

**МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНОГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНСТКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи
УДК 547.562.1

ТИЛЛАБАЕВ ШЕРЗОД ТОЖИМАХАММАДОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИЭФИРПОЛИОЛОВ ЗАДАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ**

На соискание академической степени магистра специальности
5А320405 - «Химическая технология высокомолекулярных соединений»

ДИССЕРТАЦИЯ

Научный руководитель,
д.х.н., профессор

Магруппов Ф.А.

Работа рассмотрена и представлена к
защите на заседании кафедры ТВМСП
Протокол №__ «_____» 2013г.

Зав. каф. к.т.н. доц.

Тешабаева Э.У.

Заведующий отдела магистратуры
ТХТИ, к.т.н. доцент

Мухаммедов К.Г.

ТАШКЕНТ – 2013

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Полэфирполиолы.....	6
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Объекты исследования	27
2.2. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей	31
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	
3.1 Исследование условий алкоголита вторичного полиэтилентерофталата и молекулярную массу ароматических полиэфирполиолов.....	37
3.2. Синтез и исследование алифатических гидроксилсодержащих полиэфирполиолов.....	41
ВЫВОДЫ	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	56
ПРИЛОЖЕНИЯ	62

ВВЕДЕНИЕ

В докладе Президента Республики Узбекистан И.А. Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном, основным итогам 2012 года и приоритетам социально-экономического развития на 2013 год были заявлены результаты последней оценочной миссии Международного валютного фонда, в частности отмечается, что «Узбекистан добился динамичного роста и хорошо справился с глобальным финансовым кризисом. За последние пять лет темпы роста в Узбекистане составили 8,5 процента, что выше среднего показателя роста по Центральной Азии [1].

Мировое производство и потребление полимерных материалов возрастают с каждым годом, находя новые сферы применения и вытесняя традиционные материалы. Удобство и безопасность, низкая цена и высокая эстетика являются определяющими условиями ускоренного роста использования пластических масс.

Такая высокая популярность пластмасс объясняется их легкостью, экономичностью и набором ценнейших эксплуатационных свойств. Пластики являются серьезными конкурентами металлу, стеклу, керамике. Например, при изготовлении стеклянных бутылей требуется на 21 % больше энергии, чем на пластмассовые [2].

Среди многочисленных полимеров особое место занимают гидроксилсодержащие полиэфиры на основе которых разработаны различные пенополиуретаны, лакокрасочные покрытия и композиционные полимерные материалы. Свойства этих полимеров во многом определяются молекулярной массой и функциональностью гидроксилсодержащих полиэфирполиолов. По этому изучение закономерностей образования гидроксилсодержащих

полиэфирполиолов с заданной молекулярной массой и функциональностью имеет большое теоретическое и практическое значение.

Актуальность темы. На сегодняшний день создание полимерных композиционных материалов с заранее заданными свойствами является перспективным направлением. Одним из способов создания таких полимерных композиций является синтезирование гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с заданной молекулярной массой на основании которых возможно разрабатывать различные композиционные полимерные материалы с улучшенными физико–механическими показателями.

Поэтому синтез гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с заданной молекулярной массой путем подбора дикарбоновых кислот и дигликолей, а также изменением их молярных соотношений имеет большое практическое и теоритическое значение.

Цель работы: Синтез гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с заданной молекулярной массой:

1. Исследование влияния температуры, продолжительности, катализатора на скорость поликонденсации дикарбоновых кислот с дигликолями.
2. Исследование вышеуказанных факторов на функциональность и молекулярную массу гидроксилсодержащих полиэфирполиолов.

Научная новизна работы. Синтезированы ряд гидроксилсодержащие полиэфирполиолы с заране заданной молекулярной массой и функциональностью, что позволяет в широких пределах варировать структуру и свойства различных композиционных полимерных материалов на их основе.

Практическая значимость работы. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности синтеза гидроксилсодержащих олигомеров с заранее заданной молекулярной массой и функциональностью. Это в свою очередь позволяет в широких пределах варировать структуру и

свойства эластичных и жестких пенаполиуретанов, полимерных покрытий и наполненных пластических масс. получаемых на их основе.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на научно – технической конференции магистрантов, аспирантов, преподавателей и научных работников ТашХТИ г. Ташкент 2011-2013 у.г.

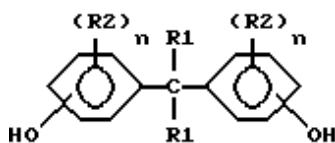
Публикация. По материалам диссертации опубликованы три научные статьи.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, приложения и составляет 62 страниц машинописного текста, включая 13 рисунка, 3 таблиц, список использованной литературы содержит 84 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Полэфирполиолы

Имеется множества патентов посвященных получению различных полиэфирполиолов и композиций на их основе. В частности работа [3] относится к полиэфирполиолу, к способу его получения, к полиэфирполиоловой смеси, содержащей этот полиол, и к жесткому пенополиуретану который может применяться в качестве изоляционного материала для холодильников, морозильников в промышленных установках, в строительной промышленности. Полиэфирполиол по изобретению имеет ароматичность 2-35%, среднюю полиольную функциональность (F_n) 2,0-4,5 и гидроксильное число 390-650 мг КОН/г. Получают его взаимодействием алкиленоксида со смесью многоатомных спиртов формулы



(1.1.1)

где R_1 - H, $C_1 - C_3$ - алкил, $R_2 - C_1 - C_3$ - алкил, $n = 0 - 3$, и по крайней мере одного алифатического или алициклического многоатомного спирта с функциональностью по крайней мере 2. Полиэфирполиольная смесь содержит указанный полиэфирполиол и алифатический или алициклический полиэфирполиол или смесь полиолов и имеет функциональность по крайней мере 2,5. Жесткий пенополиуретан получают вспениванием полиэфирполиола или полиэфирполиольной смеси, описанных выше, с ароматическим полиизоцианатом, причем в качестве пенообразователя используют воду и/или циклопентан. Изобретение позволяет получать жесткие пенополиуретаны, характеризующиеся стойкостью к воздействию высоких температур и высокими механическими свойствами.[4]

В работе [5] исследован способ получения полиэфирполиола, полиэфирполиоловой смеси содержащей этот полиол, и жесткого пенополиуретана, полученному путем вспенивания композиции, содержащей указанный полиэфирполиол или полиоловую смесь.

Жесткие пенополиуретаны известны в различных областях техники и имеют множество применений, в частности в качестве изоляционного материала. Примеры таких применений включают изоляцию холодильников и морозильников, изоляцию труб и резервуаров в промышленных установках и применение в качестве изоляционного материала в строительной промышленности.

Известно, что каждое конкретное применение предъявляет к используемому жесткому пенополиуретану свои требования.

Работа [6] посвящен созданию жесткого пенополиуретана, пригодного для применения в качестве изоляционного материала для труб, используемых для централизованного снабжения горячей водой. Вспененный материал для изоляции таких труб должен обладать достаточной текучестью, чтобы обеспечить однородность по всему заполняемому объему, причем следует, например, иметь в виду, что подлежащие изоляции трубы обычно имеют длину более чем три метра. Так как транспортируемая по системам централизованного отопления вода обычно имеет температуру до 130°C с максимумами до 140°C в зимнее время, то композиционный материал для изоляции труб должен быть способен противостоять таким температурам в течении длительного времени без ухудшения его свойств, происходящего в результате действия сил термического напряжения. Особенно это требование относится к изоляционным слоям, наиболее близким к горячей стальной трубе [7].

При этом установлено, что важны минимальная адгезия к внутренней стороне наружной трубы (например, из обработанного в коронном разряде

полиэтилена высокой плотности) и наружной стороне внутренней трубы (обычно стальной), а также оптимальная механическая прочность и стойкость к высоким температурам изоляционного материала. Системы централизованного отопления в Восточной Европе работают при еще более высоких температурах, чем в Западной Европе, что требует наличия композиционных материалов для труб, могущих противостоять температурам выше 140°C в течение длительных периодов времени. Это предъявляет еще более строгие требования на жесткие пенополиуретаны, используемые в качестве изоляционного материала труб для транспортировки горячей воды [8].

Основным фактором, определяющим конечные свойства жесткого пенополиуретана, является природа исходных материалов, из которых его получают. В этом отношении очень важны тип и состав изоцианатного и полиолового компонентов. Об этом сказано также во многих известных публикациях [9].

В работе [10] было обнаружено, что, используя определенный полиол, можно получить жесткие полиуретаны, обладающие превосходными механическими и термическими свойствами, что делает их весьма подходящим изоляционным материалом, в частности для труб, используемых в системах централизованного отопления.

В описании к патенту [11], изучили способ получения модифицированного уретаном полиизоцианата, который получают химическим взаимодействием органического полиизоцианата (подходящим является ароматический полиизоцианат) с органическим полигидроксильным соединением, содержащим алкоксилированный бисфенол, имеющий гидроксильное число от 112 до 389, необязательно в смеси с другими, алифатическими, полигидроксильными соединениями, такими, как различные гликоли и их алкоксиаддукты и или алкоксиаддукты трехатомных спиртов,

подобных глицерину и триметилпропану. Реакцию между полиизоцианатом и полигидроксильными соединениями осуществляют так, что отношение эквивалентов NCO к OH имеет значение от 4 до 50, предпочтительно от 4 до 20. Полученный модифицированный уретаном полиизоцианат назван как "полуфорполимер" и описан как очень полезный полиизоцианатный реагент в производстве жестких, полужестких и эластичных пенополиуретанов.

В японской публикации [12] описано, что жесткие пенополиуретаны получают взаимодействием полиизоцианата и полиола в таких количествах, что отношение эквивалентов NCO к OH имеет значение от 100 до 180. Используемый полиол содержит смесь алкоксилированного бисфенола А и алкоксилированных ароматических диаминосоединений, представленных в качестве примера 2,6-толилендиамином. Кроме того, полиол может содержать одно или несколько алкоксилированных ароматических соединений с несколькими атомами водорода, таких, как гидрохинон. Полученные вспененные материалы имеют, как указано, повышенные теплостойкость и ударную прочность. [13]

Однако в описании к патенту указано, что жесткие пенополиуретаны, раскрытые в указанной японской публикации [14], имеют недостаточную механическую прочность, например, в отношении ударной вязкости.

Полиоловая композиция, использованная в работе [15], как указано, приводят к получению жестких пенополиуретанов, имеющие как превосходную теплостойкость, так и превосходные механические свойства, в частности ударную вязкость. Описанная полиоловая композиция содержит 20-50% (по массе) алкоксилированного гидрохинона, имеющего гидроксильное число от 50 до 480. Остальную часть (до 100% по массе) полиоловой композиции составляют второй полиол, имеющий гидроксильное число по крайней мере 400 и состоящий из одного или нескольких алкоксилированных многоатомных

спиртов с по крайней мере тремя функциональными группами, и/или одно или несколько алкоксилированных полиаминосоединений, необязательно в смеси с третьим полиолом, который является алкоксилированным моно- или диалкиленгликолем. Среди подходящих полиизоцианатов указаны хорошо известные соединения типа толуилендиизоцианата и дифенилметандиизоцианата (ТДИ и МДИ соответственно).

Согласно данным работы [16] жесткие пенополиуретаны являются удовлетворительными во многих отношениях, есть еще место для усовершенствования. В частности, для применения в предварительно изолируемых трубах для систем централизованного отопления, где к изоляционным слоям полиуретана предъявляются жесткие требования в отношении стойкости к высоким температурам и механических свойств, возможна дополнительная оптимизация свойств используемых жестких пенополиуретанов.

В работе [17] проведены исследования по созданию жестки пенополиуретанов с улучшенными свойствами. Более конкретно, изобретение имеет целью создать жесткие пенополиуретаны, имеющие высокую стойкость к высоким температурам и превосходные механические свойства, что делает их очень полезными в качестве изоляционного материала для стальных труб, используемых для транспортировки горячей воды в системах централизованного отопления.

