

УДК 547.1'127

Н. Я. КУЗЬМЕНКО, М. В. БУГРИМ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ УРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ
КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГО- И
ОЛИГОЭФИРОСПИРТОВ**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Описан синтез и свойства ряда модельных уретанов на основе карбофункциональных борсодержащих олиго- и олигоэфирспиртов. Выделенные уретаны отличаются длиной алифатического радикала от атома бора до уретановой группы и структурой карбофункционального радикала. Они представляют собой прозрачные, очень вязкие, застекловывающиеся при комнатной температуре продукты, растворимые в эфирах, кетонах, хлорированных и ароматических углеводородах, хорошо совмещающиеся с эпоксидными, сложноэфирными, уретановыми и другими олигомерами, поливинилхлоридом. Их структура подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК-спектроскопией.

Органические уретаны на основе индивидуальных диолов, триолов, полиолов и фенилизоцианата (ФИЦ), представляющие собой аморфные порошкообразные вещества, нашли применение в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции полиоксикалкенгликолей [1], полиуретановых термопластов [2], модельных систем для изучения процессов термоокислительной деструкции и для сравнительной оценки их устойчивости к термоокислительным процессам [3].

Введение в структуру диольной составляющей модельных уретанов органосилоксанового блока приводит к снижению температуры плавления таких соединений и переходу их в вязкие, застекловывающиеся при комнатных температурах продукты [4–6]. Аналогичными свойствами обладают и модельные уретаны на основе карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов и фенилизоцианата [7,8].

Причем, в обоих случаях, устойчивость элементноорганических модельных уретанов к термоокислительной деструкции намного выше их органических аналогов и существенно зависит как от природы и величины элементноорганооксанового блока, так и от структуры обрамляющих радикалов у атома кремния, титана, от структуры и длины алифатического карбофункционального радикала.

Сведения о борсодержащих модельных уретанах в периодической литературе отсутствуют, хотя

имеются указания на то, что присутствие в структуре полимерных материалов (например, полиэфиров) атома бора повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции [9].

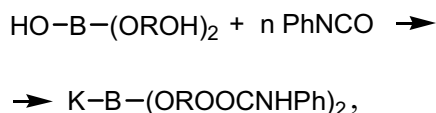
Предполагалось, что введение в структуру спиртовой компоненты атома бора, на внешней оболочке которого имеется всего три электрона (не имеющего полного электронного октета и обладающего большим сродством к электродонорным реагентам или атомам) [9] с одновременным формированием одной из наиболее поляризованных $=B-O-$ связи, энергия диссоциации которой составляет 498,67 кДж/моль [9], должно сказаться как на физико-химических свойствах самих модельных уретанов, так и на их устойчивости к термоокислительной деструкции.

В соответствии с вышеизложенным представляло интерес синтезировать модельные уретаны на основе ранее выделенных карбофункциональных борсодержащих олигоспиртов (КБОС) [11] и карбофункциональных борсодержащих олигоэфирспиртов (КБОЭС) [12] и фенилизоцианата, изучить их свойства и оценить устойчивость к термоокислительной деструкции.

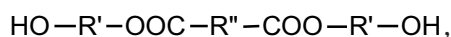
Такие данные позволяют расширить информацию о свойствах, ранее не исследованного класса борсодержащих карбофункциональных олигоспиртов и уретанов на их основе, оценить влияние ряда переменных факторов структуры таких соединений, в том числе и введение наиболее поля-

ризованной связи $=B-O-$, на устойчивость к термоокислительному воздействию.

В связи с этим, в данной работе описан синтез ряда модельных уретанов на основе КБОС и КБОЭС и фенилизоцианата, отличающихся природой алифатической диольной (для КБОС) и диольной и кислотной (для КБОЭС) составляющих в карбофункциональном радикале, количеством уретановых групп в молекуле. Реакцию изоцианатного присоединения осуществляли по общей схеме:



где: $K = -OH$ или $PhNHCOO-$; $n=2-3$; $-R-$ для (КБОС) — остаток ди-, три-, тетраэтиленгликоля, 1,4-бутиленгликоля; для (КБОЭС) — остаток олигоэфирдиола формулы:



где: $R'=R$; R'' — остаток алифатической насыщенной или ненасыщенной ряда C_2-C_8 или ароматической кислот (или их ангидридов).

