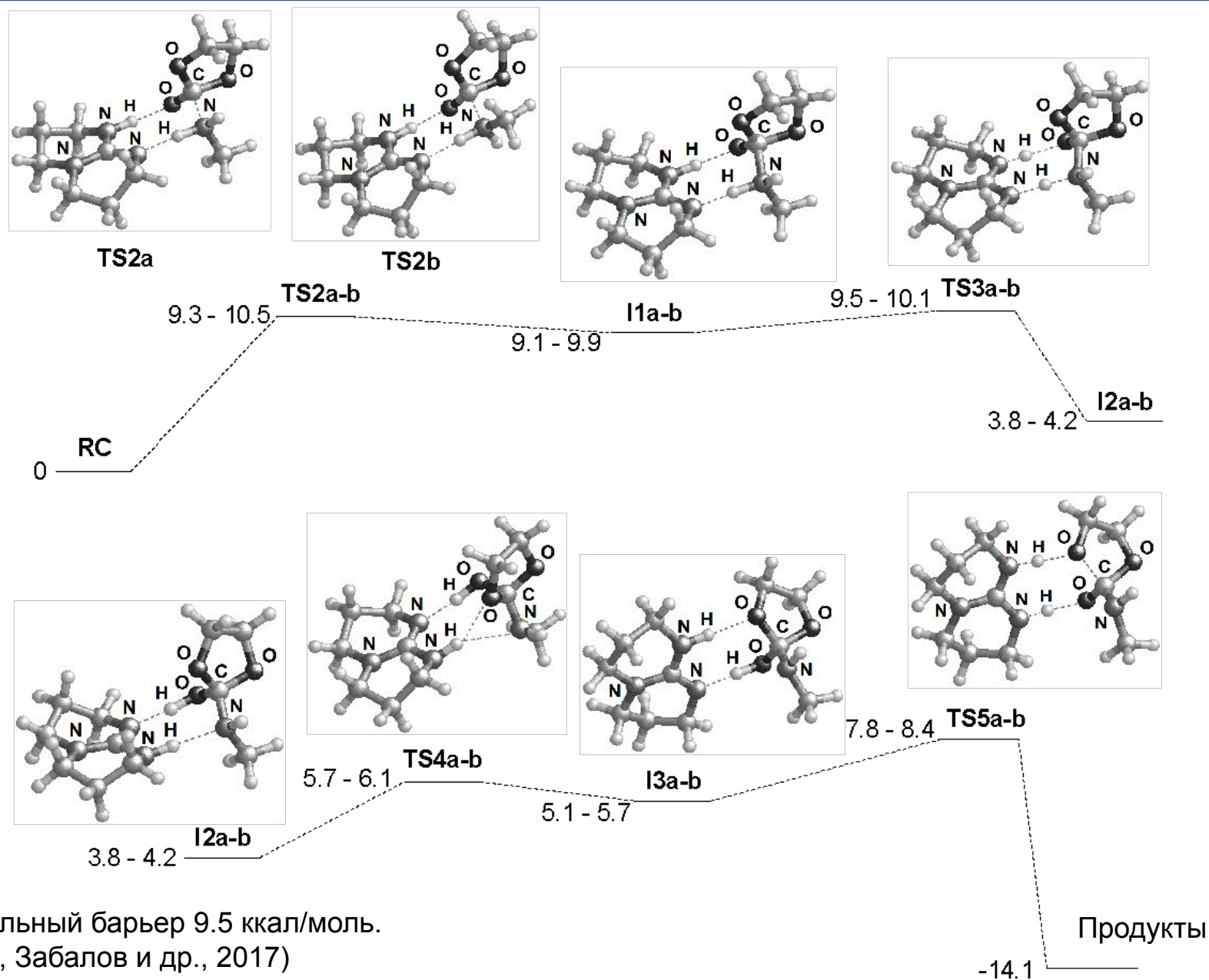
В стадийном пути на начальной стадии присоединения метиламина протон переносится на карбонильный кислород, а впоследствии происходит второй перенос протона с карбонильного кислорода на уходящую группу. В обоих случаях TBD участвует в переносе протона.



