

УДК 678.686.7.429.737.02

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Мухаметова А.М. – аспирант

E-mail: aminysia@rambler.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Глицидиловые производные 5,5-диметилгидантоина: синтез, получение полимеров и перспективы применения

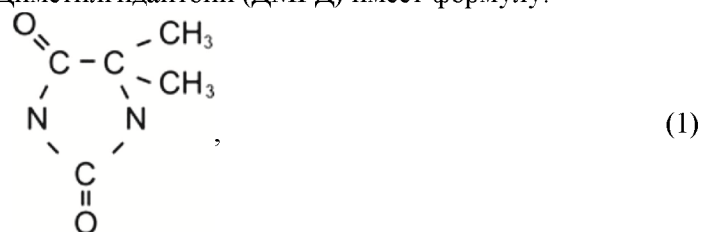
Аннотация

Рассмотрены соединения с азотсодержащими циклами – 5,5-диметилгидантоины в качестве мономеров для получения олигомеров и эпоксидных полимеров на их основе при отверждении аминными и ангидридными отвердителями. Приведены характеристики полученных олигомеров: молекулярная масса, содержание функциональных групп (эпоксидных и органического хлора), а также свойства отвержденных продуктов: эпоксиаминных и эпоксиангидридных полимеров, содержащих гидантоиновые циклы в структуре. Отмечена принципиальная особенность гидантоиновых эпоксиолигомеров и композиций – растворимость в воде, которая снижается с уменьшением концентрации гидантоиновых циклов в олигомерной цепи.

Ключевые слова: мономер, олигомер, эпоксидный полимер, диметилгидантоин, свойства эпоксидных олигомеров и полимеров.

Введение

Известно, что азотсодержащие гетероциклы являются одним из важных классов для получения мономеров, используемых при синтезе высокомолекулярных соединений, в том числе эпоксидных смол и полимеров на их основе. Среди соединений этого класса следует отметить, как наиболее известные (в практическом плане) диглицидиловые эфиры 5,5-диметилгидантоина. Диметилгидантоин (ДМГД) имеет формулу:



и характеризуется $T_{\text{пл}}=175$ °С, кристаллизуется из спирта и воды, растворяется в воде, этиловом спирте, ацетоне, уксусной кислоте, этилацетате.

Это вещество впервые описано Бухерером и получено при взаимодействии ацетонциангидрина с карбонатом аммония. В настоящее время известно ещё несколько методов синтеза гидантоина: нагреванием аминокислот с мочевиной, взаимодействием эфира глицина с цианатом калия (гидантоиновый синтез), электрохимическим восстановлением карбоновой кислоты и др. Промышленное значение имеет непрерывный способ получения ДМГД реакцией циангидринов с аммиаком или углекислым газом [1], также известен метод его получения реакцией моноизоцианатов с ненасыщенными диаминами [2].

Характеризуя значение производных класса ДМГД, следует отметить их широкое применение в фармакологии в качестве лечебных препаратов, в сельском хозяйстве – как фунгициды и гербициды. Наиболее широкое применение нашли галодированные гидантоины – 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоин (дихлорантин) и его бромированный аналог – дибромантин, благодаря своей ярко выраженной бактерицидности. Они среднетоксичны, спорицидны (превосходят хлорамин в 10 раз) [3-4].

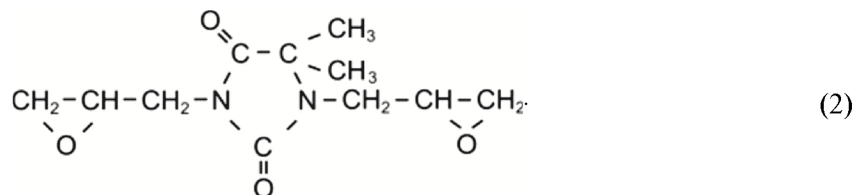
Весьма ценным качеством для применения в технике оказалось свойство галогидгидантоинов препятствовать образованию накипи, образующейся в трубопроводах, водяных теплообменниках [5], а также выполнять роль окислителей в окислительных составах [6].