Физико-химические константы выделенных уретанов приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1 в ряду модельных уретанов:

- в уретанах № 2; 6–11 присоединение фенилизоцианата осуществлено только по двум гидроксильным группам в карбофункциональном радикале;

- в соединении № 3 все гидроксильные группы замещены на уретановые, в том числе и гидроксильная группа у атома бора;

- в уретанах № 2 и 4, на основе соответствующих КБОС и фенилизоцианата — изменялась длина алифатического (количество оксиэтиленовых звеньев) диольного радикала в карбофункциональном радикале;

- в уретанах № 6 и 7 — природа диольной составляющей в карбофункциональном радикале;

- в уретанах № 7 и 8 — длина алифатического радикала (количество оксиэтиленовых звеньев) диольной составляющей в карбофункциональном радикале;

- в уретанах № 9, 7, 10 — длина алифатического радикала кислотной составляющей (остаток янтарной, адипиновой и себаценовой кислот) в карбофункциональном радикале;

- в уретанах № 7 и 11 природа кислотной составляющей (остаток адипиновой и фталевой кислот соответственно) в карбофункциональном радикале.

В качестве объекта сравнения по методике [10] синтезированы органические аналоги диуре-

танов:

- для ряда диуретанов на основе КБОС — диуретан на основе диэтиленгликоля и фенилизоцианата;

- для ряда диуретанов на основе КБОЭС — диуретан на основе ди(диэтиленгликоль)адипината и фенилизоцианата.

Синтез модельных уретанов 1, 2, 4–11 проводили в идентичных условиях при эквивалентном (на гидроксильные группы в карбофункциональном радикале) соотношении $-OH$ и $-NCO$ групп (в фенилизоцианате), в среде сухого бензола в атмосфере азота и при температуре $60 \pm 1^\circ C$ (исключая протекание побочных вторичных реакций), и концентрации на целевой продукт 50 мас. % до исчезновения свободных изоцианатных групп. По окончании реакции смесь фильтровали от возможных следов мочевины, дважды пересаждали из раствора бензола гексаном, сливали растворители и отгоняли их остатки при $80-85^\circ C$ и давлении 1–3 мм.рт.ст. до постоянной массы ($\sim 1,5-2$ ч).

Поскольку из предварительно поставленных опытов, было установлено, что фенилизоцианат вступает в реакцию уретанообразования с гидроксильной группой у атома бора только при температурах выше $90^\circ C$, то синтез модельного уретана № 3 осуществляли несколько по иной методике. После загрузки в реактор эквивалентной смеси КБОС и фенилизоцианата в атмосфере азота и среде абсолютного бензола, при концентрации 50 мас. % на конечный продукт; содержимое нагревали до $60 \pm 1^\circ C$ и выдерживали при перемешивании до выхода процентного содержания свободных $-NCO$ групп на постоянный, не меняющийся уровень (соответствующий образованию уретановых групп в карбофункциональных радикалах). Затем температуру реакционной смеси поднимали до $90 \pm 1^\circ C$ и выдерживали до полного исчезновения в смеси свободных $-NCO$ групп.

Дальнейшие операции по выделению целевого продукта аналогичны вышеописанным.

Все использованные в реакции уретанообразования индивидуальные диолы, олигоэфирдиолы, карбофункциональные борсодержащие олигоспирты и олигоэфирспирты перед синтезом высушивали от следов влаги азеотропной отгонкой их с толуолом. Методика получения исходных КБОС и КБОЭС и их характеристики приведены в работах [11,12].

В качестве моноизоцианата использовали фенилизоцианат (ФИЦ) с характеристиками: $T_{кип} = 70^\circ C / 30$ мм.рт.ст.; $n_D^{20} = 1,5362$; $d_4^{20} = 1095,2$ кг/м³; содержание свободных $-NCO$ групп, мас. %: найдено 35,22; вычислено 35,30.