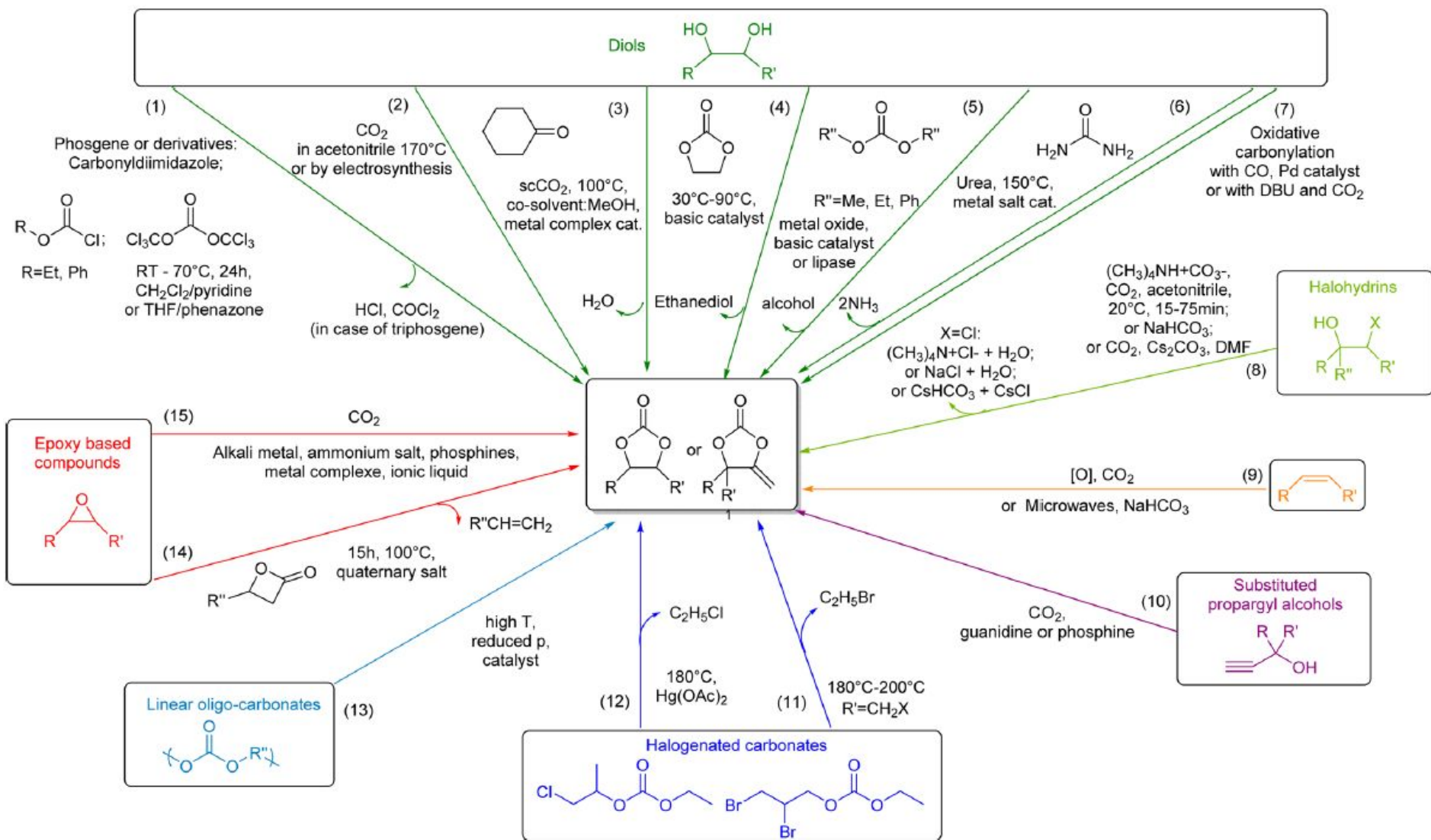
# Концертный механизм катализа TBD



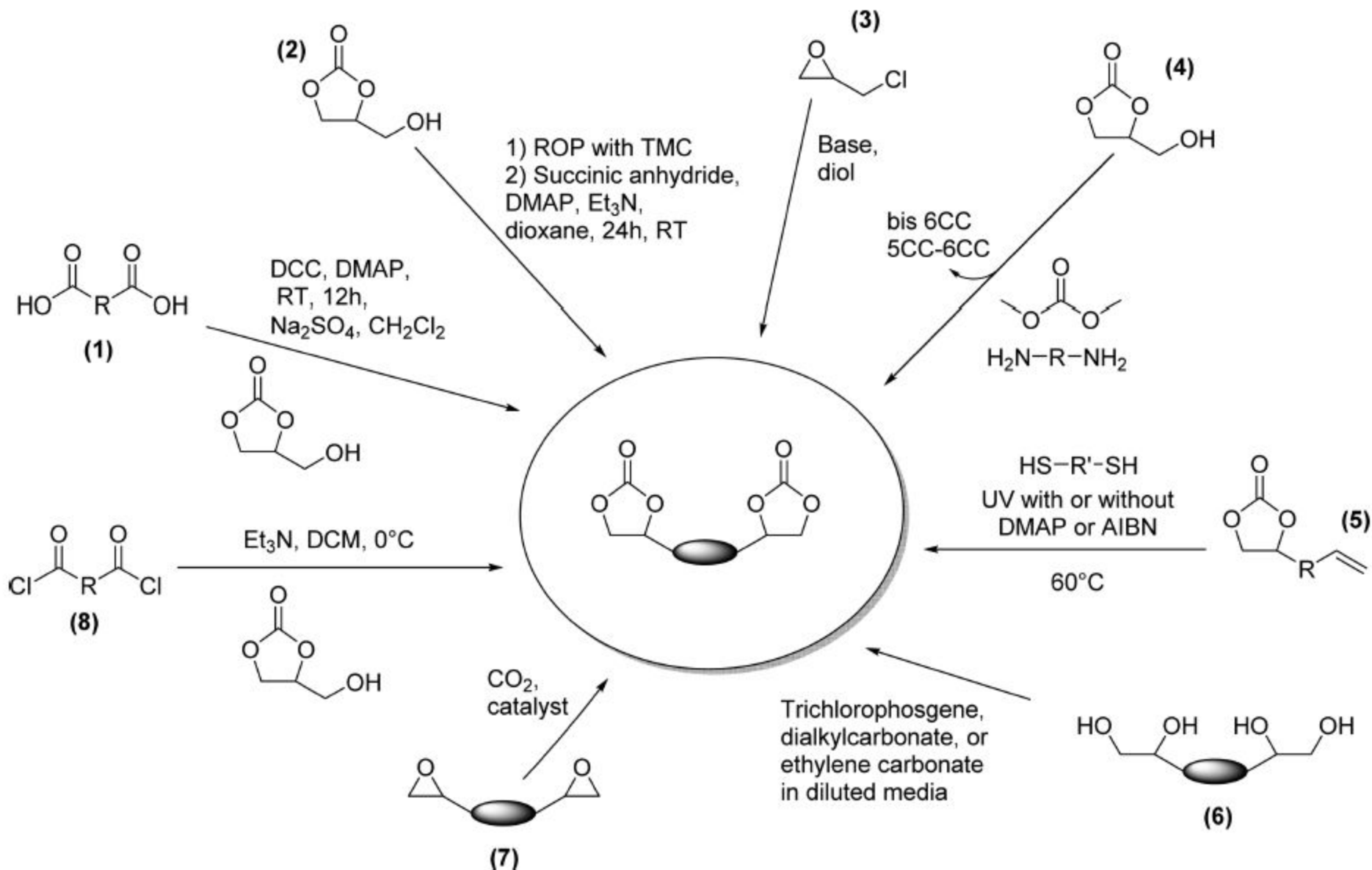
# Стадийный механизм катализа TBD



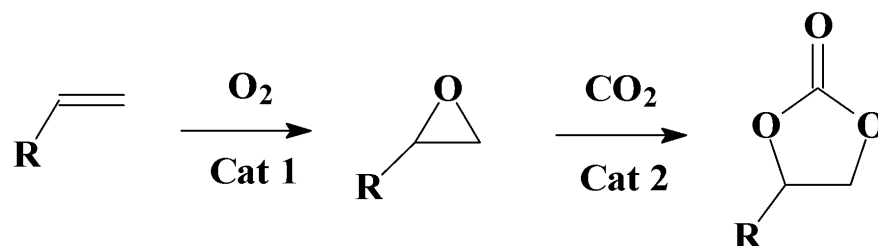
# Пути получения циклокарбонатов



# Синтез бис-циклокарбонатов

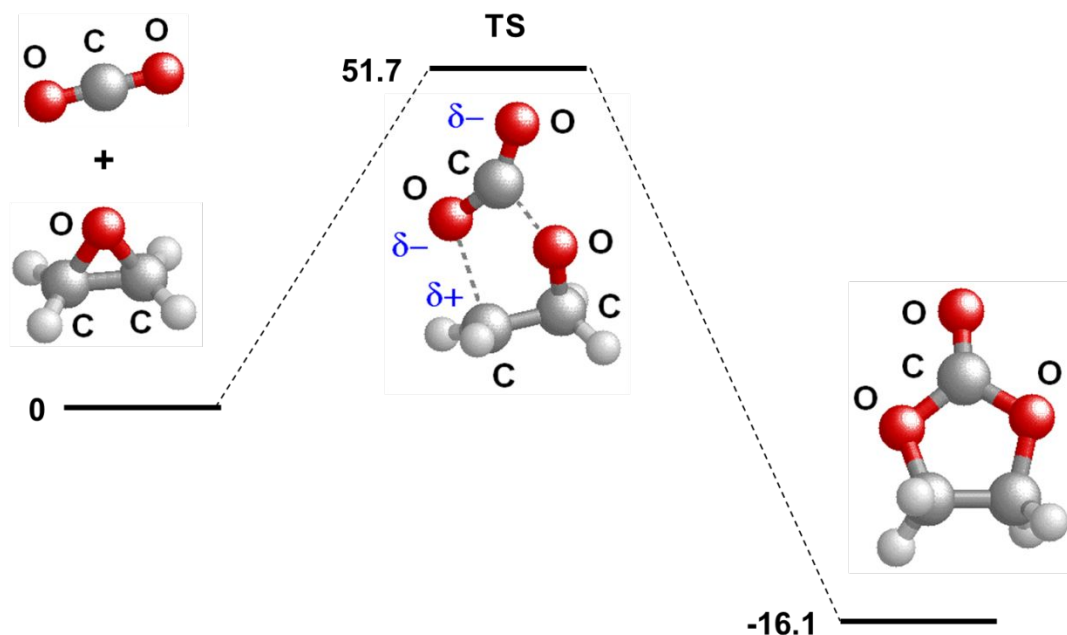


# Фиксация $\text{CO}_2$ эпоксидами, как **Green Chemistry** путь к циклокарбонатам



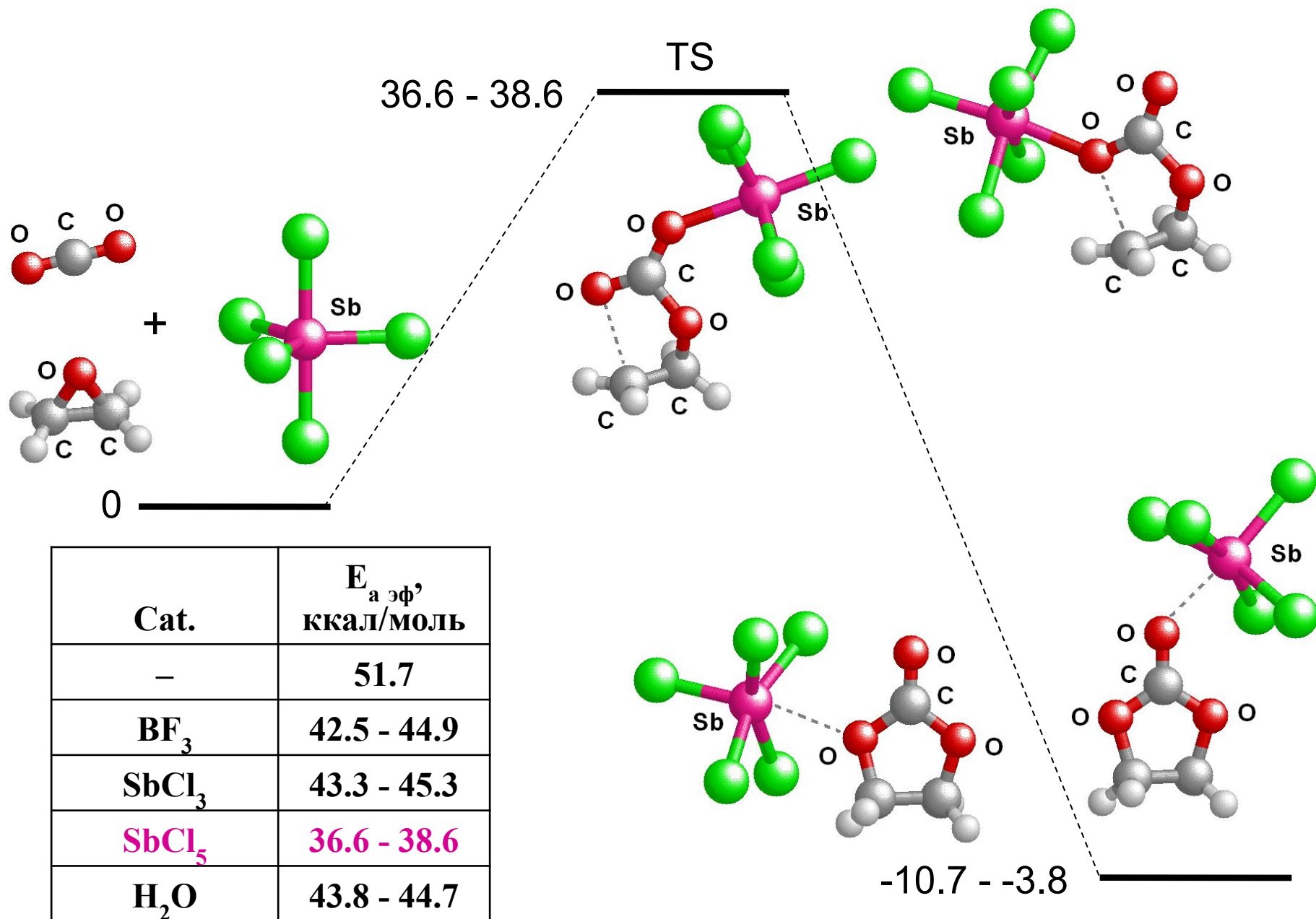
## Cat 2:

- Соли металлов
- Оксиды металлов
- Четвертичные аммонийные соли
- Четвертичные фосфониевые соли
- Комплексы переходных металлов
- Ионообменные смолы
- Ионные жидкости
- NaOH на углероде