Весьма перспективно применение гидантоина и его производных при изготовлении адгезионных композиций, а также в качестве сырья для получения высокомолекулярных соединений. Например, синтезированы термо- и коррозионностойкие полимеры с гидантоиновыми кольцами и уретановыми связями [7], эластичные полигидантоинимиды [8] и полиэфиргидантоины [9] и др.

В этой связи весьма интересным и перспективным, на наш взгляд, является вопрос исследования возможностей применения ДМГД, его производных и полимерных связующих в составе композиций для полимерных защитных покрытий, что и будет рассмотрено в данной статье.

Экспериментальная часть

Диглицидиловый эфир 5,5-диметилгидантоина имеет формулу:



Является бесцветным кристаллическим веществом с $T_{\text{пл}}=73-74$ °С.

Его получали при взаимодействии (1) с эпихлоргидрином, аналогично описанному в работе D. Porreta [10].

Синтез вели при десятикратном избытке эпихлоргидрина с добавлением смеси толуола с этилацетатом в присутствии катализаторов (третичных аминов, четвертичных аммониевых оснований или их солей), с последующим дегидрохлорированием в присутствии дегидрогалогенизирующих средств (NaOH, KOH и др.). Полученные диглицидиловые продукты очищали от образующейся соли (NaCl или KCl и др.), осушали и промывали от остатков эпихлоргидрина. В результате получали соответствующие эпоксиолигомерные жидкости (ЭО-1) с содержанием эпоксидных групп 33,5-34,5 %, содержанием органического хлора 1,58 %, ММ 250-280. Глицидиловые олигомеры ДМГД растворимы в воде.

На основе (2) конденсацией его с (1) или дифенилолпропаном (ДФП) синтезировали эпоксиолигомеры (ЭО-2, ЭО-3 и ЭО-4) с ММ от 450 до 900 (табл. 1), которые отверждали ангидридными и аминными отвердителями.

Отверждение олигомеров на основе ДГЭД проводили в присутствии ангидридного отвердителя изо-МТГФА (изо-метилтетрагидрофталиевого ангидрида) и ускорителя отверждения УП-606/2 (трис-диметиламинометилфенола) при соотношении (100:65-80:0,6-0,8 масс.ч) при 80°С/4ч+150 °С /1ч, а также аминными отвердителями: ДЭТА (диэтилтриамин) при 22±2°С/5сут. (режим 1 – без подвода тепла) и 22±2 °С/5сут.+ 100 °С/2ч (режим 2 – с подводом тепла) и УП-583Д (диэтилтриаминаметилфенол) при 22±2 °С/10ч+60 °С/5ч.

Прочностные характеристики (прочность) полимеров определяли по стандартным методикам: предел прочности (σ_p) и относительное удлинение (ϵ_p) при разрыве по ГОСТ 11262-80, при сжатии по ГОСТ 4651-82, при изгибе по ГОСТ 4648-71. Кроме того определяли: удельную ударную вязкость по ГОСТ 19109-84, теплостойкость по Мартенсу и водопоглощение по ГОСТ 4650-80.

Обсуждение результатов

Известно, что гидантоиновые эпоксидные смолы можно отверждать большинством известных отвердителей для эпоксидных смол [11]. В отвержденном состоянии они обладают повышенной водостойкостью, термостойкостью, высокой прочностью и др., что и обуславливает интерес исследователей к их изучению, в том числе к применению в качестве защитных покрытий.

С момента синтеза ДМГД Бухерером и последующей разработки способа получения на его основе диглицидилового эфира [10], фирмой «Ciba Giegy» организован промышленный выпуск эпоксигидантоиновых смол под маркой Aracast (Швейцария).