ИК-спектры синтезированных уретанов снимали на спектрографе Perkin-Elmer SPECTRUM ВХ (имитация пленки на $AgCl$ -стекле), в диапазоне $\nu = 4000-400$ см⁻¹, с разрешающей способ-

Таблица 1

Физико-химические константы выделенных модельных борсодержащих уретанов на основе карбофункциональных борсодержащих олигоспиртов и фенилизотианата

общей формулы: $K - V \left(OROOCNHC_6H_5 \right)_2$,

где: R – остаток диола или олигоэфирдиола; K = –OH или R_2NHCOO –

| № п/п | Формула модельного борсодержашего уретана (МБУ) | Выход, % | $T_{пл.}, ^\circ C$ | ρ_D^{20} | Содержание бора, мас. % найдено рассчитано | Молекулярная масса найдено рассчитано | Содержание азота, мас. % (по Кьельдалю) найдено рассчитано |
|-------|---|----------|---------------------|---------------|--|---------------------------------------|--|
| 1 | $H_5C_6HNCOO - CH_2CH_2OCH_2CH_2 - OOCNHC_6H_5$ | 95,3 | 111 | – | – | $\frac{344,01}{344,20}$ | $\frac{4,07}{4,07}$ |
| 2 | $HO - V \left(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 98,0 | – | 1,5375 | $\frac{2,25}{2,27}$ | $\frac{480,44}{476,05}$ | $\frac{2,92}{2,94}$ |
| 3 | $C_6H_5NHCOO - V \left(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 97,9 | 50 | – | $\frac{1,81}{1,82}$ | $\frac{597,24}{595,13}$ | $\frac{2,34}{2,35}$ |
| 4 | $HO - V \left(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 9,8 | – | 1,5340 | $\frac{1,90}{1,92}$ | $\frac{568,95}{564,09}$ | $\frac{2,46}{2,48}$ |
| 5 | $H_5C_6HNCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5$ | 97,5 | – | 1,5380 | – | $\frac{559,95}{560,30}$ | $\frac{2,50}{2,50}$ |
| 6 | $HO - V \left(OCH_2CH_2CH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2CH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 97,6 | 46 | – | $\frac{1,27}{1,28}$ | $\frac{851,18}{844,25}$ | $\frac{1,65}{1,66}$ |
| 7 | $HO - V \left(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 97,1 | – | 1,5145 | $\frac{1,18}{1,19}$ | $\frac{916,10}{908,25}$ | $\frac{1,53}{1,54}$ |
| 8 | $HO - V \left(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 96,2 | – | 1,5040 | $\frac{0,99}{1,00}$ | $\frac{1091,92}{1084,33}$ | $\frac{1,28}{1,29}$ |
| 9 | $HO - V \left(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_2COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 95,8 | – | 1,5210 | $\frac{1,22}{1,23}$ | $\frac{886,07}{880,23}$ | $\frac{1,58}{1,59}$ |
| 10 | $HO - V \left(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_8COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 96,9 | – | 1,4991 | $\frac{1,11}{1,12}$ | $\frac{973,87}{964,29}$ | $\frac{1,44}{1,45}$ |
| 11 | $HO - V \left(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(C_6H_4)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5 \right)_2$ | 97,0 | 56 | – | $\frac{1,13}{1,14}$ | $\frac{956,64}{946,29}$ | $\frac{1,46}{1,48}$ |

ностью 4 см⁻¹. При расшифровке ИК-спектров пользовались данные, приведенные в [13–16].

Молекулярные массы уретанов определяли с помощью эбулиографа ЭП-68, согласно инструкции на прибор, в среде бензола. Содержание азота определяли по методу Кьельдаля [17].

Выделенные борсодержащие модельные уретаны представляют собой однородные, чрезвычайно вязкие, почти бесцветные, прозрачные, закристаллизовывающиеся при комнатной температуре продукты, хорошо растворимые в кетонах, эфирах, ароматических, галоидированных углеводородах, апротонных растворителях; не растворимые в неполярных растворителях типа петролейный эфир, пентан, гексан, гептан и т.п.

Они хорошо совмещаются с эпоксидными, сложноэфирными, уретановыми олигомерами, поливинилхлоридом и другими полярными смолами и каучуками.

Примеры ИК-спектров образцов модельных уретанов (уретаны № 1 – базовый на основе диэтиленгликоля и № 2–4 на основе КБОС; уретаны № 5 – базовый на основе ди(диэтиленгликоль)адипината и № 6–11 на основе КБО-ЭС) приведены на рис. 1 и 2 соответственно; спектральные характеристики полос поглощения уретанов с их расшифровкой – в табл. 2 и 3 соответственно.