Реакция без катализатора энергозатратна (51.7 ккал/моль) и протекает при высоких давлениях  $\text{CO}_2$ . Необходимы поиск новых дешевых катализаторов и разработка процессов получения циклокарбонат-содержащих олигомеров.

# Реакция, катализируемая кислотами Льюиса

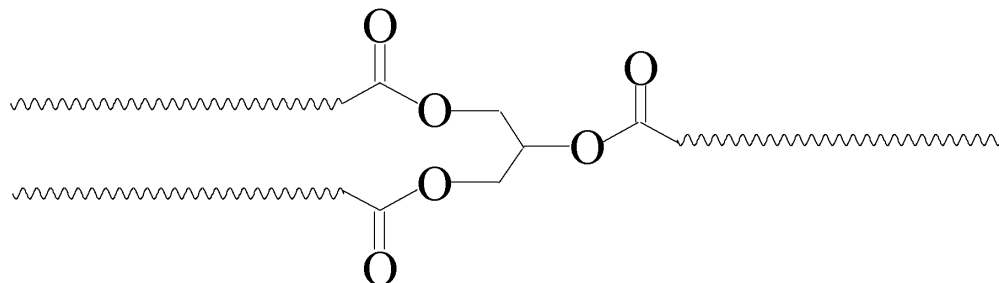




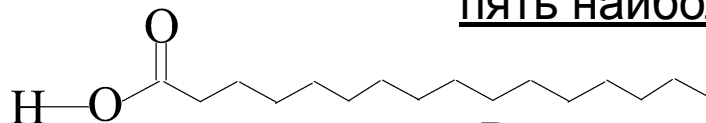
# Триглицериды жирных кислот – основные компоненты растительных масел

Зеленая химия полиуретанов предполагает использование возобновляемого растительного сырья

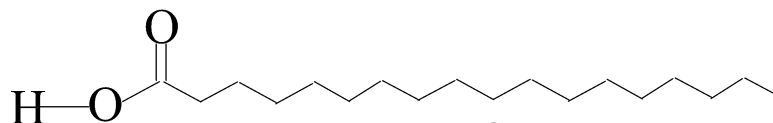
триглицерид



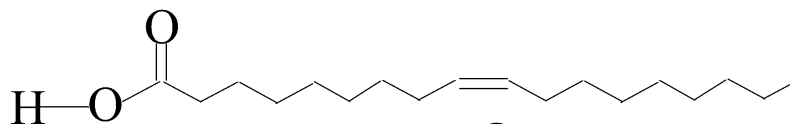
пять наиболее важных жирных кислот:



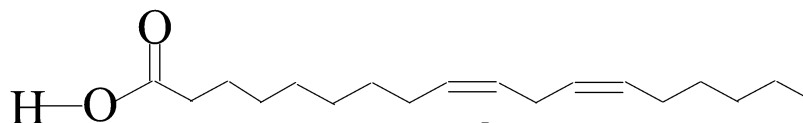
**P** - пальмитиновая кислота (C 16:0)



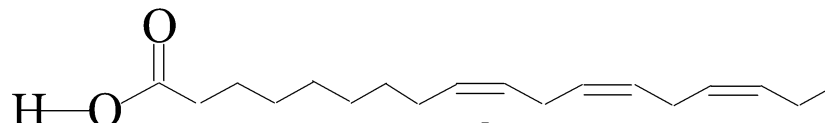
**S** - стеариновая кислота (C 18:0)