Указанные и другие цели достигаются путем использования в качестве части полиолового компонента специфической полиэфирполиоловой смеси, которая при вспенивании после взаимодействия с подходящим полиизоцианатным компонентом дает жесткий пенополиуретан с требуемыми свойствами.[18].

Изобретение [19] относится полиэфирполиолам, имеющим ароматичность (степень ароматичности) в пределах от 2 до 35%, среднюю номинальную функциональность (Fn) в пределах от 2,0 до 4,5 и гидроксильное число в пределах от 390 до 650 мг KOH/г, причем ароматические углеродные атомы содержатся в структурных фрагментах общей формулы



где обе группы R_1 независимо представляют водород или C_1-C_3 алкильную группу; обе группы R_2 независимо представляют $C_1 - C_3$ алкильную группу и n представляет целое число от 0 до 3.

Термин "ароматичность" относится к массовому процентному содержанию ароматических углеродных атомов, т. е. атомов углерода, содержащихся в ароматической кольцевой структуре, в соединении или композиции относительно общей массы соединения или композиции [20]. При необходимости определения ароматичности композиции, содержащей полиизоцианат, воду и полиол, в общую массу композиции вводят поправку на массу диоксида углерода, образовавшегося при взаимодействии изоцианата с водой. Таким образом, в этом случае массу диоксида углерода, образовавшегося в результате взаимодействия изоцианата с водой, вычитают из суммы масс всех отдельных компонентов и в результате получают общую массу композиции. Все ароматические углеродные атомы в полиоле по настоящему изобретению находятся в структурных фрагментах, определенных выше.

В результате изучения ароматичность полиэфирполиола находится в пределах от 2 до 35% и предпочтительно имеет величину в пределах от 5 до 35%, а более предпочтительно от 10 до 35%, хотя очень хорошие результаты были также достигнуты при использовании полиэфирполиолов, имеющих

ароматичность от 20 до 33%. Средняя номинальная функциональность F_n полиэфирполиола должна быть в пределах от 2,0 до 4,5, причем предпочтительными являются те полиэфирполиолы, которые имеют функциональность от 2,2 до 4,0. Гидроксильное число полиэфирполиола должно находиться в пределах от 390 до 650 мг КОН/г, хотя очень хорошие результаты были достигнуты при гидроксильных числах в пределах от 400 до 550 мг КОН/г. Ароматические атомы углерода, присутствующие в полиэфирполиоле [21], находятся в структурных фрагментах, имеющих указанную выше формулу. Эти структурные фрагменты происходят от ароматических многоатомных спиртов типа дифенилолалкана. В принципе может быть использован любой структурный фрагмент, подпадающий под определения, данные для R_1 , R_2 и т. п.

Однако предпочтительными фрагментами являются те, которые имеют самое большее одну метильную группу, присоединенную к ароматическому кольцу (т. е. n равно нулю или единице и R_2 представляет метильную группу), и обе группы R_1 независимо представляют водород, метил или этил.

Наиболее предпочтительными структурными фрагментами являются фрагменты приведенной выше формулы, где n равно нулю и обе группы R_1 представляют метил или обе группы R_1 являются водородом, как, например, фрагменты, происходящие от дифенилолпропана и дифенилолметана соответственно. 4,4'-Дифенилолпропан известен также как Бисфенол А, а 4,4'-дифенилолметан - как Бисфенол F. Из них наиболее предпочтительной является структура, подобная Бисфенолу А. вообще, полиэфирполиол может быть получен путем алкоксидирования (т. е. реакции с алкиленоксидом) подходящего многоатомного спиртового компонента.

Было обнаружено, что предлагаемый полиэфирполиол может быть получен при использовании в качестве многоатомного спиртового компонента

смеси определенных многоатомных спиртов, которую подвергают химическому взаимодействию с алкиленоксидом. Понятно, что при осуществлении взаимодействия смеси многоатомных спиртов с алкиленоксидом молекулярная структура полученного полиэфирполиолового продукта будет совершенно отличаться от полиэфирполиолового продукта, полученного сначала взаимодействием каждого отдельного многоатомного спирта с алкиленоксидом, а затем смешиванием полученных полиэфирполиолов. Этот последний процесс раскрыт, например, в вышеуказанных описаниях к патентам [22] как способ получения описанных в них продуктов.

Хорошо известно, получение полиэфирполиолов путем алкоксилирования многоатомного спирта, т. е. взаимодействием алкиленоксида с многоатомным спиртом [23].

В работе [24] взаимодействию с алкиленоксидом подвергают смесь многоатомных спиртов. Используемые в предлагаемом способе многоатомные спирты целесообразно вводить в реактор последовательно до алкоксилирования. Условия процесса такие же, как традиционно используемые, т. е. температура в диапазоне 80-150°C и давление до 10 бар (1,0 МПа) включительно. Катализатором для получения полиэфирполиолов может быть любой известный используемый катализатор в технике. Следовательно, могут быть использованы и кислотные, и основные катализаторы. Примеры кислотных катализаторов включают кислоты Льюиса, такие, как трифторид бора, хлорид олова или комбинации хлорида железа с тионилхлоридом.

По мнению авторов [25] предпочтительными являются основные катализаторы. Наиболее широко используемым основным катализатором является гидроксид калия. Целесообразно вводить катализатор в реактор после введения всех многоатомных спиртов, но до введения алкиленоксида. Количество используемого катализатора находится в обычно используемых

пределах, т. е. в пределах от 0,05 до 2% от массы конечного продукта. Алкиленоксидами, обычно используемыми и пригодными также и для настоящего изобретения, являются этиленоксид, пропиленоксид и бутиленоксид. Предпочтительным является использование этиленоксида, пропиленоксида или их смеси. После окончания реакции алкоксилирования целесообразно удалять катализатор путем нейтрализации подходящим нейтрализующим агентом, таким, как фосфорная кислота или динатрийдигидропирофосфат.

Ароматический многоатомный спирт, имеющий указанную выше формулу, в принципе может быть любым дифенилолалканом, подпадающим под определения, данные для R_1 , R_2 и n .

Однако предпочтительными соединениями являются те, которые имеют не более чем одну метильную группу, присоединенную к ароматическому кольцу (т. е. n равно нулю или единице при R_2 , представляющем метильную группу), причем обе группы R_1 независимо представляют водород, метил или этил. Наиболее предпочтительными соединениями являются те соединения приведенной выше формулы, в которых n равно нулю и обе группы R_1 представляют метил или обе группы R_1 представляют водород, как, например, Бисфенол А и Бисфенол F соответственно. Из этих наиболее предпочтительным является Бисфенол А.

Алифатическим или алициклическим многоатомным спиртом, используемым в качестве компонента (b), может быть любой такой спирт или смесь спиртов с $F_n \geq 2,0$ или более, целесообразно от 2 до 8. Примеры в этом случае включают диолы, такие, как диэтиленгликоль, моноэтиленгликоль и дипропиленгликоль, и полиолы, такие, как глицерин, триметилпропан, сахароза, сорбит, пентаэритрит и диглицерин. В особо предпочтительном варианте компонент (b) содержит алифатический многоатомный спирт с F_n в

пределах от 2 до 4, такой, как гликоль или глицерин, и алифатический многоатомный спирт с F_n в пределах от 5 до 8, такой, как сорбит и сахароза [26].

Используемый для этих целей полиэфирполиол должен удовлетворять указанным выше требованиям в отношении ароматичности и ароматических атомов углерода, F_n и гидроксильного числа [27]. Эти требования вместе с используемым алкиленоксидом и точными структурами как ароматического, так и алифатического многоатомного спирта (т. е. компонентов (а) и (б)) определяют точные количества, в которых используют компоненты (а) и (б).

Было обнаружено, что полиол или полиоловая смесь, содержащая такой полиол, когда этот полиол или полиоловая смесь имеет ароматичность в пределах от 2 до 10% и F_n в пределах от 2,5 до 5,0 эквивалентов на моль (экв/моль), дает превосходные результаты при получении жестких пенополиуретанов, очень полезных в качестве изоляционного материала для труб систем централизованного отопления [28].

В работе [29] использованы полиэфирполиоловые смеси, содержащие:

(1) полиэфирполиол, такой, как описан в работе [28], предпочтительно имеющий ароматичность в пределах от 10 до 35%, и

(2) алифатический или алициклический полиэфирполиол или смесь двух или более алифатических или алициклических полиэфирполиолов, который (полиол) или которая (смесь полиолов) имеет F_n по крайней мере 2,5, причем количества компонентов (1) и (2) таковы, что полиэфирполиоловая смесь имеет ароматичность в пределах от 2 до 10% и F_n в пределах от 2,5 до 5,0 экв/моль. Практически было установлено, что подходящими количествами компонентов (1) и (2) являются 10-50 массовых частей (м. ч.), предпочтительно 15-30 м. ч. компонента (1) и дополняющее до 100 м. ч. количество компонента (2). Компонентом (2) может быть любой алифатический или алициклический

полиэфирполиол или смесь двух или более этих полиолов с F_n 2,5 или более при условии, что он даст в результате полиоловую смесь, удовлетворяющую указанным требованиям в отношении F_n в ароматичности, при смешивании с вышеупомянутым полиэфирполиолом. Примеры включают алкоксиаддукты пентаэритрита, сахарозы и сорбита. Полиэфирполиолы или полиоловые смеси, пригодные для использования в качестве компонента (2), имеются также в продаже как коммерческие продукты. Примерами являются КАРАДОЛ GB 250-01, КАРАДОЛ GB 475-01, КАРАДОЛ GB 570-01 и КАРАДОЛ PP 520-03 (КАРАДОЛ - торговая марка).

В предпочтительном варианте вышеуказанная полиэфирполиоловая смесь имеет гидроксильное число в пределах от 390 до 650 мг КОН/г, а более предпочтительно 400-550 мг КОН/г. [30].

Авторы работы [31] разработали жесткие пенополиуретаны, имеющие общую ароматичность в пределах от 35 до 50%, предпочтительно от 40 до 45%, получаемого путем вспенивания композиции, содержащей (i) полиоловый реагент, состоящий, из полиэфирполиола, имеющего ароматичность в пределах от 2 до 10% и F_n в пределах от 2,5 до 4,5. Ароматический полиизоцианат берется в таком количестве, что изоцианатный индекс находится в пределах от 100 до 150, предпочтительно от 105 до 140, причем полиоловый реагент обеспечивает от 1 до 10% общей ароматичности жесткого пенополиуретана.

Как известно [32], изоцианатный индекс определяют как эквивалентное отношение изоцианатных групп к активным атомам водорода, таким, как те, что присутствуют в полиоловом реагенте и в воде. В соответствии с настоящим изобретением этот изоцианатный индекс должен находиться в пределах от 100 до 150, предпочтительно от 105 до 140. Ароматический полиизоцианат может быть любым ароматическим ди-, три-, тетра- и более высоким изоцианатом известным в данной области техники, как

изоцианат, подходящий для применения в производстве жестких пенополиуретанов.

Могут быть использованы также смеси двух или более ароматических полиизоцианатов [33]. Примеры подходящих ароматических полиизоцианатов включают 2,4-толуолдиизоцианат, 2,6-толуолдиизоцианат, смеси 2,4- и 2,6-толуолдиизоцианатов, 1,5-нафтендиизоцианата, 2,4-метоксифенилдиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), 4,4'-дифенилендиизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-дифенилендиизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-дифенилендиизоцианат и 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат, 4,4'4''-трифенилметантриизоцианат, 2,4,6-толуолтриизоцианат, 4,4'-диметил-2,2', 5,5'-дифенилметантетраизоцианат, полиметилениполифенилен-полиизоцианат и смеси двух или более из них. Но предпочтительным полиизоцианатом является полимерный МДИ-смесь полиизоцианатов с МДИ в качестве основного компонента. Примерами имеющихся в продаже марок полимерного МДИ являются КАРАДАТ 30, ДЕСМОДУР 44V20 и СУПРАСЕК VM90HF (КАРАДАТ, ДЕСМОДУР и СУПРАСЕК-торговые марки) [34].