Как видно из приведенных в таблицах харак-

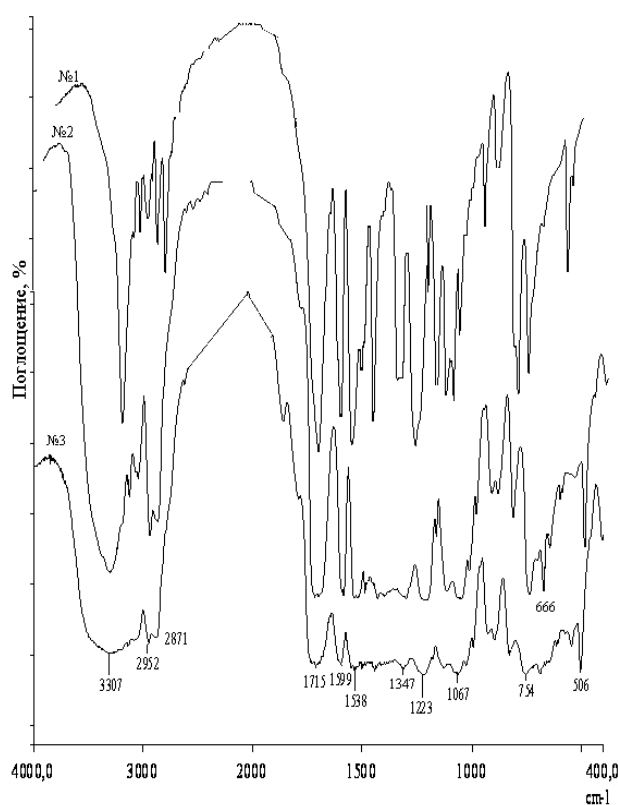


Рис. 1. ИК-спектры выделенных модельных уретанов: № 1 – базовый на основе диэтиленгликоля; № 2 – дизамещенный; № 3 – тризамещенный (табл. 1)

Таблица 2

Характеристики полос поглощения модельных борсодержащих уретанов на основе диэтиленгликоля (базовый вариант) и КБОС (табл. 1)

| Полосы поглощения | Базовый № 1 | уретан № 2 | уретан № 3 | уретан № 4 |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Валентные =N–H уретановой группы, 3500–3200 см ⁻¹ | 3307 оч.с. | 3306 оч.с. | 3307 оч.с. | 3305 оч.с. |
| Валентные связанные =N–H группы (цис), 3180–3140 см ⁻¹ | 3136 ср. | 3138 ср. | 3136 ср. | 3136 ср. |
| Валентные ароматического радикала, 3100–3070 см ⁻¹ | 3060 сл. | 3061 ср. | 3061 ср. | 3061 ср. |
| Валентные ассиметричные –CH ₂ –, 2940–2915 см ⁻¹ | 2970 оч.с. | 2952 оч.с. | 2952 оч.с. | 2949 оч.с. |
| Валентные симметричные –CH ₂ –, 2898–2857 см ⁻¹ | 2897 оч.с. | 2885 оч.с. | 2878 оч.с. | 2874 оч.с. |
| Карбонил в уретановой группе –CO–O–, 1750–1717 см ⁻¹ | 1708 оч.с. | 1714 оч.с. | 1715 оч.с. | 1731 оч.с. |
| Колебания ароматического кольца, 1610–1590 см ⁻¹ | 1601 оч.с. | 1600 оч.с. | 1599 оч.с. | 1599 оч.с. |
| Деформационные колебания =N–H группы, 1540–1515 см ⁻¹ | 1548 оч.с. | 1537 оч.с. | 1538 оч.с. | 1537 оч.с. |
| Деформационные –CH ₂ –, 1480–1440 см ⁻¹ | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. |
| =B–O–B=, 1380 см ⁻¹ | – | – | – | – |
| Валентные =B–O–, 1305–1350 см ⁻¹ | – | 1347 оч.с. | 1347 оч.с. | 1347 оч.с. |
| Деформационная C–O (карбонил), 1310–1250 см ⁻¹ | 1314 оч.с. | 1314 оч.с. | 1306 оч.с. | 1315 оч.с. |
| Валентные ассиметричные –C–O–C–, 1254–1233 см ⁻¹ | 1242 оч.с. | 1229 оч.с. | 1223 оч.с. | 1225 оч.с. |
| Валентные симметричные –C–O–C–, 1180 см ⁻¹ | 1181 оч.сл. | 1179 оч.сл. | 1179 оч.сл. | 1174 оч.сл. |
| Валентные –C–N=, 1150–1080 см ⁻¹ | 1138 оч.с. | 1129 оч.с. | 1129 оч.с. | 1174 оч.с. |
| Валентные –C–N=, 1120–1030 см ⁻¹ | 1094; 1058 оч.с. | 1068; 1030 оч.с. | 1067; 1026 оч.с. | 1070; 1026 оч.с. |
| Валентные ≡C–C≡, 995 см ⁻¹ | 997 сл. | 996 сл. | 993 сл. | 996 сл. |
| Неплоские деформационные колебания ≡C–H монозамещенного бензола, 770–730 или 710–690 см ⁻¹ | 767; 747; 697 с. | 756; 693 с. | 754 с. | 757; 693 с. |
| Деформационные HO–BO ₂ , 673–653 см ⁻¹ | – | 666 ср. | – | 669 ср. |
| Внеплоскостные деформационные колебания =N–H, 630–530 см ⁻¹ | 506 ср. | 507 ср. | 506 ср. | 508 ср. |