Нами для сравнительной оценки свойств эпоксидных смол на основе ДМГД получены эпоксиолигомеры (табл. 1): продукт конденсации ДМГД с эпихлоргидрином (ЭО-1) и продукты конденсации ЭО-1 с ДМГД и ДФП: ЭО-1 (ММ 250-280, содержание эпоксидных групп – 32,5 %), продукт конденсации ДМГД с ЭО-1: ЭО-2 (ММ 450-500, содержание эпоксидных групп – 19,1 %), продукт конденсации ЭО-1 с ДФП-дифенилолпропаном (1:1): ЭО-3 (ММ 600-650, содержание эпоксидных групп – 12,3 %) и продукт конденсации ЭО-1 с ДФП (1:2) (ММ 850-900, содержание эпоксидных групп – 11,5 %). Полученные олигомеры представляют собой слабоокрашенные жидкости различной степени вязкости (от низковязких до высоковязких), от светло-желтого до светло-коричневого цвета и молекулярной массы – от 240-260 до 800-900. Гидантоинсодержащие эпоксиолигомеры до ММ 450-500 растворимы в воде, а при частичной замене в структуре ДМГД на ДФП (ЭО-1+ДФП=1:1) растворимость в воде снижается (ЭО-3), а при увеличении содержания ДФП (1:2) олигомеры утрачивают способность растворяться в воде.

Таблица 1

Характеристика эпоксиолигомеров на основе ДМГД

Обозначение ЭО	Состояние	Молекулярная масса	Растворимость в воде (Р)	Содержание эпоксидных групп, %	Содержание органического хлора, %	Состав ЭО
Aracast ЭО-ХВ-2793	Низковязк. жидкость	240-260	Р	34,5	0,8	ДМГД+ЭХГ
ЭО-1	Низковязк. жидкость	250-280	Р	33,9	1,2	ДМГД+ЭХГ
ЭО-2	Вязк. жидкость	450-500	хор. Р	19,1	0,8	ЭО-1+ДМГД (1:1)
ЭО-3	Вязк. жидкость	600-650	мало Р	12,3	0,58	ЭО-1+ДФП (1:1)
ЭО-4	Высоковязк. жидкость	850-900	не Р	11,5	0,52	ЭО-1+ДФП (1:2)

Сравнение синтезированных нами на основе гидантоина олигомеров ЭО-1 с олигомерами аналогами ХВ-2793 («Ciba Giegy») показало их идентичность по ММ и содержанию функциональных групп: эпоксидных и хлоргидринных. Этот вывод подтверждают и характеристики полимеров ЭП-ХВ и ЭП-1АН (табл. 2), полученных при отверждении соответствующих олигомеров изо-МТГФА.

Далее был получен ряд олигомеров на основе ЭО-1 с ММ от 450 до 900 и содержанием эпоксидных групп от 19,1 до 11,5 % путем конденсации данного олигомера с мономерами: ДМГД и ДФП. При сравнении продуктов отверждения ЭО-1 отвердителем ДЭТА по режимам 1 и 2 видно существенное отличие полимеров в теплостойкости, когезионной прочности, водостойкости, аналогично данным, характеризующим эпоксиаминные полимеры на основе эпоксидиановых олигомеров [12-13]. Причины отличий в характеристиках полимеров ЭП-1АМ-1 и ЭП-1АМ-2 наглядно рассмотрены нами ранее на примере адамантансодержащих эпоксиаминных полимеров [14-16].

При отверждении олигомеров ЭО-2, ЭО-3 и ЭО-4 отвердителями ангидридного отверждения – изо-МТГФА и аминного – УП-583Д получены эпоксидные полимеры с высоким уровнем свойств, которые в достаточной мере откликаются на изменение состава ЭО (введение ДМГД и ДФП).