**O** - олеиновая кислота (C 18:1)



**L** - линолевая кислота (C 18:2)

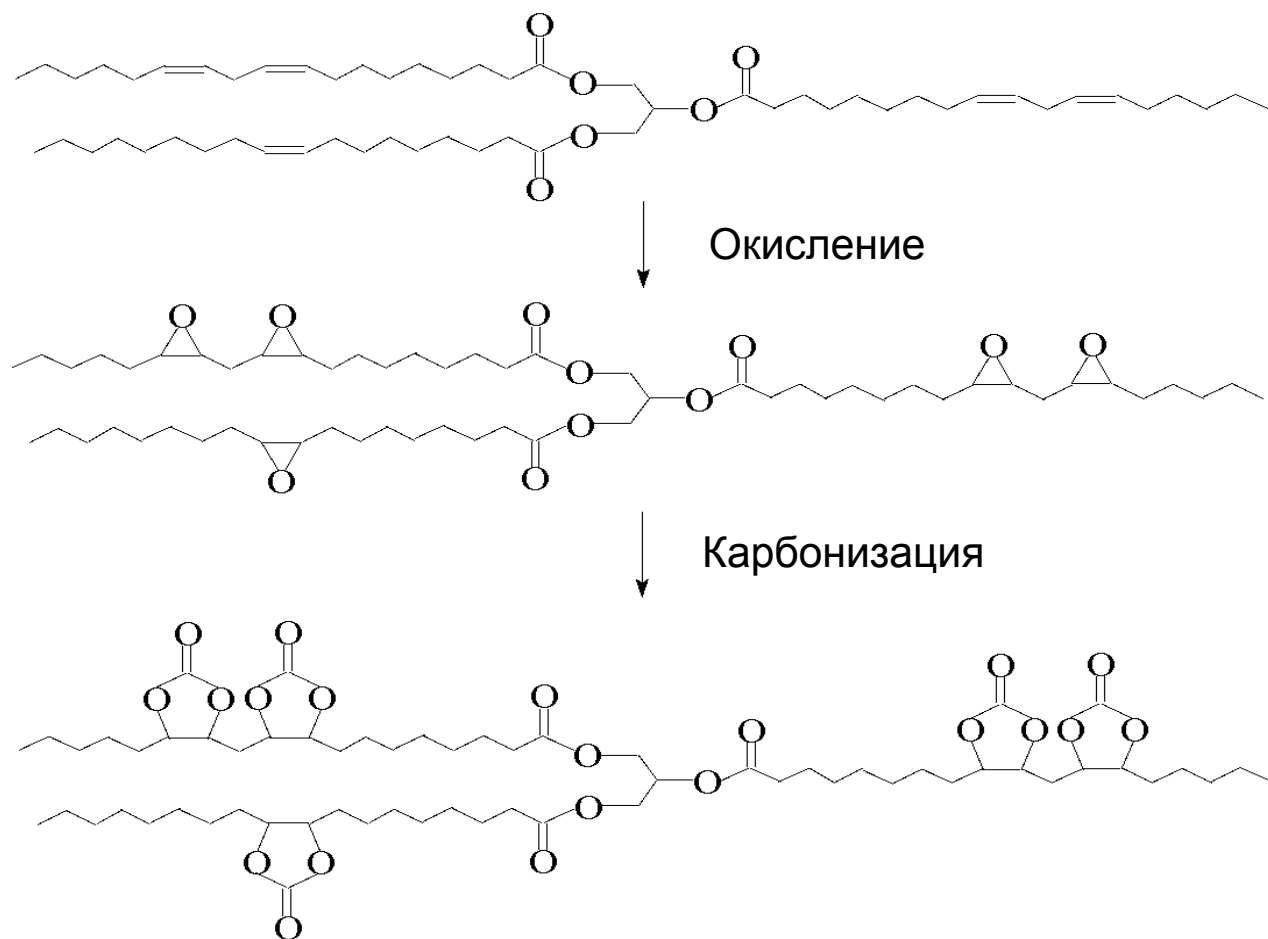


**Ln** - линоленовая кислота (C 18:3)



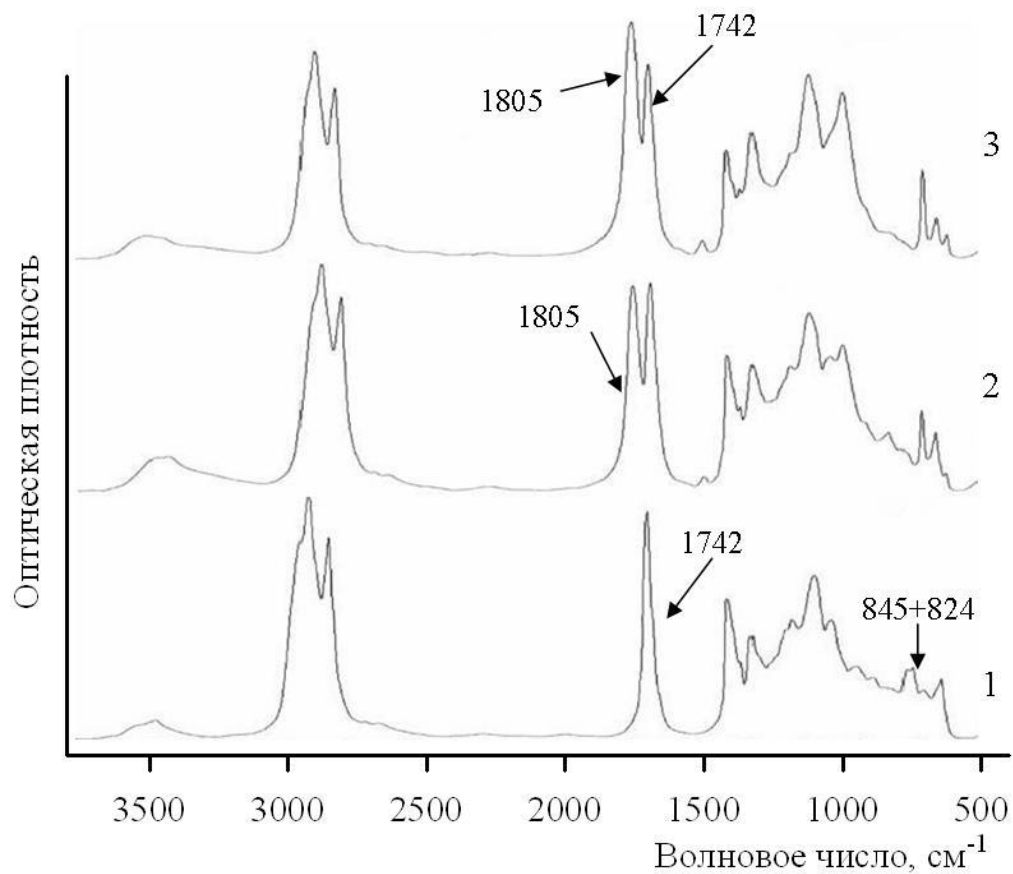
# Олигомеры для полиуретанов из возобновляемого сырья

Триглицериды соевого масла, их эпокси- и циклокарбонат- производные



Состав кислот соевого масла: линолевая L(2) ~ 50%, олеиновая O(1) ~ 23%,  
линоленовая Ln(3) ~ 8-10%, стеариновая S(0) ~ 4-5%, пальмитиновая P(0) ~ 10-12%.  
Мировое производство растительных масел ~ 160 млн.т

# ИК-Фурье спектры и ГПХ олигомеров на основе соевого масла



1 – эпоксицирированный триглицерид (ЭТГ)

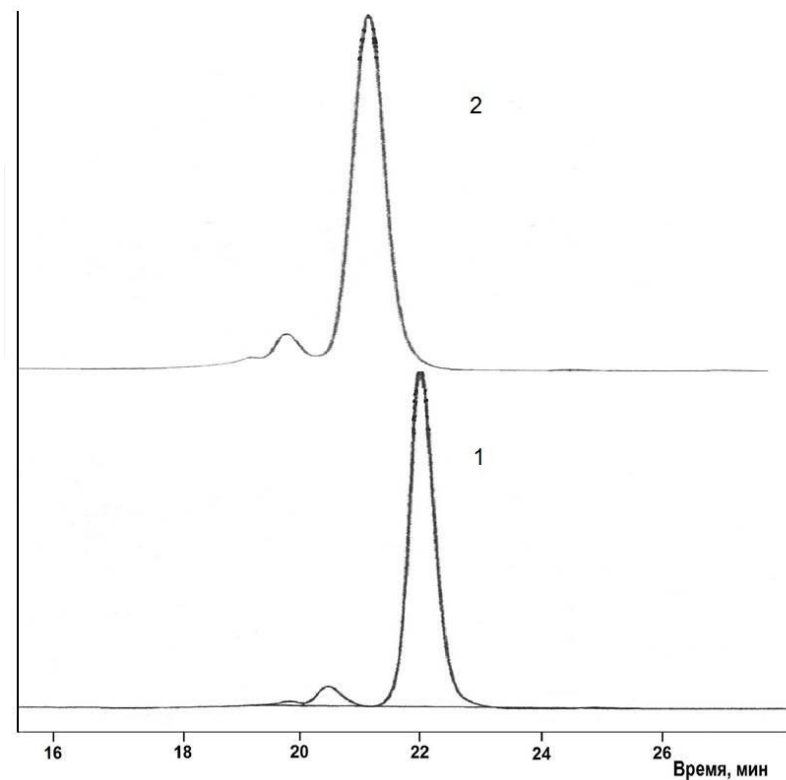
2 – ЦКТГ (50%)