Характеристики полос поглощения модельных борсодержащих уретанов на основе ди(диэтиленгликоль)адипина-та (базовый вариант) и КБОЭС (табл. 1)

| Полосы поглощения | Базовый № 5 | уретан № 6 | уретан № 7 | уретан № 8 | уретан № 9 | уретан № 10 | уретан № 11 |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|-------------|
| Валентные $=N-H$ уретановой группы, $3500-3200\text{ см}^{-1}$ | 3329 оч.с. | 3342 оч.с. | 3338 оч.с. | 3332 оч.с. | 3339 оч.с. | 3333 оч.с. | 3341 оч.с. |
| Валентные связанные $=N-H$ группы (цис), $3180-3140\text{ см}^{-1}$ | 3136 ср. | 3137 ср. | 3137 ср. | 3136 ср. | 3137 ср. | 3137 ср. | 3137 ср. |
| Валентные ароматического радикала, $3100-3070\text{ см}^{-1}$ | 3059 ср. | 3057 ср. | 3060 ср. | 3060 ср. | 3061 ср. | 3061 ср. | 3066 ср. |
| Валентные ассиметричные $-CH_2-$, $2940-2915\text{ см}^{-1}$ | 2952 оч.с. | 2955 оч.с. | 2951 оч.с. | 2944 оч.с. | 2953 оч.с. | 2931 оч.с. | 2952 оч.с. |
| Валентные симметричные $-CH_2-$, $2898-2857\text{ см}^{-1}$ | 2875 оч.с. | 2875 оч.с. | 2870 оч.с. | 2875 оч.с. | 2879 оч.с. | 2858 оч.с. | 2878 оч.с. |
| Карбонил в уретановой группе $-CO-O-$, $1750-1717\text{ см}^{-1}$ | 1731 оч.с. | 1731 оч.с. | 1731 оч.с. | 1731 оч.с. | 1733 оч.с. | 1732 оч.с. | 1731 оч.с. |
| Колебания ароматического кольца, $1610-1590\text{ см}^{-1}$ | 1599 оч.с. | 1600 оч.с. | 1599 оч.с. | 1599 оч.с. | 1599 оч.с. | 1599 оч.с. | 1599 оч.с. |
| Деформационные колебания $=N-H$ группы, $1540-1515\text{ см}^{-1}$ | 1538 оч.с. | 1538 оч.с. | 1544 оч.с. | 1538 оч.с. | 1543 оч.с. | 1539 оч.с. | 1538 оч.с. |
| Деформационные $-CH_2-$, $1480-1440\text{ см}^{-1}$ | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. | 1445 оч.с. |
| $=B-O-B=$, 1380 см^{-1} | – | – | – | – | – | – | – |
| Валентные $=B-O-$, $1305-1350\text{ см}^{-1}$ | – | 1351 с. | 1347 с. | 1347 с. | 1347 с. | 1347 с. | 1347 с. |
| Деформационная $C=O$ (карбонил), $1310-1250\text{ см}^{-1}$ | 1314 с. | 1315 с. | 1315 с. | 1314 с. | 1315 с. | 1314 с. | 1287 с. |
| Валентные ассиметричные $-C-O-C-$, $1254-1233\text{ см}^{-1}$ | 1222 оч.с. | – | 1222 оч.с. | 1222 оч.с. | 1223 оч.с. | 1222 оч.с. | 1222 оч.с. |
| Валентные симметричные $-C-O-C-$, 1180 см^{-1} | 1179 сл. | – | 1174 сл. | 1174 сл. | 1166 ср. | 1174 сл. | 1179 сл. |
| Валентные $-C=N=$, $1150-1080\text{ см}^{-1}$ | 1133 оч.с. | 1141 оч.с. | 1132 оч.с. | 1132 оч.с. | 1133 оч.с. | 1130 оч.с. | 1126 оч.с. |
| Валентные $-C=N=$, $1120-1030\text{ см}^{-1}$ | 1070; 1031 оч.с. | 1064; 1026 оч.с. | 1069; 1031 оч.с. | 1069; 1031 оч.с. | 1069; 1031 оч.с. | 1069 оч.с. | 1071 оч.с. |
| Валентные $\equiv C-C\equiv$, 995 см^{-1} | 996 сл. | 997 сл. | 996 сл. | 996 сл. | 996 сл. | 996 сл. | 996 сл. |
| Неплоские деформационные колебания $\equiv C-H$ монозамещенного бензола, $770-730$ или $710-690\text{ см}^{-1}$ | 757; 694 с. | 756; 693 с. | 758; 694 с. | 758; 695 с. | 759; 695 с. | 756; 694 с. | 747; 694 с. |
| Деформационные $HO-BO_2$, $673-653\text{ см}^{-1}$ | – | 668 ср. | 672 ср. | 672 ср. | 671 ср. | 669 ср. | 665 ср. |
| Внеплоскостные деформационные колебания $=N-H$, $630-530\text{ см}^{-1}$ | 508 ср. | 507 ср. | 508 ср. | 508 ср. | 508 ср. | 508 ср. | 508 ср. |