Таблица 2

Характеристика показателей свойств гидантоинсодержащих эпоксидных полимеров

Обозначение эпоксиполимеров	Состав эпоксидных полимеров	Показатели свойств эпоксиполимеров							Водопоглощение	
		Теплостойкость по Маргену (T_m), °C	Прочность при растяжении (σ_p), МПа	Относительное удлинение при растяжении (ε_p), %	Прочность при изгибе ($\sigma_{изг}$), МПа	Прочность при сжатии ($\sigma_{ск}$), МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	10 сут. при 22±2°C	30 мин. при 100°C	
ЭП-ХВ	ЭО-ХВ+ изо-МТГФА	120-130	60-80	0,5-1,5	95-110	200-220	8-12	0,1-0,2	0,1-0,2	
ЭП-1АН	ЭО-1+ изо-МТГФА	120-125	65-70	0,8-1,2	90-100	190-210	10-15	0,1-0,2	0,1-0,2	
ЭП-1АМ-1	ЭО-1+ ДЭТА*	50-55	20-28	0,5-0,8	45-58	130-150	5-6	0,8-1,2	0,85-1,15	
ЭП-1АМ-2	ЭО-1+ ДЭТА**	105-110	70-78	1,0-1,7	117-125	210-230	12-18	0,3-0,4	0,32-0,45	
ЭП-2АН	ЭО-2+ изо-МТГФА	110-115	65-75	0,8-1,5	90-105	185-200	10-12	0,1-0,2	0,1-0,2	
ЭП-2АМ	ЭО-2+ УП-583Д	105-110	50-55	0,5-0,7	75-85	155-170	8-10	0,2-0,3	0,2-0,3	
ЭП-3АН	ЭО-3+ изо-МТГФА	110-120	70-85	0,5-1,0	100-115	195-225	10-15	0,1-0,2	0,1-0,2	
ЭП-3АМ	ЭО-3+ УП-583Д	105-115	60-65	0,5-1,0	80-95	165-190	8-12	0,2-0,3	0,2-0,3	
ЭП-4АН	ЭО-4+ изо-МТГФА	115-125	75-80	0,5-1,0	95-100	190-200	10-15	0,1-0,2	0,1-0,2	
ЭП-4АМ	ЭО-4+ УП-583Д	110-115	60-65	0,5-1,0	85-90	170-175	8-10	0,15-0,2	0,15-0,25	

* Режим 1 (без подвода тепла)

** Режим 2 (с подводом тепла)

Заключение

Таким образом, анализ работ по получению и применению глицидных производных ДМГД, а также полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод об оправданном интересе исследователей к данному направлению. Это можно объяснить, с одной стороны, специфичностью строения (небольшой размер молекулы, высокая полярность структуры), что обуславливает ряд преимуществ по сравнению с эпоксидиановыми смолами, с другой стороны, значительной (для эпоксисоединений) способностью растворяться в воде. Растворимость рассмотренных композиций в воде определяет эффективность протекания процессов при защите бетонных поверхностей.

Важным фактором, обуславливающим интерес к соединениям этого ряда, является наличие в гетероядре атомов азота. Их роль в гетероциклических эпоксидных соединениях пока не определена полностью, но накоплен достаточно обширный практический материал, подтверждающий его влияние на увеличение сил когезии полимерных молекул.

Список библиографических ссылок

1. DB Patent № 1695646, Wollner J., Pascoe P.F., Arendsen H. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 5,5-Dialkylhydantoinen, Deutsche Texaco AG, 1980. – P. 2.
2. United States Patent № 4281140, Zecher W., Merten R. Process for the preparation of hydantoins, Bayer Aktiengesellschaft, 1981. – 6 p.
3. Soties A. Mod. Sanit, 1953, № 1. – P. 61.

4. Cohes C. Milk and Food Technology, 1951, № 2. – P. 134.
5. United States Patent № 3264138, Messelt C.I., De-scaling process, 1966. – 3 p.
6. United States Patent № 2921911, Aepli O.T, Simkin J., Oxidizing compositions, 1960. – 5 p.
7. Япон. пат. № 55-17228, СА, № 18, 1972. – 5 с.
8. Япон. пат. № 55-17762, РЖХим, 1981. – 9 с.
9. Япон. пат. № 48-12388, 1973. – С. 3.
10. Porret D. Macromol. Chem., 1967. – С. 73-83.
11. Строганов В.Ф., Белая Э.С. Эпоксидные смолы на основе 5,5-диметилгидантоина // Обзор инф. сер. «Эпоксидные смолы и материалы на их основе». – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 16 с.
12. Зайцев Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200 с.
13. Строганов В.Ф. Проблемы адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических субстратов // Известия КГАСУ, 2012, № 1 (19). – С. 118-127.
14. Stroganov V.F. Epoxy-Amine Polymers Obtained upon Curing with Adamantane Diamines // Polymer Science. Ser.D, 2014, Vol.7, № 2. – С. 73-76.
15. Stroganov V.F. Kinetics of Curing of Epoxy Oligomers with Adamantane Diamines. Polymer Science. Ser. D., 2014, Vol. 7, № 2. – С. 77-80.
16. Строганов В.Ф., Строганов И.В. Эпоксидные полимеры на основе адамантана. Панорама современной химии. Успехи химии адамантана. – М.: Химия, 2007. – С. 169-193.