3 – ЦКТГ (95%)

Условия карбонизации:

Кат.  $\text{Vn}_4\text{NBr}$ ,  $140^\circ\text{C}$ , давление  $\text{CO}_2$  1 Мпа

(Милославский Д.Г., Левина М.А., 2015)

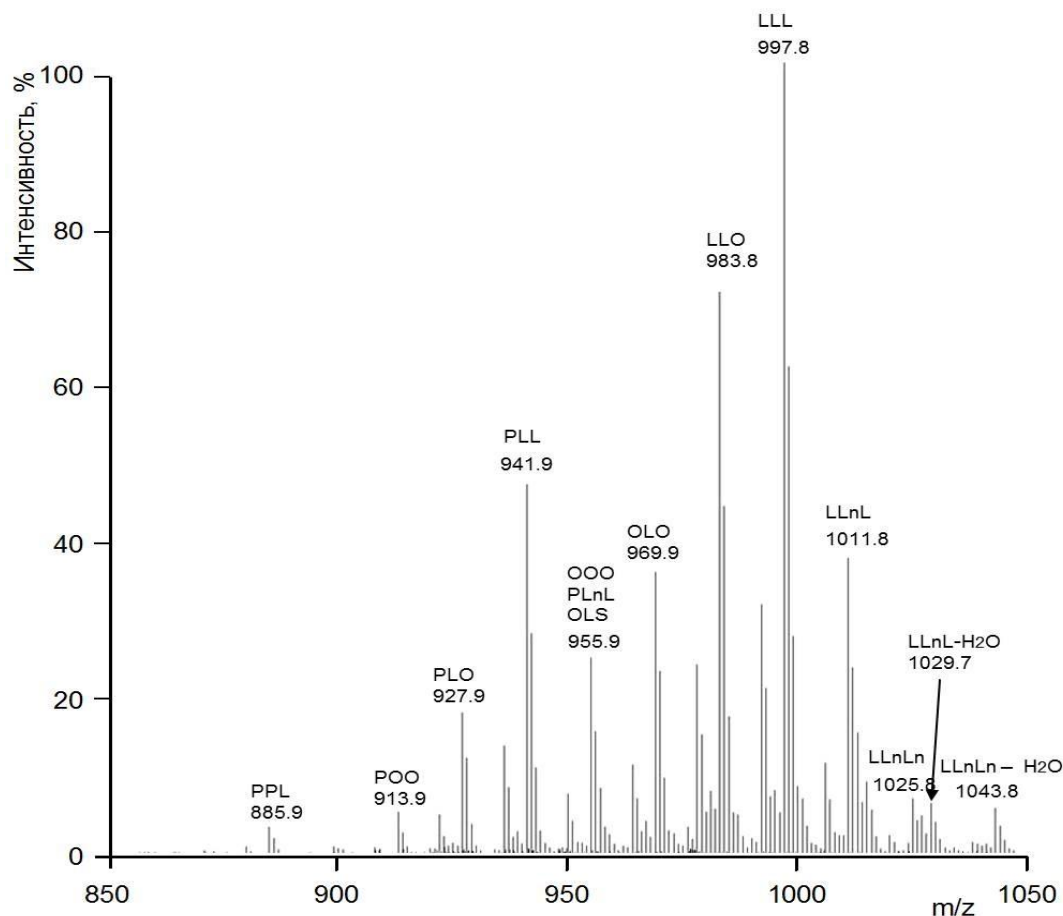


По ходу карбонизации происходит рост  $M_n$  олигомера.

$M_n = 1112$  (исходный ЭТГ),  $1260$  (ЦКТГ 50%),  $1304$  (ЦКТГ 95%)

Растворитель - ТГФ, градуировка по ПС стандартам.

# Результаты масс-спектрометрического исследования (1)

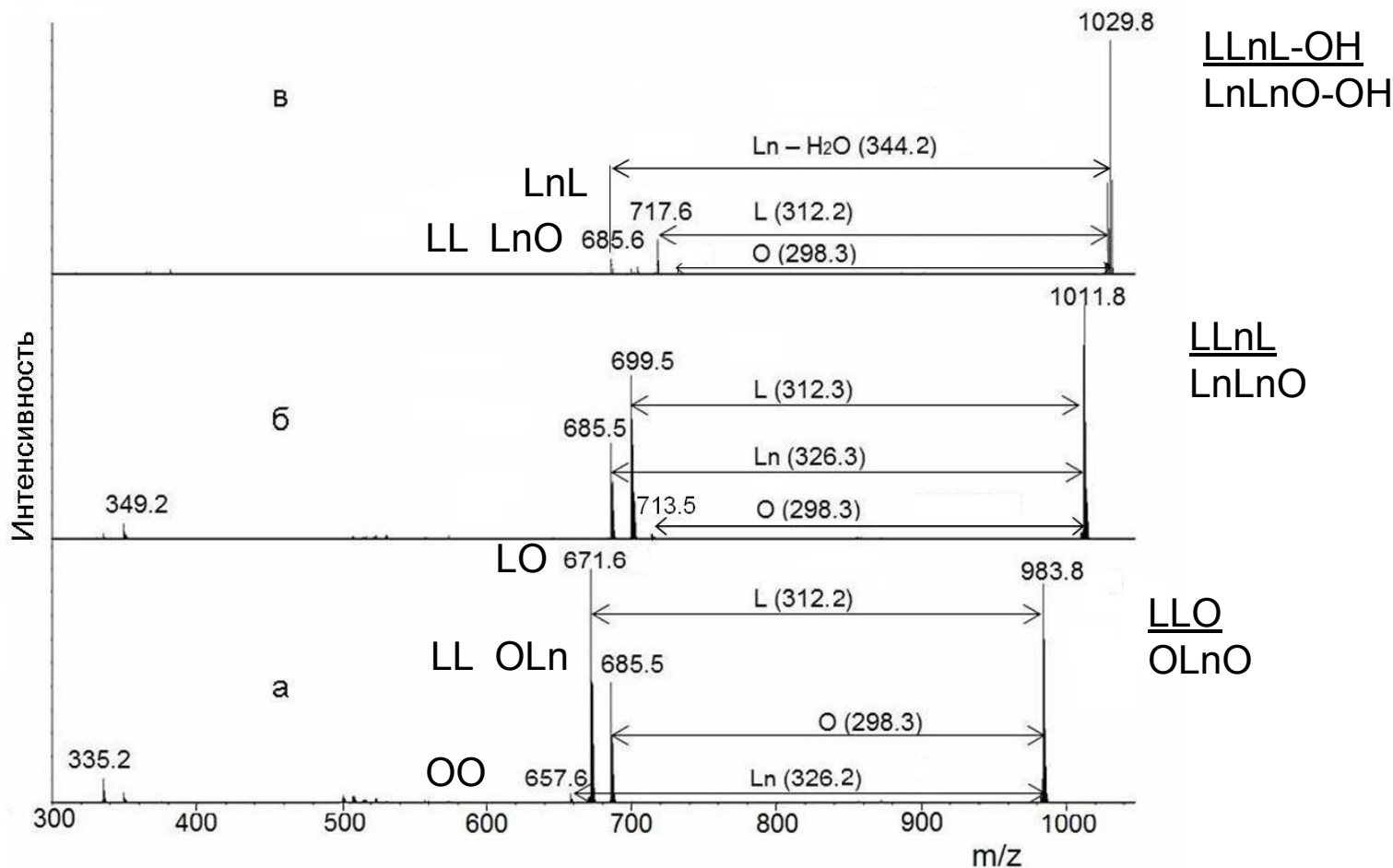


L - линолевая  
O - олеиновая  
Ln - линоленовая  
S - стеариновая  
P - пальмитиновая