теристик полос поглощения модельных уретанов № 1–4 (табл. 1) на основе КБОС с диэтилен- и триэтиленгликольным остатком в карбофункциональном радикале, наличие интенсивных полос поглощения в области $3306\pm 1\text{ см}^{-1}$, $1720\pm 12\text{ см}^{-1}$, $1548-1537\text{ см}^{-1}$, характерных для связей: $=N-H$ (валентных), $=C=O$ (карбонильных), $=N-H$ (деформационных), подтверждает структуру выделенных уретанов. Причем, смещение этих полос в длинноволновую область (например, для карбонила $=C=O$ с 1720 см^{-1} до 1731 см^{-1}) свидетельствует об увеличении межмолекулярных взаимодействий (в том числе и координационных) с введением атома бора в структуру исходного диола.

Отсутствие полос поглощения в области 2270 см^{-1} и $1690-1640\text{ см}^{-1}$, характерные для свободной $-NCO$ и мочевинных групп соответственно [18], также подтверждает строение выделенных модельных уретанов.

Кроме того, отсутствие в уретанах полосы поглощения в области 1380 см^{-1} , характерной для связи $=B-O-B=$, также косвенно подтверждает структуру, ранее синтезированных КБОС и использованных на данной стадии, в реакции уретанообразования.

Во всех модельных уретанах присутствуют полосы поглощения в области $3060\pm 10\text{ см}^{-1}$ и 1600 см^{-1} , характерные для колебаний сопряжен-