Кроме полиэфирполиолового реагента и полиизоцианата в производстве жесткого пенополиуретана используют по крайней мере один порообразователь и катализатор. В принципе может быть использован любой способ получения жестких пенополиуретанов. Для изоляционных работ наиболее удобно получать жесткий пенопласт на месте производства работ [35].

Подходящие катализаторы описаны в [36] и включают третичные амины, соли карбоновых кислот и металлоорганические катализаторы. Примерами подходящих третичных аминов являются триэтилендиамин, N-метилморфолин, N-этилморфолин, диэтилэтаноламин, N-кокоморфолин, 1-метил-4-диметиламиноэтилпиперазин, 3-метоксипропилдиметиламин, N, N, N'-триметилизопропилпропилендиамин, 3-диэтиламинопропилдиэтиламин,

диметилбензиламин и диметилциклогексиламин. Примером соли карбоновой кислоты, полезной в качестве катализатора, является ацетат натрия. Подходящие металлоорганические катализаторы включают октоат олова (2), олеат олова (2), ацетат олова (2), лауреат олова (2), октоат свинца, нафтенат свинца, нафтенат никеля, нафтенат кобальта и дибутилоловодихлорид.

Другие примеры металлоорганических соединений, полезных в качестве катализатора в производстве полиуретанов, описаны в патенте [37]. Разумеется, могут быть использованы также смеси двух или более из вышеуказанных катализаторов.

Авторы [38], получения жесткого пенополиуретана в качестве катализатора использовали диметилциклогексиламин. Количество катализатора обычно находится в пределах от 0,01 до 5,0 м. ч. , более предпочтительно в пределах от 0,2 до 2,0 м. ч. , на 100 м. ч. полиэфирполиолового реагента. Подходящие порообразователи, используемые для получения жесткого пенополиуретана включают воду, галогенированные углеводороды, алифатические алканы и алициклические алканы. Вследствие эффекта истощения озонового слоя, оказываемого полностью хлорированными фторалканами (H_2CFCl), использование этого типа порообразователя не является предпочтительным, хотя в объеме настоящего изобретения их использовать можно.

Галогенированные алканы, в которых по крайней мере один атом водорода не замещен атомом галогена (так называемые HCF_2Cl), имеют более низкую возможность истощения озонового слоя, и потому являются предпочтительными галогенированными углеводородами, используемыми в физически вспениваемых пенах. Очень подходящим порообразователем типа HCF_2Cl является 1-хлор-1,1-дифторэтан. Хорошо известно также использование воды в качестве (химического) порообразователя. Вода взаимодействует с

изоцианатными группами в соответствии с хорошо известной реакцией между NCO и H₂O, в результате которой высвобождается диоксид углерода, который вызывает вспенивание [39].

И наконец, в качестве альтернативных порообразователей для H₂CFCI были выявлены алифатические и алициклические алканы. Примерами таких алканов являются н-пентан и н-гексан (алифатические) и циклопентан и циклогексан (алициклические). Понятно, что вышеуказанные порообразователи могут быть использованы в отдельности или в смесях двух или более из них. Из указанных порообразователей пригодными в качестве порообразователей для целей настоящего изобретения являются, как было обнаружено, вода и циклопентан [40].

Порообразователи используют в обычно принятых количествах, т. е. в пределах от 0,1 до 5 м. ч. на 100 м. ч. полиолового реагента в случае воды и в пределах от примерно 0,1 до 20 м. ч. на 100 м. ч. полиолового реагента в случае галогенированных углеводородов, алифатических алканов и алициклических алканов.

Кроме катализатора и порообразователя могут быть также использованы другие вспомогательные вещества, известные в данной области техники, такие, как антипирены, стабилизаторы пены (поверхностно-активные вещества) и порозаполнители. Например, в качестве стабилизаторов пены чаще всего используют хорошо известные кремнийорганические поверхностно-активные вещества. В продаже имеются самые разнообразные кремнийорганические поверхностно-активные вещества. Жесткие пенополиуретаны часто подвергают отверждению путем нагревания пены до некоторой температуры (обычно в пределах от 100 до 160°C) в течение определенного периода времени. Время отверждения обычно находится в пределах от 30 минут до 48 часов, хотя может быть использовано также любое время вне указанных пределов.

Термообработанные пенополиуретаны также используются для изоляции фасонных изделий [41].

Авторы [42] исследовали сложные полиэфирполиолы полученные этерификацией полиспиртов с функциональностью ≥ 2 (дитриметилпропан, депентаэритрит, диметилпропионовая кислота и т.п. и продукты их оксиалкилирования) акриловыми кислотами в присутствии серной кислоты, ингибитора и растворителя для отгона воды азеотропом. Полиэфирполиолы используют как сшивающие агенты при получении суперабсорберов для гигиенич. изделий, упаковочных материалов, полимерных дисперсий, полиакрилатов, лаков, добавок к цементу и т. п.

Синтезированы жидкие полиэфирполиолы (ПЭФО) на основе адипиновой кислоты, фталевого ангидрида, этиленгликоля, пропандиола – 1,2 триоксиметилпропана и исследованы их свойства методами вискозиметрии, ДСК и ТГА. Определяли зависимость температуры стеклования от содержания о – ароматич. циклов в полимерных цепях. Показано, что термич. разложение ПЭФО идёт в две стадии: при $258,36 - 369,48^{\circ}$ и $412,85 - 427,18^{\circ}$. Ароматич. ПЭФО термостабильны при $\leq 240^{\circ}$. Алифатич. ПЭФО стабильны при $300 - 480^{\circ}$. [43].

В которых работах ученые исследовали способ получения сложных полиэфирполиолов путем взаимодействия отходов, содержащих ди- и поликарбоновые кислоты, их эфиры или ангидриды, с многоатомными спиртами, отличается тем, что в качестве многоатомных спиртов используют полигликоли кубовые остатки ректификации этилен гликоля и диэтиленгликоля, образующихся в процессе гидратации окиси этилена. В качестве отходов, содержащих эфиры ди- и поликарбоновых кислот, используют кубовый остаток дистилляции диметилтерефталата; содержащих ангидриды ди- и поликарбоновых кислот, используют отходы производства

фталевого ангидрида; содержащих эфиры дикарбоновых кислот, используют отходы полиэтилентерефталата; содержащих дикарбоновые кислоты, используют отходы производства адипиновой кислоты; содержащих ди- и поликарбоновые кислоты, их эфиры или ангидриды, используют смеси двух и более отходов. Взаимодействие проводят в присутствии полифункциональных гидроксилсодержащих разветвителей цепи. Для получения жестких пенопластов взаимодействием сложных полиэфирполиолов с полиизоцианатами в присутствии добавок, используют полученные сложные полиэфирполиолы, смеси двух и более сложных полиэфирполиолов и их смеси с простыми полиэфирполиолами. [44].

Изучены [45] условия получения полиэфирполиолов различной молекулярной массой, поликонденсацией янтарной кислоты и полиэтиленгликоля. Затем их модифицируют акрилатами для придания способности к фотосшивке. Получаемые полиэфирполиолакрилаты (ПЭА) охарактеризованы по содержанию геля, равновесному набуханию в воде, плотности сшивки, температуре стеклования, прочности при растяжении и разрыве и устойчивости к деструкции. Отверждением ПЭА в тонком слое под действием УФ-лучей в области длинных волн получают не липкие пленки. При увеличении молекулярного веса полиэтиленгликоля получают пленки, по свойствам подобные прозрачным контактными линзам. Добавление при изготовлении пленок винилпирролидона в качестве реакц. разбавителя увеличивает их прочностные свойства.

Полиэфирполиолы, имеющие высокую степень чистоты и низкую концентрацию остатков КТ, получают реакцией полиприсоединения алкеноксида к соединениям, содержащим активные атомы водорода. Реакция катализируется двойным цианидом металла и может проводиться в присутствии сепиолита. Возможно использовать сепиолит для обработки

конечного продукта. Сепиолит удаляется из полиэфирполиолов фильтрованием[46].

Предлагается двухстадийный способ получения сложного полиэфирполиолов с функционализацией 1,95-3.25 взаимодействием поликарбоновой кислоты C_4-C_{12} и органич. полиола, при этом на второй стадии реакции вводят при низкой температуре циклич. сложный эфир. Получаемые полиэфирполиолы используют для получения полиуретанов.[47]

Описан простой и экологически чистый способ синтеза полиэфирполиолов (ПЭФП) содержащих звенья углеводов, из дикарбоновых кислот и полиолов редуцированных сахаров в присутствии липазы как КТ. В этом способе синтеза отсутствуют стадии защиты концевых групп реагентов и последующего удаления защитных групп. ПЭФП, полученный из смеси (50:50) адипиновой кислоты и сорбита, имеет $M_n=10880$ и $M_w=17030$ и растворяется в воде. Нерастворимый в воде ПЭФП получен из смеси (50:35:15) адипиновой кислоты, 1,8-октандиола и сорбита, и его молекулярный вес (M_w) составляет 117000. Синтезированы также ПЭФП с использованием глицерина вместо сорбита. Полученные ПЭФ являются термостойкими (температура разложения $>390^\circ$) и имеют низкие температуры стеклования ($\sim 60^\circ$) и степень кристалличности 32-52% [48].

Серия полиэфирполиолов получена поликонденсацией адипиновой кислоты с полиалкиленгликолями или адипиновой кислоты смесью полиалкиленгликоля и этиленгликоля двухстадий способом при разном соотношении $COOH$ - и OH -групп. Термостабильность полученных полиэфирполиолов и полиуретанов на основе исследована методами ТГА и ДСК. Отмечена более высокая термостабильность продуктов на основе адипиновой кислоты и политетраметиленгликоля.[49]

Реакцией меламина с избытком пропиленкарбоната получены полиэфирполиолы, содержащие 1,3,5-триэзиновые циклы. Определены оптим. условия синтеза. Найдено, что реакция протекает с образованием очень небольшого колич. побочных продуктов реакции (1,2-пропандиола и продуктов его взаимодействия с пропиленкарбонатом). Синтезированы ППУ на основе полученных полиэфирполиолов [50].

Сложные полиэфиры линейного строения с молекулярной массой 500-3000, синтезируемые на основе адипиновой кислоты, 1,4-бутандиола (БД) или его смесей с другими гликолями, используют для получения термопластичных полиуретанов (ТПУ) и синтетической кожи [51,52]

Цветность полиэфиров определяется количеством полисопряженных двойных связей в макромолекуле полимера, образующихся за счет кротоновой конденсации альдегидов, вносимых с примесями в БД и продуктами термоокислительной деструкции олигомера [54]. Наличие макромолекул с конъюгированными двойными связями и свободными карбонильными группами повышает интенсивность окрашивания полимера под действием кислот или солей [55]. Кроме того, такие связи, обладающие свойствами льюисовского основания, катализируют образование разветвленных структур при получении полиуретанов, что подтверждается высокой степенью превращения NCO-групп при синтезе предполимеров [53] и ограниченной растворимостью ТПУ на основе окрашенных полиэфиров в органических растворителях.

С целью стабилизации цветности сложных полиэфиров и свойств ТПУ на их основе исследовали влияние низкокипящих примесей в БД на процесс окрашивания полиэфира и определяли их предельно допустимое содержание.