Сложность интерпретации масс-спектров триглицеридов растительного происхождения связана с тем, что одним и тем же молекулярным массам часто соответствуют ионы разных составов

# Результаты масс-спектрометрического исследования (2)

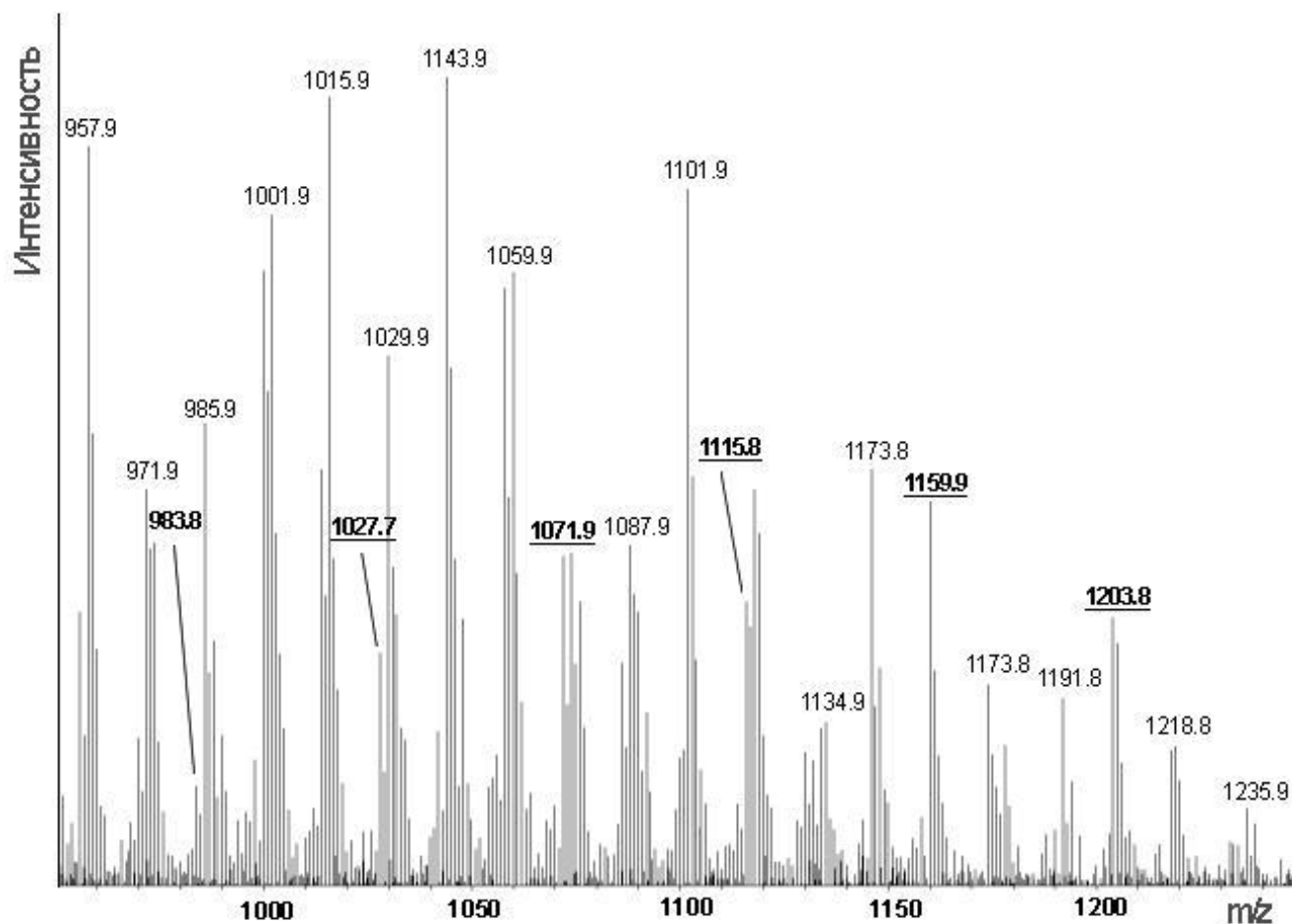
Типичные примеры масс-спектров фрагментации пиков ионизированных молекул ЭТГ 983.8 (а), 1011.8 (б), 1029.8 (в). Над стрелками указаны оторвавшиеся фрагменты кислот, в скобках их ММ.



Ионы определенной массы, соответствующие предполагаемому составу ЭТГ, изолировались и подвергались фрагментации путем столкновения с нейтральным фоновым газом в 3D ловушке.

# Результаты масс-спектрометрического исследования (3)

Фрагмент масс-спектра ЦКТГ-95, демонстрирующий процесс карбонизации ЭТГ состава LLO и OLnO с  $[M+23]^+=983.8$ .



Подчеркнутые массы пиков соответствуют структурам с одной (1027.7), двумя (1071.9), тремя (1115.8), четырьмя (1159.9) и пятью (1203.8) ЦК-группами.

## ГЛАВНЫЙ РЕЗУЛЬТАТ:

СОСТАВ И МАКСИМАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ (в скобках)  
КАРБОНИЗОВАННЫХ НА 95% ТРИГЛИЦЕРИДОВ СОЕВОГО МАСЛА

PPL ( 2, 2 ) PSS ( 0, 0 )

POO ( 2, 2 ) PLS ( 2, 2 ) SSS ( 0, 0 )

PLO ( 3, 3 )

PLL ( 4, 4 ) PLnO ( 4, 4 )

OOO ( 3, 3 ) PLnL ( 5, 3 ) OLS ( 3, 3 ) SLnS ( 3, 3 )

OLO ( 4, 4 ) LLS ( 4, 4 ) OLnS ( 4, 4 )

LLQ ( 5, 5 ) OLnO ( 5, 5 )

LLL ( 6, 6 ) LLnO ( 6, 6 )

LLnL ( 7, 5 ) LnLnO ( 7, 5 )

LLnLn ( 8, 3 )

LLnL-OH ( 6, ? ) LnLnO-OH ( 6, ? )

LLnLn-OH ( 7, ? )

Обнаружено не менее 25 триглицеридов  
различного состава и функциональности

### Функциональность:

по эпоксидным группам - **красный**

по циклокарбонатным - **черный**

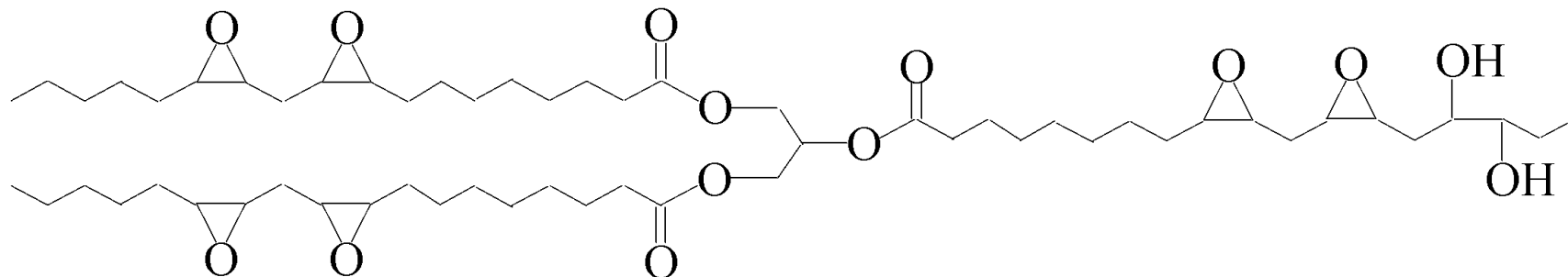
В каждой строчке приведены  
составы с одинаковой ММ

*Лезина М.А., Милославский Д.Г. и др., ВМС, 2015*

# ОН-содержащие эпоксицированные триглицериды (ЭТГ)

Эпоксицированные триглицериды состава **LLnL-OH**, **LnLnO-OH** и **LLnLn-OH** образуются при окислении соевого масла в результате побочной реакции с водой.