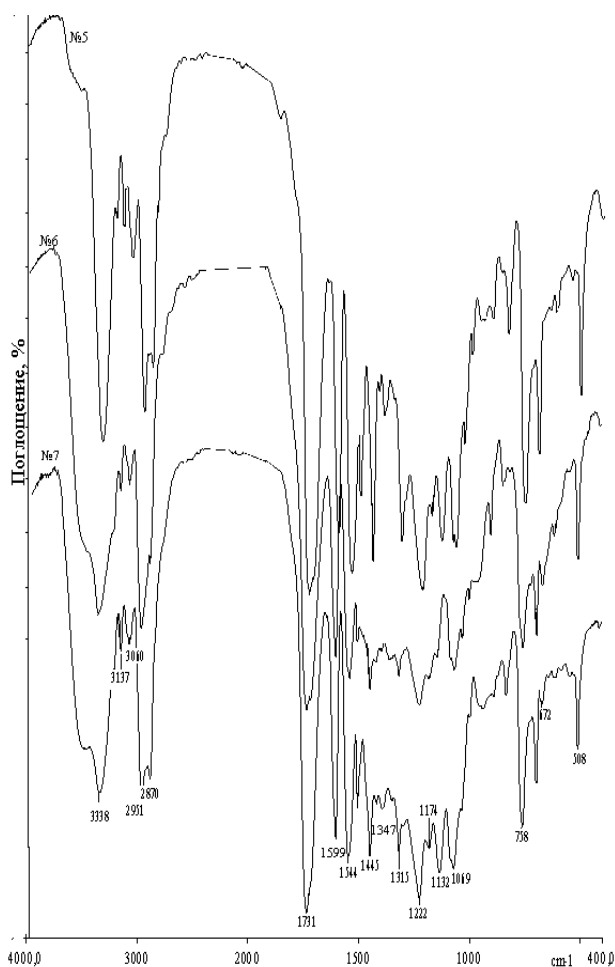


Рис. 2. ИК-спектры выделенных модельных уретанов: № 5 – базовый на основе ди(диэтиленгликоль)адипината; № 6; № 7 (табл. 1)

ных связей ароматического радикала при уретановой группе.

В ИК-спектрах уретанов № 2–4 (кроме базового уретана № 1 на основе диэтиленгликоля), присутствуют полосы поглощения в области $1304 \pm 8 \text{ см}^{-1}$, характерные для связи $=\text{B}-\text{O}-$. В то же время, в ИК-спектрах уретанов № 1 и 3 отсутствуют полосы поглощения в области 3446 см^{-1} и 666 см^{-1} , характерные для свободных и связанных $-\text{OH}$ групп у атома бора соответственно.

Остальные спектральные характеристики соответствуют характеристикам исходных диолов и КБОС, что подтверждает структуру выделенных модельных уретанов, а сдвиг некоторых из них в длинноволновую область свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий с введением атома бора в их структуру.

Что касается ИК-спектральных характеристик, приведенных в табл. 3, и касающихся подтверждения структуры уретанов № 5–11 (на основе олигоэфирдиола и КБОЭС), то они полностью подтверждают структуру выделенных модельных уретанов.

В ИК-спектрах этих соединений также присутствуют интенсивные полосы поглощения в области $3342 \pm 4 \text{ см}^{-1}$, $1732 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, $1540 \pm 3 \text{ см}^{-1}$, характерные для связей $=\text{N}-\text{H}$ (валентных), $=\text{C}=\text{O}$ (карбонильных), $=\text{N}-\text{H}$ (деформационных) уретановой группировки соответственно. А еще в большей степени сдвиг полос поглощения в длинноволновую область, свидетельствует о еще большем возрастании взаимодействий физического характера (в том числе и координационных) с введением в структуру диольной компоненты синтезированных уретанов, наряду с атомом бора, и сложнотэфирных групп.

В ИК-спектрах уретанов № 6–11 присутствует широкая полоса поглощения в области 3446 см^{-1} и пик в области 666 см^{-1} , характерные для связанной и свободной $-\text{OH}$ групп у атома бора.

Наличие в ИК-спектрах уретанов этих основных полос поглощения подтверждает структуру выделенных уретанов. Остальные ИК-спектральные характеристики уретанов № 5–11 полностью совпадают с ИК-спектрами исходных КБОЭС.

Экспериментальная часть

Синтез модельного борсодержащего уретана № 2 (табл. 1)