Stroganov V.F. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Moukhametova A.M. – post-graduate student

E-mail: aminysia@rambler.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Glycidyl derivatives of 5,5-dimethylhydantoin: synthesis, preparation of polymers and application prospects

Resume

It is acknowledged heterocycles influence on the properties of heat resistance, water absorption of macromolecular compounds. It was established that the set up polymers by amine and an anhydride curing (with heat) are set with high performance, that promising for use in various fields of technology.

Another aspect contributing to our attention based on epoxy resins dimethylhydantoin is their feature to dissolve in water, which is very unusual for epoxy compounds. This speciality was especially interesting to consider by the modification of the properties of concrete surfaces using compositions based on hydantoin resins for construction of concrete floors. The use of these compositions has increased the friability index of floors more than 3 times and more than 2 times compared with the known analogues – isocyanate polymers (without prior impregnation of the polymer). Attention is drawn to the fact of reducing the solubility with decreasing concentration in the structure of dimethylhydantoin oligomers: when replacing it with diphenylolpropane.

To the greatest extent, in our opinion, considered oligomers and polymers are of interest for the modification of concrete surfaces and concrete due to the capacity to dissolve in water, its polarity and cohesive strength.

Keywords: monomer, oligomer, epoxy resin, dimethylhydantoin, properties of epoxy oligomers and polymers.

Reference list

1. DB Patent № 1695646, Wollner J., Pascoe P.F., Arendsen H. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 5,5-Dialkylhydantoinen, Deutsche Texaco AG, 1980. – P. 2.
2. United States Patent № 4281140, Zecher W., Merten R. Process for the preparation of hydantoins, Bayer Aktiengesellschaft, 1981. – 6 p.

3. Soties A. *Mod. Sanit*, 1953, № 1. – P. 61.
4. Cohes C. *Milk and Food Technology*, 1951, № 2. – P. 134.
5. United States Patent № 3264138, Messelt C.I., De-scaling process, 1966. – 3 p.
6. United States Patent № 2921911, Aepli O.T, Simkin J., Oxidizing compositions, 1960. – 5 p.
7. Япон. пат. № 55-17228, СА, № 18, 1972. – 5 p.
8. Япон. пат. № 55-17762, РЖХИМ, 1981. – 9 p.
9. Япон. пат. № 48-12388, 1973. – P. 3.
10. Porret D. *Macromol. Chem.*, 1967. – P. 73-83.
11. Stroganov V.F., Belaya E.S. Epoxy resins based on 5,5-dimethylhydantoin // Inf. review. ser. «Epoxy resins and materials on their basis». – М.: НИИТЕХИМ, 1982. – 16 p.
12. Zaycev U.S., Pakter M.K., Kucher R.V. Epoxy oligomers and adhesive compositions. – Kiev: Naukova dumka, 1990. – 200 p.
13. Stroganov V.F. Problems of adhesion when bonding high energy substrates. *News of the KSUAE*, 2012, № 1 (19). – P. 118-127.
14. Stroganov V.F. Epoxy-Amine Polymers Obtained upon Curing with Adamantane Diamines // *Polymer Science. Ser. D*, 2014, Vol. 7, № 2. – P. 73-76.
15. Stroganov V.F. Kinetics of Curing of Epoxy Oligomers with Adamantane Diamines. *Polymer Science. Ser. D.*, 2014, Vol. 7, № 2. – P. 77-80.
16. Stroganov V.F., Stroganov I.V. Epoxy resins based on adamantane. *Panorama of modern chemistry. Successes of adamantane chemistry.* – М.: Himiya, 2007. – P. 169-193.