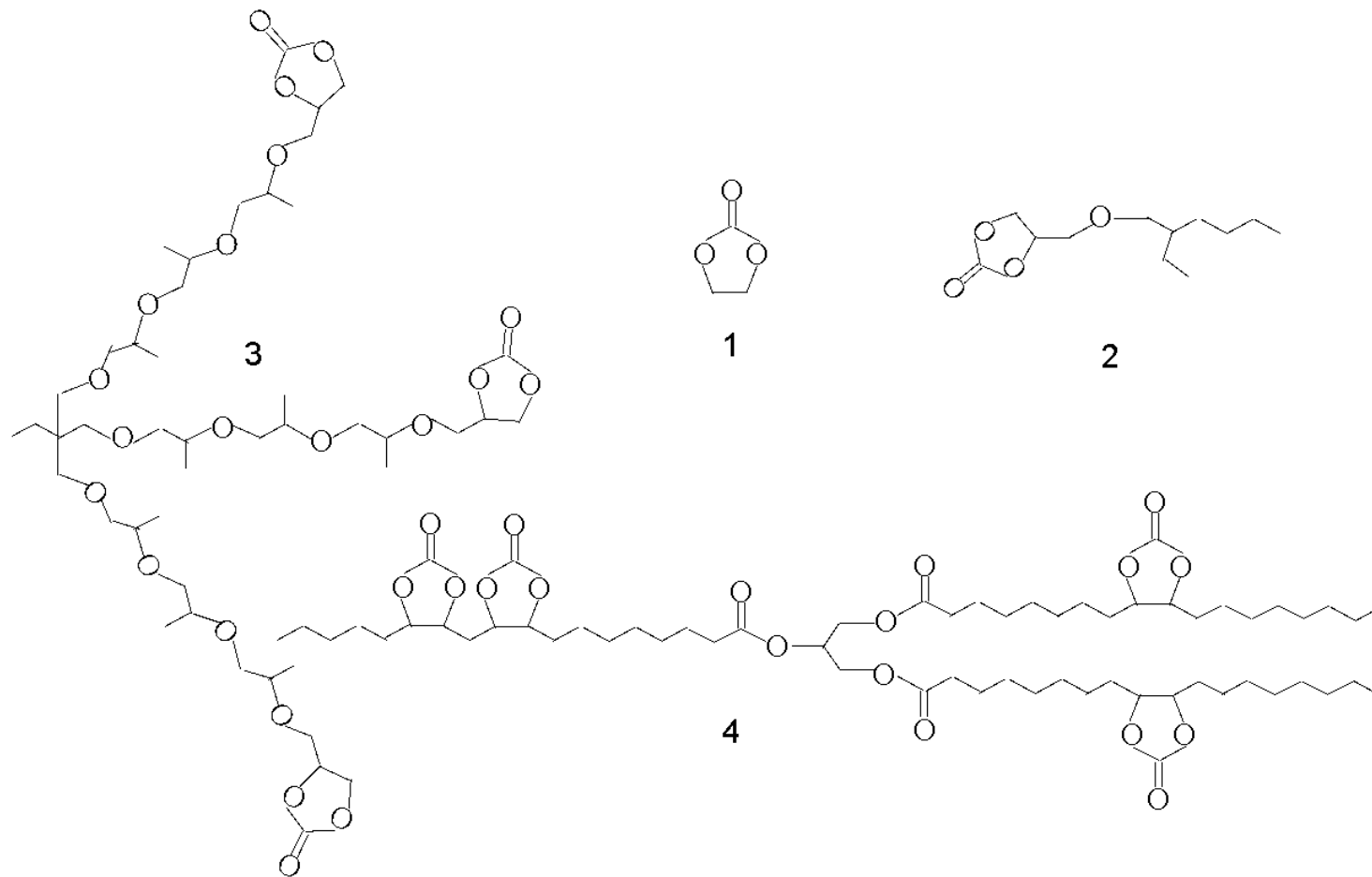
Условная структура **LLnL-OH**



## Две ОН-группы в молекуле ЭТГ:

- приводят к потере функциональности по эпоксидным группам
- наблюдаются в ИК-спектрах ЭТГ и ЦКТГ
- содержатся в Ln-фрагменте (по результатам фрагментации)
- могут влиять на уретанообразование и др. реакции с участием ЦКТГ
- участвуют в процессе димеризации олигомеров