В качестве объектов исследования использовали БД с различным содержанием основного вещества и полиэтиленбутиленгликольадипинаты

(ПЭБГА) с молекулярной массой 2000, полученные методом поликонденсации в расплаве при 140-200 °С в токе азота в присутствии катализатора – титантетрабутилата [56]. Для синтеза полиэфиров применяли БД (ТУ 64-5-105-86), этиленгликоль (ГОСТ 19710-83) и адипиновую кислоту (ГОСТ 10558-80).

Содержание гидроксильных групп в полученном полиэфире определяли по ГОСТ 25261-82, к.ч.- по ГОСТ 25210 -82, динамическую вязкость при 75 °С – по ОСТ 6-05-422-76, количество карбонильных групп и цветность БД и полиэфира – по известным методикам [53]. Содержание примесей в БД оценивали методом газожидкостной хроматографии на приборе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором и стеклянными колонками размером 200 x 3 мм, заполненными 12 % полиэтиленгликоля – 1500 на хроматоне N-супер, в следующем режиме: температура колонок – 160 °С, температура испарителя – 240 °С, расход газа-носителя (аргона) – 30 см³/мин. Предельное определяемое содержание большинства компонентов в БД составляло 0,001%, БД – 0,01%. Для идентификации примесей сопоставляли время удерживания индивидуальных соединений с временем удерживания хроматографических пиков примесей в БД.

1,4-Бутандиол (БД) является исходным сырьем для синтеза ряда сложных полиэфиров, на основе которых получают полиуретановые термопласты, клеи, покрытия, пенопласты с хорошими техническими характеристиками [57-58]. Воспроизводимость физико-механических свойств полиуретанов определяется качеством полиэфиров, которые не должны содержать концевых групп, отличных от гидроксильных, и веществ, способных катализировать протекание вторичных реакций при образовании полиуретанов.

Влияние качества БД на свойства сложных полиэфиров не изучено, поэтому мы провели исследование в этом направлении на примере синтезе полибутиленгликольадипината (ПБГА).

Синтез полиэфира проводили при молярном соотношении БД:АК = 1,2:1 в вакууме (5 мм рт.ст.) при 160-200 °С. О скорости реакции судили по изменению кислотного числа (КЧ). Реакция поликонденсации считалась законченной при достижении $KЧ \leq 1,5$ мг КОН / г и заданного молекулярного веса.

Газохроматографическим анализом было установлено, что в конденсате (на атмосферной стадии синтеза) содержатся многие легколетучие примеси из БД, среди которых могут быть альдегидсодержащие. Возможно, в конденсат уходят альдегиды с температурой кипения ниже 200 °С. Не исключено наличие в БД альдегидов с температурой кипения выше 200 °С, которые могут отгоняться из реакционной среды только на вакуумной стадии поликонденсации.

Краткое рассмотрение различных способов синтеза полиэфиров показывает, что на сегодняшний день существуют разнообразные способы их синтеза. Это замена, гидроксилсодержащего или карбоксилсодержащего компонента в рецептуре синтеза, совместное или последовательное использование различных гидроксил- или карбоксилсодержащих компонентов, проведение процесса поликонденсации при различных условиях. Во всех этих случаях удастся синтезировать полиэфирполиолы с заранее заданными свойствами.

Однако этот же анализ показывает, что полиэферы с относительно низкой молекулярной массой возможно синтезировать только при нарушении эквимольности исходных продуктов. Причем в зависимости от заданных характеристик полиэфиров необходимо в избытке брать тот или иной компонент. Поэтому в данной магистерской диссертации, согласно заданной теме, нами были проведены исследования по определению условий синтеза

гидроксилсодержащих полиэфирполиолов на основе ряда алифатических дикарбоновых кислот и дигликолей.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Физико-химические константы и характеристики исходных веществ

Диэтиленгликоль (ДЭГ) $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ По ГОСТ 10136-77, диэтиленгликоль должен соответствовать следующим данным: молекулярная масса -106,2, плотность - 1,118, коэффициент преломления - 1,4475, температура плавления, °С - 6,5, температура кипения, °С-244,8; 133(14мм рт.ст).

Бесцветная вязкая жидкость без запаха жгуче сладкого вкуса. Гигроскопичен смешивается с водой, ацетоном и этиленгликолом. Растворим в эфире, не растворим в бензине, хлороформе и четыреххлористом углероде. Очистке вакуум перегонкой. [59]

Адипиновая кислота $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$. молекулярный вес -146,14, температура плавления, °С - 152-153, температура кипения, °С -265 (100 мм.рт. ст.).

Белый кристаллический порошок. Сублимируется. При 15° С в 100 г воды растворяется 1,42 г в 100 г эфира — 0,6 г. Хорошо растворяется в спирте.

Адипиновую кислоту очищают перекристаллизацией из воды. Полученные кристаллы сушат при 80° С. [60]

Себациновая кислота $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$ молекулярный вес 202,8, температура плавления, °С 133, температура кипения, °С 295 (100 мм.рт. ст.), 232(10 мм.рт. ст.).

Плохо растворяться в воде, растворяться в этиловый спирта, эф. Соли и эфиры С. к. наз. себацинатами. Получаться сухая дистилляция касторового масла со щелочью, электрохим. конденсация (из монометиладипината). применение стабилизатор алкидных смол; модификатор

полиалкиленгликольмалеинатов; в производстве полиуретанов, полигексаметиленсебацинамида, пластификаторов и низкотемпературных смазок. [61]

Цинк ацетат $Zn(CH_3COO)_2$. Брутто-формула (система Хилла):

$C_4H_6O_4Zn$, Молекулярная масса - 183,46, Температура плавления °С - 236,

Плотность - 1,84 (20°С, г/см³).

Растворимость (в г/100 г или характеристика):

вода: 30 (20°С)

вода: 44,6 (100°С)

этанол: 2,8 (25°С)

этанол: 166 (79°С)

Применение: Закрепляющее вещество при крашении тканей; консервант древесины; в производстве глазури в фарфоровой промышленности; катализатор в органическом синтезе; компонент зубных цементов; противогрибковое средство в медицине. Дополнительная информация: Возгоняется в вакууме. [62]

Ацетон CH_3COCH_3 . Молекулярный вес- 58,08, Температура

плавления- 95,35 °С, Температура кипения -56,0 °С. n^{20}_D -1,3590, Плотность-

d^{20}_4 0-7908; Абсолютировали выдерживанием над NaOH в течение нескольких

часов, добавляя, периодически новую порцию, затем перегоняли над свежей

порцией P_2O_5 . Отобранную фракцию перегоняли трижды. [63].

Бензол C_6H_6 . Молекулярный вес- 78,12, Температура плавления- 5,53

°С, Температура кипения- 80,1 °С; Плотность- d^{20}_4 -0,879, n^{20}_D -1,5011;

практически не растворим в воде, смешивается с неполярными органическими

растворителями. Температура самовоспламенения- 534 °С. [64].

Диоксан $\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. Молекулярный вес- 88,10, Температура плавления - 45 °С, Температура кипения- 104,9°С, Плотность- d^{20}_4 -1,0009, n^{20}_D - 1,4254. Хорошо растворяется в воде и органических растворителях. [65].

Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Молекулярный вес-92,14, Температура плавления-95 °С, Температура кипения- 110,6 °С; Плотность- d^{20}_4 -0,8669, n^{20}_D -1,4996; Растворимость в воде -0,014 %, смешивается со спиртами, эфирами и углеводородами [66].

Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Молекулярный вес- 46,08. Абслютировали обезвоживая с помощью прокаленной окисью кальция (CaO), затем перегоняли, отобранную фракцию вновь перегоняли с температурой кипения -78,4 °С. $n^{20}_D=1,3616$ [67].

Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Молекулярный вес- 88,11, Температура плавления- 84 °С, Температурой кипения- 77,1 °С, d^{20}_4 - 0,9001, Плотность- n^{20}_D - 1,3724. Бесцветный. жидкость с приятным запахом, смешивается с этанолом, диэтиловым эфиром, бензолом, CHCl_3 ; р-римость (% по массе): в воде -12, воды в этилацетате -9,7. Этилацетат образует двойные азеотропные смеси с водой (т. кип. 70,4 °С, содержание воды 8,2% по массе), этанолом (71,8; 30,8), метанолом (62,25; 44,0), изопропанолом (75,3; 21,0), CCl_4 (74,7; 57), циклогексаном (72,8; 54,0) и тройную азеотропную смесь этилацетат: вода:этанол (т. кип. 70,3 °С, содержание соотв. 83,2, 7,8 и 9% по массе). Этилацетат обладает всеми св-вами эфиров сложных. [68]

Камфара $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Молекулярный вес- 152,24, Температура плавления- 176-177 °С, Температурой кипения- 203 °С, Плотность d^{20}_4 - 0,9999, n^{25}_D - 0,990. Химическое название-1,7,7-Триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он Фармакологическая группа вещества Камфора Антисептики и дезинфицирующие средства Стимуляторы дыхания Местнораздражающие средства Седативные средства [69].

Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, Молекулярный вес- 102,09, Температура плавления- 73,1 °С, Температурой кипения- 139,6 °С, Плотность d_{4}^{20} -1,0820, n_{D}^{20} -1,3906.

Бесцветный прозрачная подвижная жидкость с резким запахом. Раствор. в бензоле, диэтиловом эфире, этаноле, CHCl_3 , CH_3COOH , ТГФ, ограниченно - в холодной воде (12 г в 100 г воды), в горячей воде гидролизуется до уксусной к-ты (ΔH^0 гидролиза -58,45 кДж/моль), гидролиз катализируют кислоты. Обладает хим. св-вами ангидридов карбоновых кислот. С основаниями уксусный ангидрид дает ацетаты, с HCl и COCl_2 при 70-80 °С -ацетилхлорид, со спиртами - сложные эфиры, с тиолами -тиоэфиры, с H_2S и Na_2S - тиюксусную к-ту, с аминами -амиды, с альдегидами в присут. кислых катализаторов - диацетаты, с ароматич. альдегидами в присут. CH_3COOK - β -арилакриловые к-ты. Уксусный ангидрид ацетирует целлюлозу, превращает высшие жирные к-ты в ангидриды, алифатич. и жир-ноароматич. кетоны в присут. BF_3 - в β -дикетоны [70].

Пиридин $\text{N}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}$. Молекулярный вес- 79,1 бесцв. жидкость со специ-фич. запахом; Температура плавления - 42,7°С, Температурой кипения -115,4 °С/760 мм рт. ст., 13,2 °С/10ммрт.ст., d_{4}^{20} - 0,9819; n_{D}^{20} - 1,5095; Смешивается во всех отношениях с водой и большинством органической растворителей; с водой образует азеотропную смесь (т. кип. 94°С, 58% по массе пиридина).

Пиридин-основание (pK_a 5,20). С неорг. к-тами образует устойчивые соли, с алкилгалогенидами -пиридиния соли, с гало-генидами металлов, SO_2 , SO_3 , Br_2 , H_2O -комплексные соединения. Характерные производные: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_2$ (т. пл. 262-264°С, с разл.), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{HgCl}_2$ (т. пл. 177-178°С). Обладает ароматич. св-вами; содержит 6р-электронов, образующих единую замкнутую систему, в к-рой из-за отрицат. индукц. эффекта атома N

электронная плотность у атомов С, особенно в положениях 2, 4 и 6, понижена (β -дефицитный гетероцикл) [71].

Очистке растворителей и органических соединений проводили по методам по методам, описанным в литературе [72].

2.2. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.