В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, прямым холодильником, термометром, трубкой для подвода азота, загружают 2,38 г (0,02 моль) фенилизотианата и 2,38 г абсолютного бензола. Реактор продувают инертным газом (азотом) и при непрерывном перемешивании добавляют раствор 2,42 г (0,01 моль) карбофункционального борсодержащего олигоспирта № 1 (табл. 1) в 2,42 г абсолютного бензола. Концентрация реакционной смеси составляла 50 мас.% на конечный продукт. Реакцию проводят при непрерывном перемешивании, при температуре 60°C (для предотвращения протекания побочных реакций) на протяжении 4 ч. Через каждые 0,5 ч реакционную смесь анализируют на содержание остаточных свободных $-\text{NCO}$ групп, и если их количество прекращало, изменяется в течение 60 мин, смесь охлаждают до 20°C . Далее в реактор добавляют при перемешивании 50 г гексана, и сливают смесь гексана с бензолом, остаток вновь растворяют в абсолютном бензоле и высаждают при перемешивании в гексан. На последней стадии сливают смесь гексана с бензолом, а остаток вакуумируют от летучих при 110°C и давлении 5–10 мм.рт.ст. до достижения постоянной массы (~2 ч). Полученный олигомерный продукт, вязкий при 20°C , по своим характеристикам соответствует модельному борсодержащему уретану № 2 (табл. 1).

Остальные модельные борсодержащие уретаны (за исключением уретана № 3) были синтезированы по аналогичной методике.

Таким образом, в результате выполненной работы:

— впервые синтезированы и описаны модельные уретаны на основе карбофункциональных борсодержащих олигоспиртов и олигоэфироспиртов;

— изучены физические и химические (растворимость в растворителях) свойства, ИК-спектральные характеристики; определены молекулярные массы и элементный состав, подтверждающие их структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окунев П.А., Тараканов О.Г. Механизм термоокислительной деструкции полиоксипропиленгликолей // Высокомолекул. соед. Сер. А 10. — 1968. — № 1. — С.173-182.

2. Тараканов О.Г., Кондратьева Л.Н., Невский Л.В. Влияние некоторых функциональных групп на термоокислительную деструкцию полиоксипропиленгликолей // Пласт. массы. — 1970. — № 6. — С.36-37.

3. Синтез уретанов с силариленовым звеном в структуре и исследование их термической деструкции / В.П. Кузнецова, Н.Я. Кузьменко, Л.Л. Червяцова, А.А. Качан // Высокомолекул. соед. Сер. А 15. — 1973. — № 6. — С.1323-1329.

4. Бугрим В.В., Кузьменко Н.Я. Синтез кремнийорганических уретанов // Вопр. химии и хим. технологии. — 1983. — Вып. 72. — С.45-50.

5. Кузьменко Н.Я., Бугрим В.В. Синтез и исследование термоокислительной деструкции кремнийорганических уретанов // Высокомолекул. соед. Сер. А 27. — 1985. — № 5. — С.931-937.

6. Кузьменко Н.Я., Бугрим В.В. Влияние величины фенилсилоксанового блока на термостойкость уретанов // Вопр. химии и хим. технологии. — 1988. — Вып. 86. — С.78-83.

7. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства уретанов на основе титансодержащих

олигоспиртов // Вопр. химии и хим. технологии. — 2006. — № 6. — С.114-117.

8. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Термоокислительная деструкция титансодержащих модельных уретанов // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 5. — С.102-110.

9. Коршаков В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. — М.: Наука, 1975. — 256 с.

10. Танака Такэхидэ, Танака Рюити, Рёке Хидэясу. Полимеризационный метод получения полиуретанов, содержащих атомы кремния в основной цепи // J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec. — 1968. — Vol.71. — № 12. — С.2072-2076.

11. Кузьменко М.Я., Бугрим М.В. Синтез и свойства карбофункциональных борсодержащих олигоспиртов, полученных этерификацией борной кислоты диолами при мольном соотношении 1:(2-3) // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 5. — С.26-33.

12. Кузьменко М.Я., Бугрим М.В. Синтез и свойства карбофункциональных борсодержащих олигоэфироспиртов // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 6. — С.49-56.

13. Джерард В. Химия органических соединений бора: Пер. с англ. — М.: Химия, 1966. — 320 с.

14. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. — К.: Наук. думка, 1988. — 159 с.

15. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высш. шк., 1971. — 264 с.

16. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. — К.: Наук. думка, 1987. — 188 с.

17. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений / Ред. Крешков А.П., Борк В.А., Бондаревская Е.А., Мышляева Л.В., Сявцилло С.В., Шемятенкова В.Т.. — М.: Госхимиздат, 1962. — 544 с.

18. Копустов Л.И., Жарков В.В. Спектральный анализ эластичных полиуретанов // Пласт. массы. — 1972. — № 9. — С.66-67.

Поступила в редакцию 2.02.2012