# Относительная реакционная способность циклокарбонатных групп модельных соединений и олигомеров

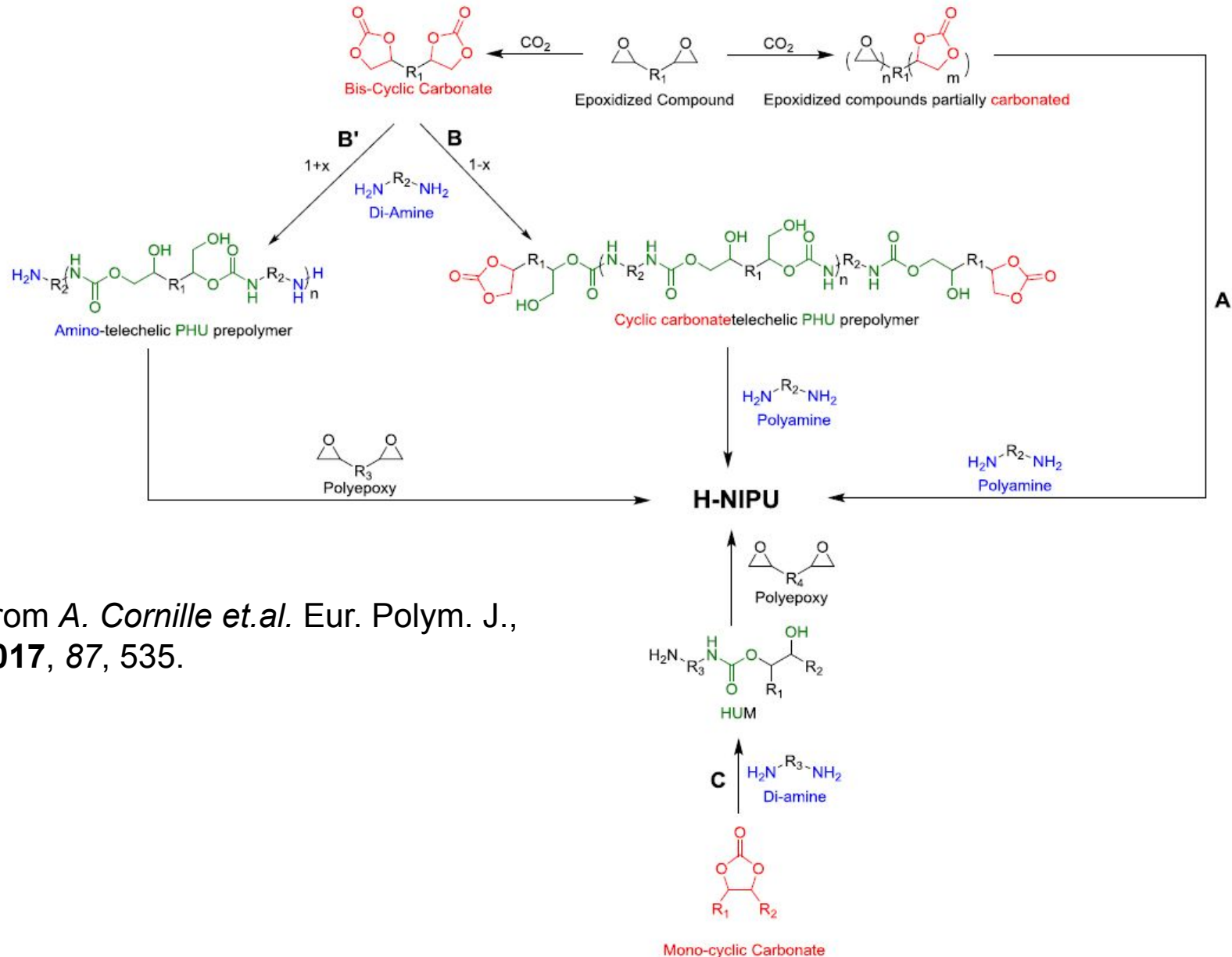


**1 – 1.0, 2 – 0.5, 3 – 0.4, 4 – 0.3.**

2 и 3 – продукты компании “Макромер”, г. Владимир



# Гибридные неизоцианатные полиуретаны (H-NIPU)



From A. Cornille et al. Eur. Polym. J.,  
2017, 87, 535.

# H-NIPU на основе триглицеридов растительных масел

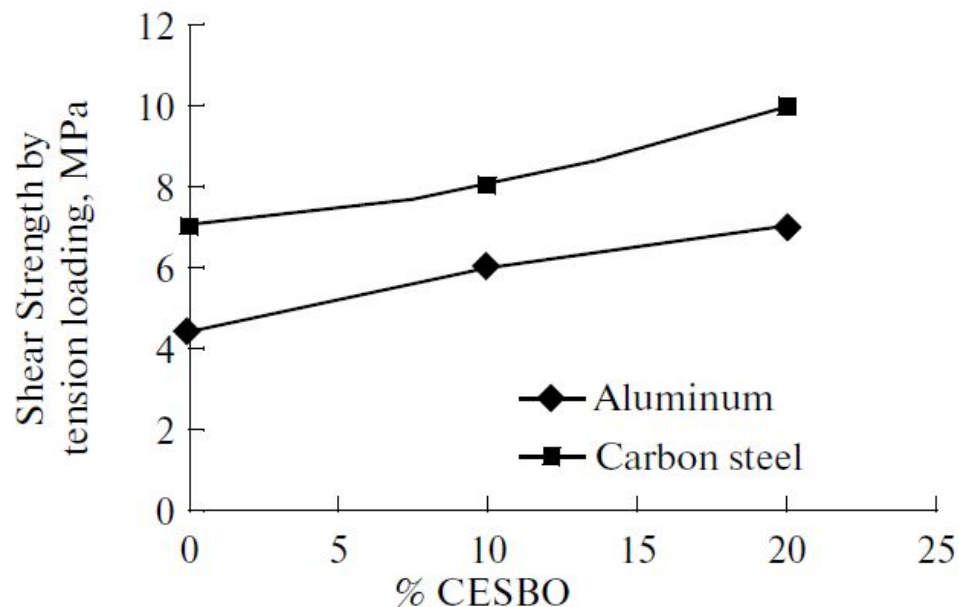
Гибридный неизоцианатный полиуретан (H-NIPU) в системе эпоксидная смола – аминный отвердитель – частично карбонизованный эпоксидсодержащий триглицерид растительного масла.

Эффект изменения физико-механических свойств достигается в результате образования ВПС.

Пример: from O. Figovsky et.al., Polymer Sci. D, 2013

Отверждаемая система:

- diglycidyl ether of bisphenol A
- amine curing agent: trimethylhexamethylene diamine
- carbonated (60%) epoxidized soybean oil (CESBO)



Предел прочности при сдвиге адгезионно связанных металлических образцов возрастает по мере увеличения содержания CESBO, то есть образования H-NIPU

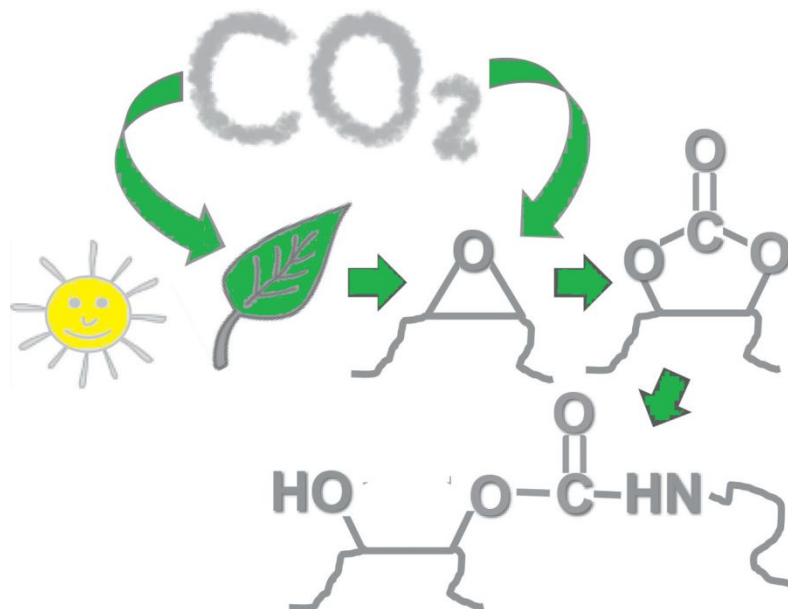
# Народ не дремлет...

## Обзорные статьи последних лет как свидетельство актуальности работ в области неизоцианатных полиуретанов

- A.Cornille et.al. [**France**, Institute Charles Gerhardt, Montpellier]  
A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes.  
*European Polymer Journal*. **2017**. V. 87. P. 535 – 552.
- G.Rokicki et.al. [**Poland**, University of Technology, Warsaw]  
Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, applications.  
*Polymer Adv. Technol.* **2015**. V. 26. P. 707 – 761.
- L.Maisonneuve et.al. [**France**, University Bordeaux].  
Isocyanate-free routes to polyurethanes and poly(hydroxyurethane)s  
*Chem. Rev.* **2015**. V. 115. P. 12407-12439.
- H.Blattmann et.al. [**Germany**, Institute for Macromol. Chemistry, Freiburg]. Isocyanate- and phosgene-free routes to polyfunctional cyclic carbonates and green polyurethanes by fixation of carbon dioxide. *Macromol. Rapid Comm.* **2014**. V. 35. P. 1238 – 1254.
- O.Figovsky et.al. [**Israel**, Polymate Ltd.]. Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. *PU Magazine*. **2013**. V. 10. P. 1 – 9. .
- B.Nohra et.al. [**France**, University of Toulouse]. From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. *Macromolecules*. **2013**. V. 46. P. 3771 – 3792. .
- J.Guan et. al. [**China**, Zhejiang University, Hangzhou]. Progress in study of non-isocyanate polyurethanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**. V. 50. P. 6517.

# Резюме

Полиуретаны без изоцианатов – перспективное направление зеленой химии полимеров. Реакции, лежащие в его основе, можно осуществлять в экологически безопасном режиме с использованием возобновляемого растительного сырья. В этой области еще многое нужно сделать, но уже сейчас есть основания надеяться, что в обозримом будущем мы станем свидетелями и участниками процесса постепенного вытеснения классических уретанов новыми, основанными на использовании ненефтяного сырья.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