Определение различных функциональных групп в высокомолекулярных соединениях позволяет охарактеризовать полученные продукты. Определение функциональных групп в сополимерах дает возможность рассчитать состав сополимеров. По изменению содержания функциональных групп в процессе поликонденсации можно изучить кинетику процесса. [73]

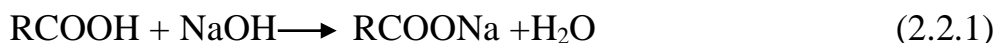
Вязкость (олиго)полимеров в органических растворителях измеряли в капиллярных вискозиметрах типа Уббелоде, допускающих последовательные разбавления исследуемого образца в самом вискозиметре. Вязкость определяли при $50 \pm 0,1$ °С по методике [74].

Методика синтеза гидроксил содержащих олигомеров

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с прибором Дина и Старка, термометром загружали адипиновую кислоту и диэтиленгликоля (ДЭГ), продолжительность реакции 8 часов, процесс идет в присутствии катализатора цинк ацетата. Поликонденсацию проводят при 180 °С и 190 °С. [75].

Определение содержания кислотного числа.

Содержание кислотного числа определяют титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью:



В зависимости от применяемого растворителя и растворимости вещества используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применить спирт, спирто-бензольную или спирто-эфирную смесь (1:1), ацетон, диоксан и др.

Ход определения. В колбу помешают 0,3-1,0 г гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002г (величина навески определяется содержанием COOH - групп) и добавляют 15- 30 мл растворителя и после растворения навески титруют из микробюретки 0,1 Н раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт тем же количеством растворителя. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Кислотное число характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Кислотное число (КЧ) рассчитывают по формуле:

$$\hat{E}_x = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.00561 \cdot 1000}{g} \quad (2.2.2)$$

V1 - объем 0,1 Н раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V2 - объем 0,1 Н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

F- поправочный коэффициент 0,1 Н раствора КОН;

0,00561 – титр 0,1 Н раствора КОН, г/мл.

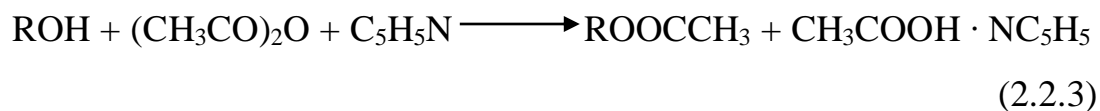
g- навеска вещества, г; [76]

Определение гидроксильного числа.

Метод ацетилирования.

Метод применим для определения первичных, вторичных, многоатомных спиртов и фенолов, но не применим для определения третичных спиртов. Метод основан на способности окисоединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира.

Для ацетилирования применяли смесь уксусного ангидрида и пиридина в соотношении 1:3. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту и устраняет возможность гидролиза образующегося сложного эфира. В процессе анализа протекает реакция:



Соль пиридина устойчива в безводной среде и разлагается при добавлении воды. Выделившуюся уксусную кислоту отфильтровывают щелочью.

Реактивы: ацетилирующая смесь, KOH, 0,5 Н раствор; фенолфталеин, 1% спиртовой раствор.

Приборы: колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 мл, трубки с хлористым кальцием, пипетка емкостью 10 и 20 мл, сосуд для водяной бани.

Ход определения: В колбу помещают 0,2 -0,5 гр гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002г и добавляют пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси (1:3). К колбе присоединяют обратный холодильник, сверху закрытый пробкой с хлоркальциевой трубкой. Колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 часа. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 10 мл дистиллированной воды (для гидролиза уксусного ангидрида и соли пиридина) и смесь выдерживают при комнатной

температуре 2-3 ч и нагревают на водяной бане в течение 10 минут. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы; одновременно в тех же условиях проводят опыт. По разности между заданным и непрореагировавшим уксусным ангидридом определяют содержание гидроксилсодержащего соединения. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание гидроксильных групп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.0085 \cdot 100}{g} \quad (2.2.4)$$

Где, V1 - объем 0,5 Н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V2 - объем 0,5 Н раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

F- поправочный коэффициент 0,5 Н раствора КОН;

g- навеска, г;

0,0085 – количество ОН – групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора КОН, г.[77]

Определение среднечисловой молекулярной массы

Среднечисловую молекулярную массу определяли криоскопическим методом.

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления ($T_{пл}$) или кристаллизации ($T_{кр}$) растворов по сравнению с теми же величинами для чистого растворителя. Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа K, показывающая

понижения $T_{пл}$ или $T_{кр}$ чистого растворителя, при растворении исследуемого вещества в 1000 гр растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой $T_{пл}$ такие, как фенол, бензойная кислота и камфара, хорошо растворяющие олигомера.

Таблица 1.

Вещество	$T_{пл}$	K
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфара	178,4	40,0

Использовали $T_{пл}$ чистого растворителя. Заполнит капилляр 2 точно из умельченных порошком вещества, выбранного в качестве растворителя (диаметр капилляра не должен превышать 2 мл). Порошок уплотнить так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мл.

Капилляр прикрепляют к термометру, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на уровне ртутном шарика термометра. Термометр с капилляром помешают в пробирку, которую вставляют в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью ВМ-5. Температура повышаются со скорости $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Ход определения: В пробирку взвесить 0.1-0.2 гр исследуемого компонента с точностью до 0.0001 гр добавить 2-4 гр растворителя и сплавить смесь в плотно покрытой пробирке на масляной бане при температуре на 20°C выше $T_{пл}$ растворителя в течении 2-5 минут.

Потом пробирку охладить, сплав извлечь растереть в порошок на ступке, заполнить капилляр и определит $T_{пл}$ сплава.

Средне числовую молекулярную массу исследуемого компонента рассчитывают по формуле

$$M_n = K m_2 1000 / m T$$

где: K - молекулярная дисперсия растворителя;

m_1, m_2 - навеска растворителя и исследуемого вещества соответственно;

T - разность $T_{пл}$ чистого растворителя и раствора; [78]

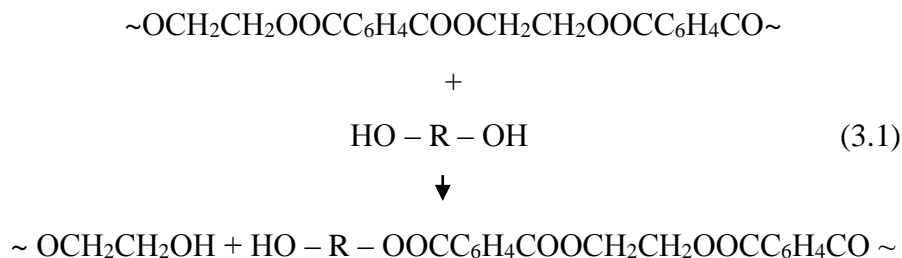
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Так как задачей данной диссертационной работы является синтез гидроксилсодержащих полиэфирполиолов заданной молекулярной массы и функциональности, перед нами была поставлена задача синтеза ароматических алифатических гидроксилсодержащих полиэфирполиолов. Поэтому обсуждения результатов эксперимента нами приведены в двух подразделах данной главы диссертации.

3.1. Исследование условий алкоголида вторичного полиэтилентерофталата и молекулярную массу ароматических полиэфирполиолов.

Основываясь на ранее приведенные исследования сотрудников кафедры «Технология высокомолекулярных соединений и пластмасс», нами для синтеза ароматических полиэфирполиолов в качестве исходного материала выбран вторичный полиэтилентерофталат. Использование вторичного полиэтилентерофталата (ВПЭТФ) в качестве одного из исходного материала для производства (ароматических) гидроксилсодержащих полиэфирполиолов, с одной стороны увеличивает сырьевую базу полимерных материалов и с другой стороны приводит к улучшению экологической ситуации Республики.

Ранее проведенными исследованиями алкоголида вторичного полиэтилентерофталата (ВПЭТФ) с дигликолями нами было установлено, что алкоголиз протекает с образованием гидроксилсодержащих олигомеров по следующей схеме [79]:



Проведенными исследованиями было выявлено, что варьируя молярные соотношения диэтиленгликоль (ДЭГ): ВПЭТФ возможно регулирование функциональности и молекулярных масс образующихся гидроксилсодержащих олигомеров. Поэтому в данном исследовании нами изучались условия образования ароматических гидроксилсодержащих олигомеров (АГСО) с различной функциональностью.

Как видно из данных рис. 1 с увеличением молярного количества ДЭГ на моль элементарного звена ВПЭТФ с 0,3 до 1 происходит постепенное снижение среднечисловой молекулярной массы от 1950 до 380 (кр.1), а температуры плавления от 170⁰С до 44⁰С (кр.2) образующихся гидроксилсодержащих олигомеров. При этом происходит постепенное повышение функциональности гидроксилсодержащих олигомеров. Так при изменении молярного количества ДЭГ на 1 моль звенья ВПЭТФ от 0,3 до 1 содержание гидроксильных групп увеличивается от 4,5 до 11,5% (рис.2).

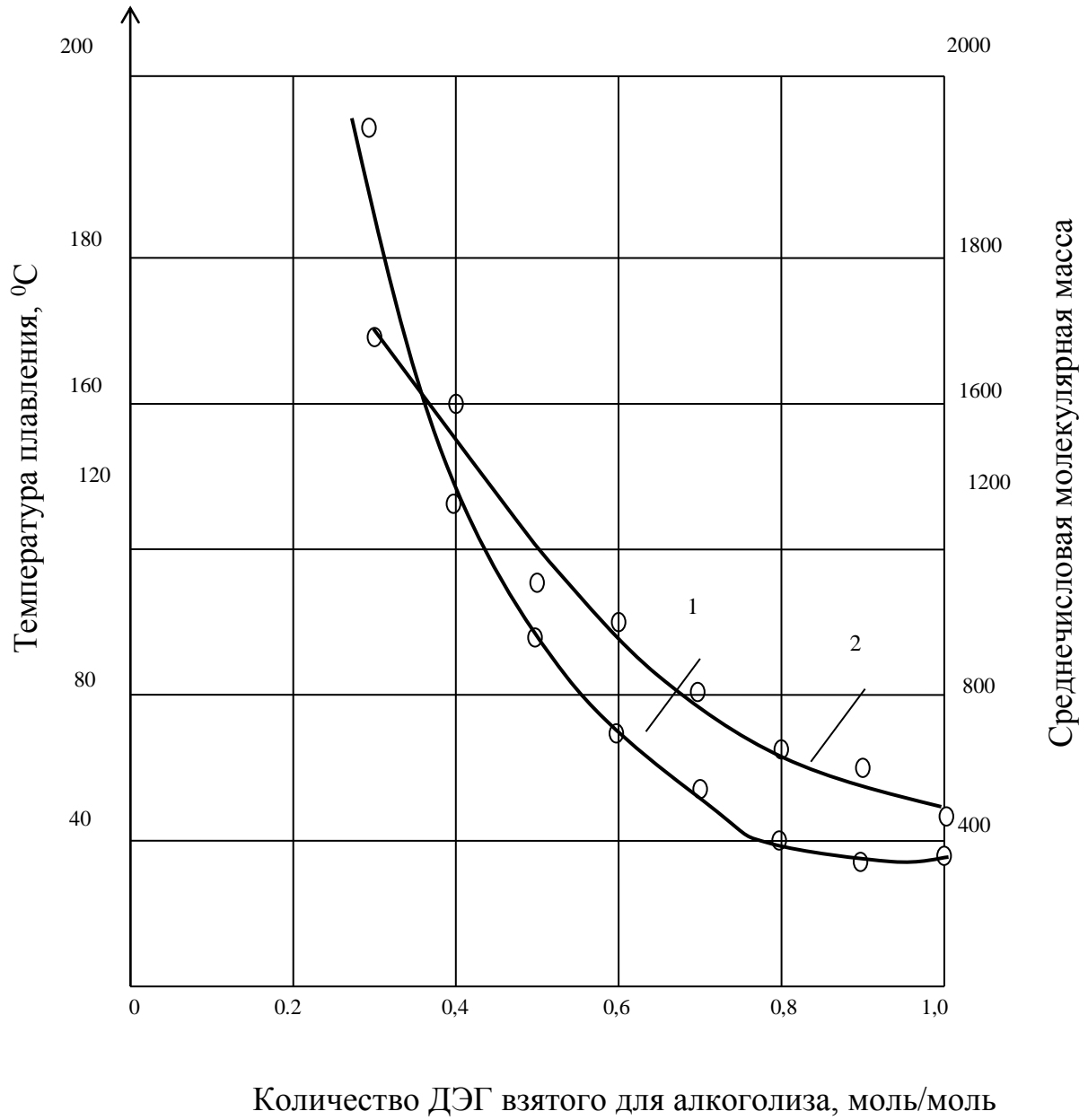


Рис. 1- Влияние количество ДЭГ, взятого для алкоголиза ВПЭТФ на физико-химические свойства продуктов алкоголиза.

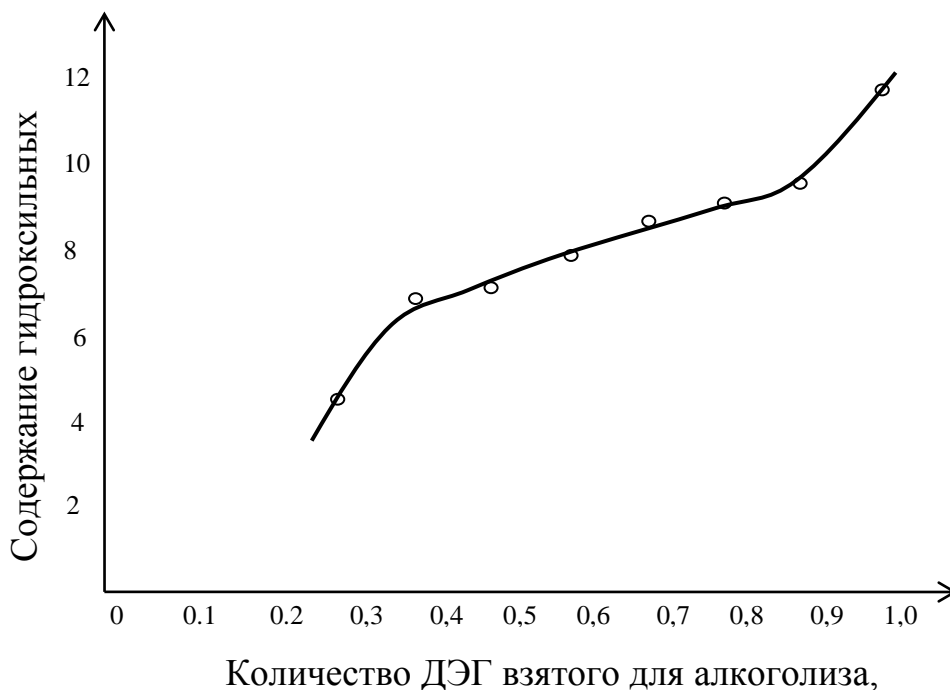


Рис. 2- Зависимость содержания гидроксильных групп от количества ДЭГ взятого для алкоголиза, ВПЭТФ

Эти данные хорошо согласуются с данными полученными в работах [80,81].

На ИК-спектрах продукта алкоголиза имеются полоса пропускания характерная для гидроксильных групп олигомеров и диэтиленгликоля при $3600-3200\text{ см}^{-1}$, метиленовых групп при 2967 см^{-1} , карбонильных, сложноэфирных групп при $1715, 1270\text{ см}^{-1}$, 1,4-дизамещенного ароматического кольца при 1132 см^{-1} , ароматических колец при $1578, 1506, 715\text{ см}^{-1}$, простых эфирных связей при $1129, 1075\text{ см}^{-1}$, ацетатной полосы при 1276 см^{-1} , первичных гидроксильных групп при 1020 см^{-1} . Следовательно продукты алкоголиза представляют собой смеси гидроксилсодержащих олигомеров различной молекулярной массы, не вступившего в реакцию алоголиза диэтиленгликоля и выделившегося в процессе алкоголиза этиленгликоля.

Следовательно варьируя молярные соотношения ДЭГ взятых для алкоголиза ВПЭТФ возможно в широких пределах варьировать

функциональность и молекулярную массу ароматических гидроксилсодержащих олигомеров.

Это говорит о том, что подвергая алкоголизу ВПЭТФ с различными дигликолями возможно еще в более широких пределах варьировать функциональность и ароматичность ГСО.

3.2. Синтез и исследование алифатических гидроксилсодержащих полиэфирполиолов.

Сложные олигоэфиры линейного строения с молекулярной массой 500-3000, синтезируемые на основе дикарбоновых кислот и дигликолей, используют для получения термопластичных полиуретанов, синтетической кожи и ненасыщенных полиэфиров [82,83].

Использование сложных олигоэфиров с различной молекулярной массой при производстве ненасыщенных полиэфиров позволяет в широких пределах варьировать скорость отверждения ненасыщенных полиэфиров жесткость, гибкость получаемых изделий на их основе.

Вышесказанное достигается путем введения алифатических гибких блоков различной длины между сшитых структур [84].

Воспроизводимость физико-механических свойств изделий из ненасыщенных полиэфиров во многом определяется воспроизводимостью молекулярной массы и качеством сложных олигоэфиров.

В данном подразделе нами изучались условия образования гидроксилсодержащих олигомеров из адипиновой кислоты (АК) и этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и бутдиола (БД)

Известно что, важным фактором, определяющим молекулярную массу олигомера, образующегося при поликонденсации двух разнородных мономеров, является соотношение функциональных групп. Если число молей одного мономера превышает число молей другого или наоборот, то избыток одного из

мономеров приводит к снижению молекулярной массы олигомера. В связи с этим нами синтезированы гидроксилсодержащие олигомеры при разных соотношениях адипиновой кислоты и диэтиленгликоля и получены олигомеры с разной молекулярной массой. Как показали исследования увеличение молярного количества диэтиленгликоля от 1,05 до 1,2 на моль адипиновой кислоты приводит к увеличению гидроксильной группы (рис.3), и соответственно снижению кислотного числа гидроксилсодержащего олигомера (рис.4). Также увеличение количества диэтиленгликоля приводит к снижению молекулярной массы олигомера (рис.5).

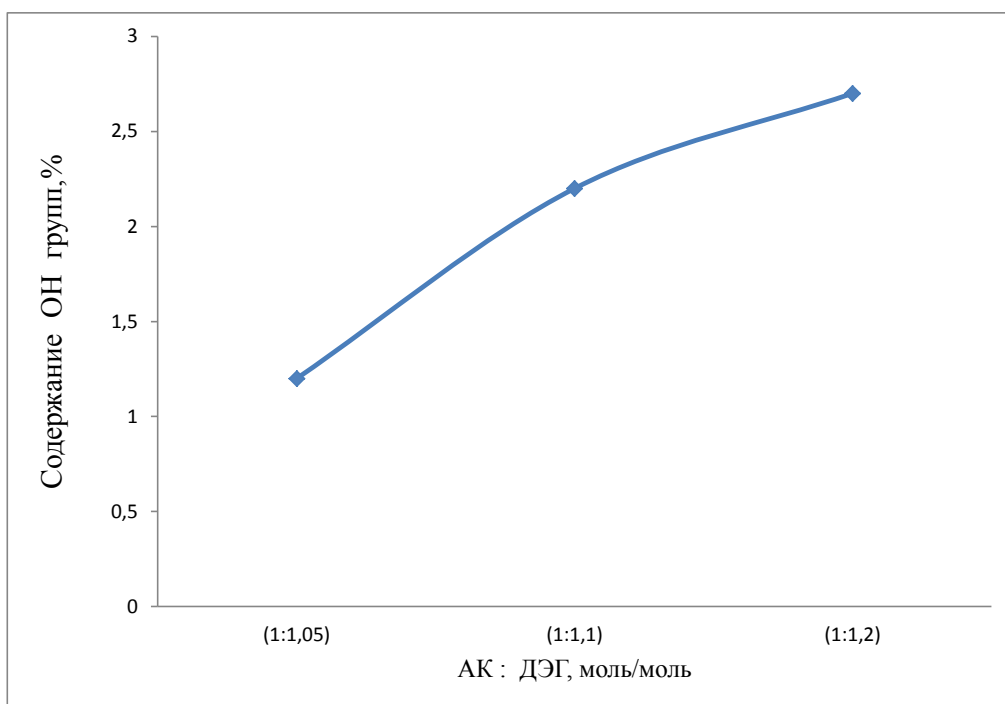


Рис. 3– Зависимость изменения гидроксильных групп в структуре олигомера от соотношения адипиновая кислота:диэтиленгликоля

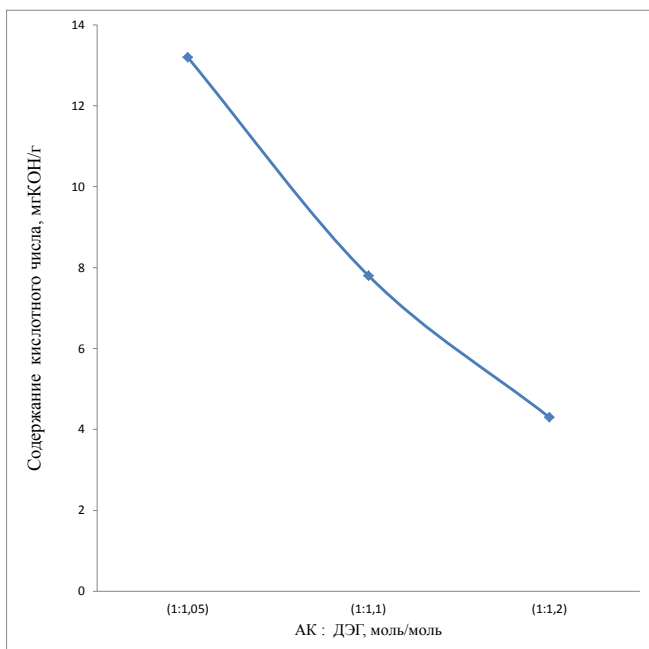


Рис.4 – Зависимость изменения кислотных групп числа в структуре олигомера от соотношения адипиновая кислота:диэтиленгликоль.

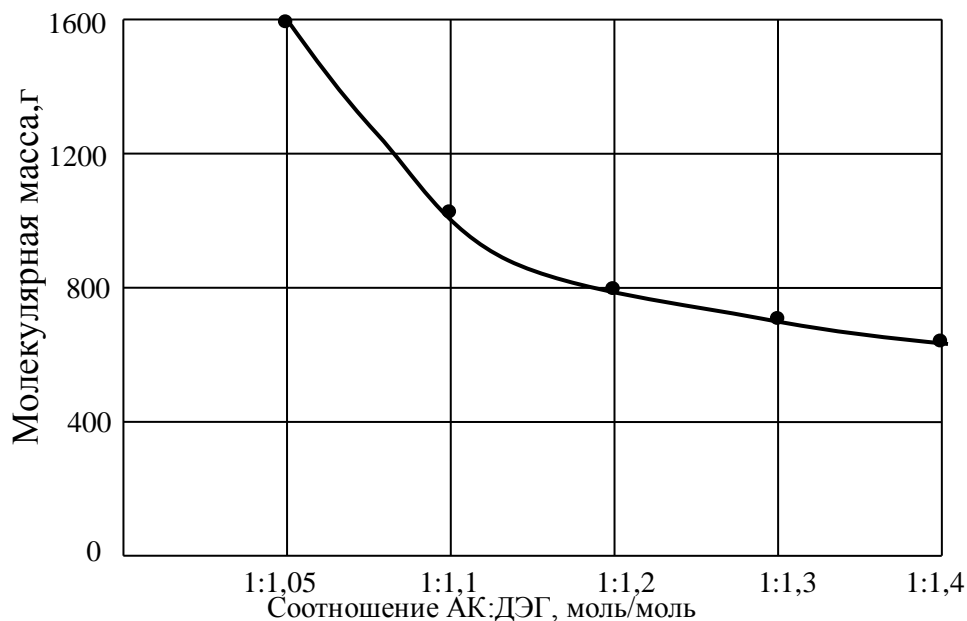


Рис. 5 – Зависимость молекулярной массы гидроксилированного олигомера от молярного соотношения Адипиновая кислота : Диэтиленгликоль взятых для синтеза.

В результате проведенных экспериментов нами синтезированы гидроксилированные олигомеры с молекулярной массой от 600 до 1600. Все синтезированные олигомеры представляют собой жидкости различной степени вязкости.

Проведенные синтезы гидроксилированных олигомеров на основе АК и ФЭТ показали, что при выбранных условиях синтеза, хотя образуются олигомеры с необходимой ММ и гидроксильным числом, однако и кислотные число этих олигомеров достаточно высокие (рис.2). Поэтому синтезы ГСО на основе АК:ЭГ и АК:БД проводили в присутствии небольших количеств (0,22%) катализатора ацетата цинка в течение 8-12 часов ≤ 2 мг КОН/г.

Полученные результаты по синтезу ГСО на основе АК:ЭГ приведены в таблице 2 и рисунках 6-10

Как известно, важным фактором, определяющим молекулярную массу олигомера, образующегося при поликонденсации двух мономеров с различными функциональными группами, является молярное соотношение этих групп. Если число молей функциональных групп одного типа превышает число молей функциональных групп другого типа, это приводит к резкому снижению молекулярной массы олигомера.

Так как задачей настоящей работы является исследование условий образования гидроксилсодержащих сложных олигоэфирполиолов с заданной молекулярной массой и функциональностью, исследования проводились при различных молярных соотношениях АД и АК.

Действительно, изменение соотношения АК:ЭГ при синтезе от 1:1,1 до 1:2 приводит к существенному снижению молекулярной массы (Рис.6) синтезируемых ГСО от 2667 до 406. Причем как видно из данных рис.6 резкое снижение молекулярной массы олигомеров происходит в особенности при изменении соотношения АК:ЭГ от 1:1,1 до 1:1,4 а затем снижению молекулярной массы протекает постепенно. Наряду с этим происходит повышение гидроксильного числа от 41 до 253 мг КОН /г (Рис.7) (для наглядности на Рис.8 также приведены данные по содержанию гидроксильных групп в % ах). Главное в структуре ГСО нежелательное число т.е кислотное число олигомеров во всех случаях синтеза ниже 2 (Рис.8). как видно из данных этого рисунка только олигомер синтезированный при молярной соотношении АК:ЭГ- 1:1,1 имеет кислотное число равное 2 мг КОН/г, и ЭТС число снижается в олигомере синтезированном при соотношении АК:ЭГ-1:2 до значения 0,5 мг КОН/г.

Наиболее высокомолекулярные и отвечающие во всех отношениях требованиям предъявляемым к ГСО полиэфирполиолы получены на основе адипиновой кислоты и бутиленгликоля.

Основные характеристики полиэтиленгликоладипинатов синтезированных при различных соотношениях ЭГ:АК

Таблица 2.

№	АК:ЭГ моль/моль	Выход олигомера	Агрегатное состояние олигомера	Температура плавления олигомера, °С	Гидроксильное число олигомера, мг/г	Содержание гидроксильных групп, %	Кислое число олигомера, мг/г	ММ из гидроксильному и кислотному числу, г	ММ определенная криоскопическим методом
1	1:1,1	82,5	Твердый	126	41	1,25	2,0	2338	2667
2	1:1,2	81,5	Твердый	118	63	1,83	1,7	1638	1778
3	1:1,4	81	Твердый	103	145	4,27	1,5	752	762
4	1:1,6	82,5	Парафинобязразный	37	208	5,91	1,1	532	534
5	1:1,8	82	Жидкий	-	231	6,64	0,8	483	492
6	1:2	84	Жидкий	-	253	8,02	0,5	443	406

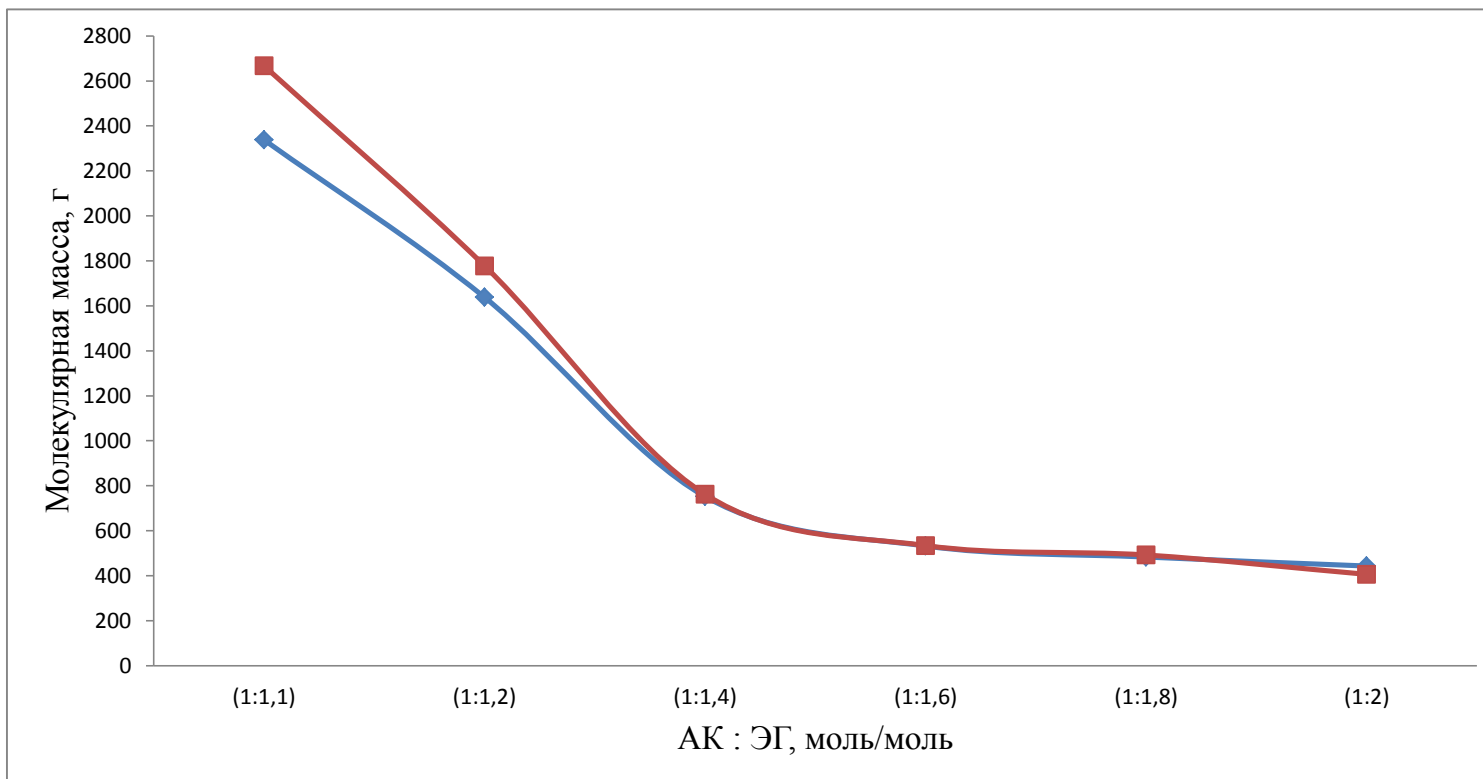


Рис.6. Зависимость молекулярной массы полиэтиленгликоладипинатов полученных при различных соотношениях АК:ЭГ.

- молекулярной масса, определенная креоскопическим методом.
- молекулярной массы, рассчитанная исходя из –ОН и СООН групп.

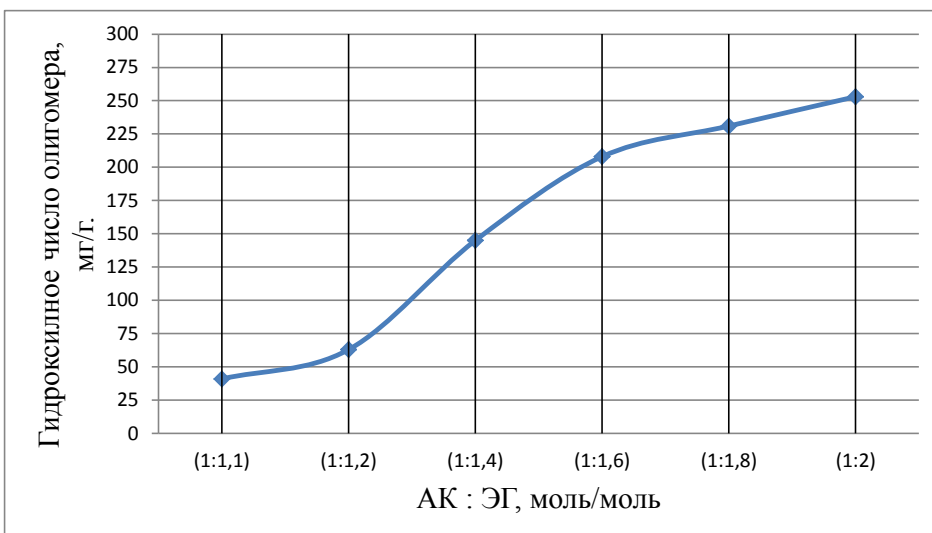


Рис.7. Зависимость гидроксильного числа полиэтиленгликоладипинатов от соотношения АК:ЭГ взятых для синтеза.

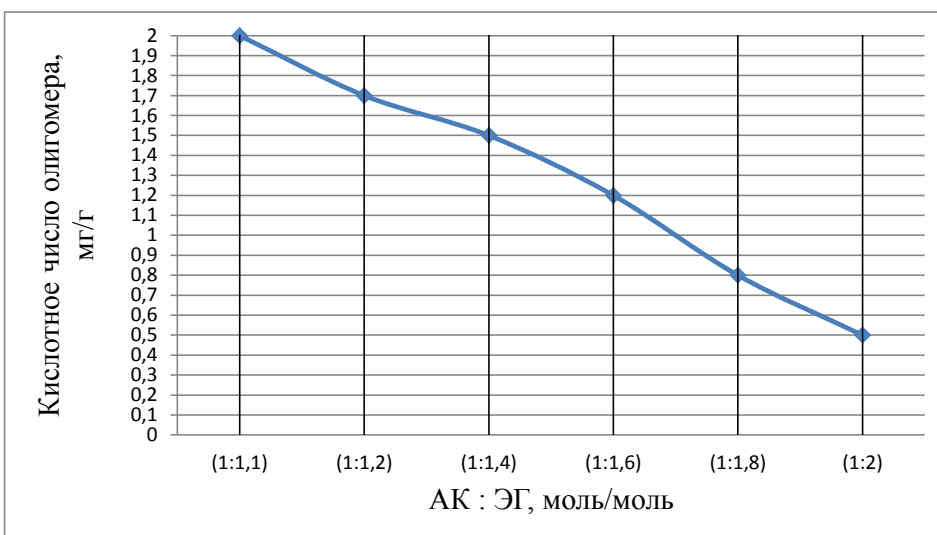


Рис.8. Зависимость кислотного числа полиэтиленгликоладипинатов от соотношения АК:ЭГ взятых для синтеза.

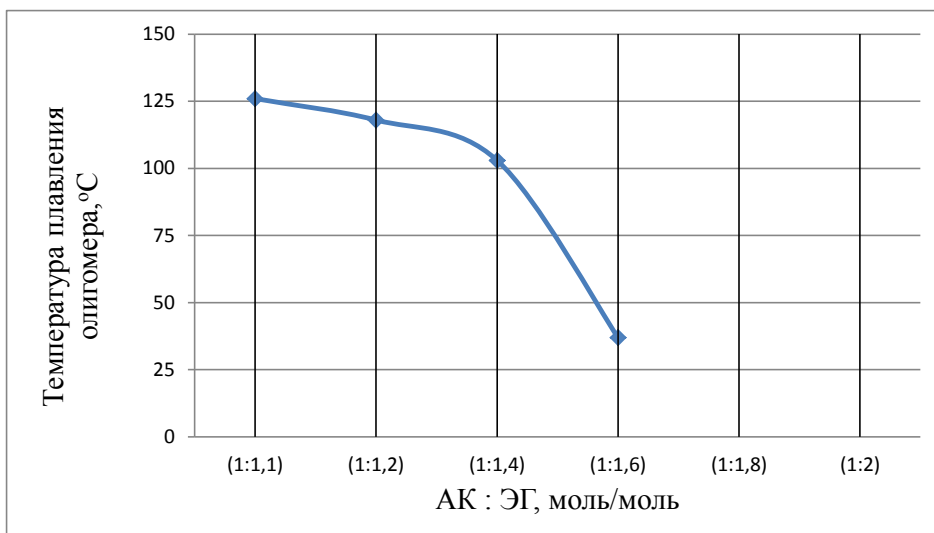


Рис.9. Зависимость температуры плавления полиэтиленгликоладипинатов от соотношения АК:ЭГ взятых для синтеза.

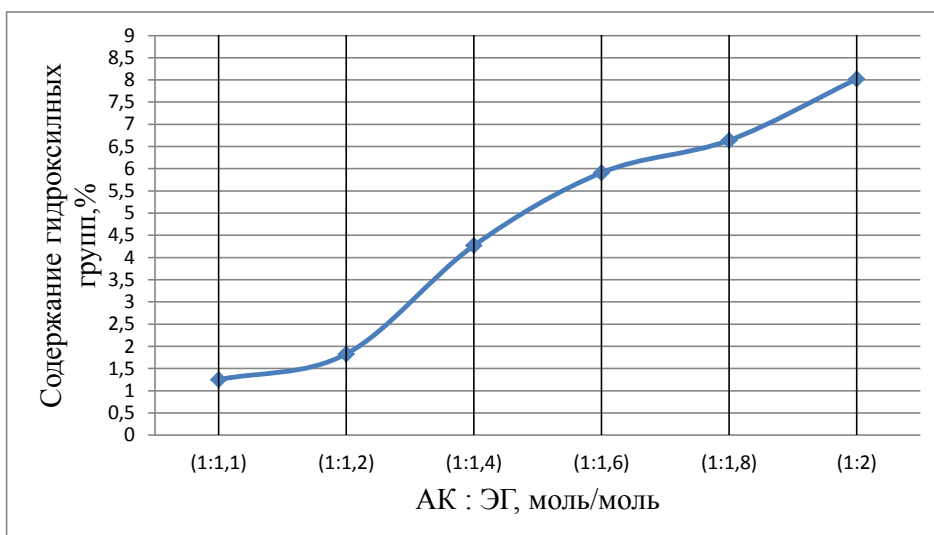


Рис.10. Зависимость содержания гидроксильных групп полиэтиленгликоладипинатов от молярного соотношения АК:ЭГ взятых для синтеза.

Как видно из данных таблицы 2 с увеличением количества БД с 1,05 до 2 молей на моль АК происходит закономерное снижение молекулярной массы (ММ) гидроксилсодержащего олигоэфирполиола с 3180 до 600. Причем из этих олигомеров, олигомеры с ММ=3180;2950; 2400;1790; твердые парафинообразные вещества, твердость которых повышается с увеличением их ММ. Олигоэфирполиолы с ММ=1200,810 и 600 очень вязкие жидкости, вязкость которых снижается с уменьшением их ММ.

В наших исследованиях как и в случае поликонденсации АК:ЭГ мы обращали большое внимание на возможно большую степень конверсий карбоксильных групп. Как показывают данные таблицы, наибольшее кислотное число имеет олигоэфирполиол с ММ=600 к.ч. и его содержание уменьшается по мере увеличения ММ и составляет 0,54 для олигомера с ММ=3180.

Основные характеристики полибутиленгликоладипинатов, синтезированных при различных соотношениях БД : АК.

Таблица 3.

№	Соотношение БД : АК моль/моль	Свойства ПБГА			
		Содержание ОН групп, %	Содержание H ₂ O, %	Кислотное число, мг/г	Молекулярная масса
1	1,05:1	1,13	0,012	0,54	3180
2	1,1:1	1,16	0,013	0,69	2950
3	1,2:1	1,43	0,016	0,81	2400
4	1,4:1	1,92	0,020	1,07	1790
5	1,6:1	2,81	0,022	1,24	1200
6	1,8:1	3,98	0,028	1,47	810
7	2,0:1	5,84	0,031	1,50	600

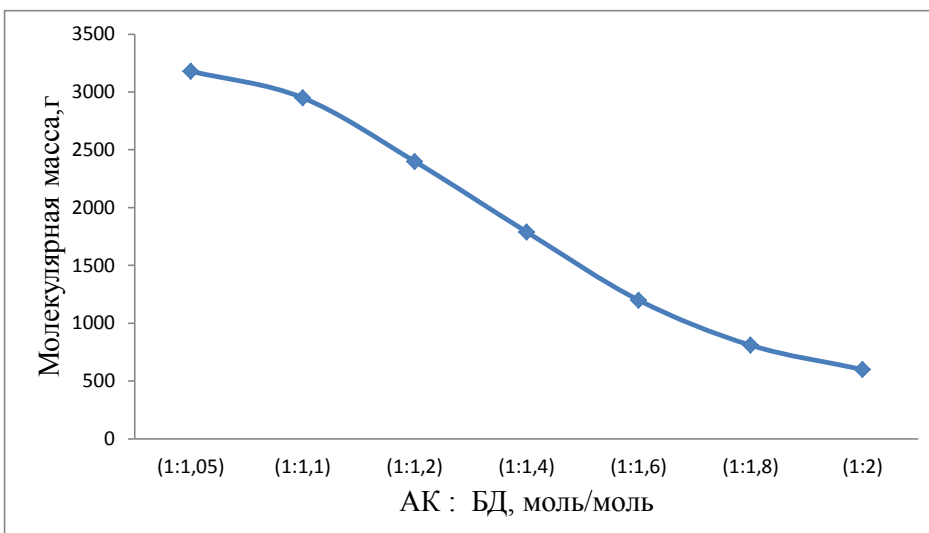


Рис.11. Зависимость молекулярной массы полибутиленгликоладипинатов от соотношения АК:БД взятых для синтеза.

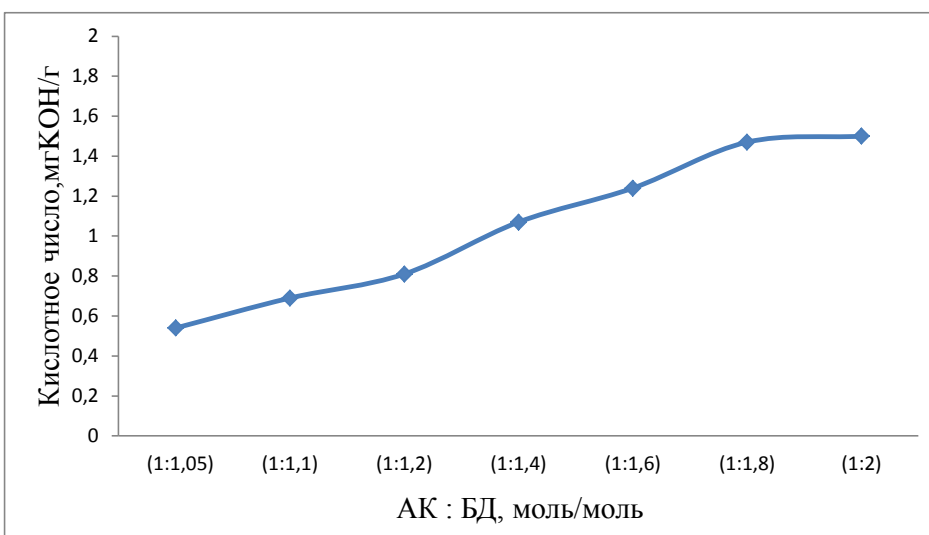


Рис.12. Зависимость кислотного числа полибутиленгликоладипинатов от соотношения АК:БД взятых для синтеза.

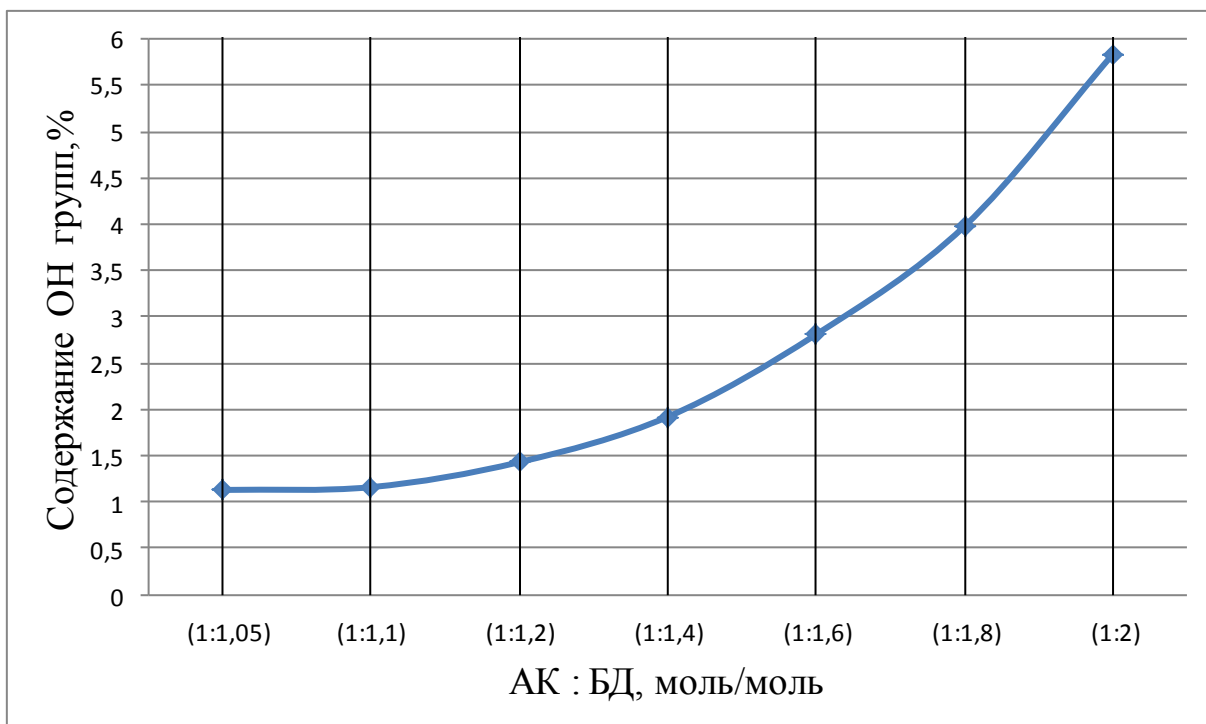


Рис.13. Зависимость гидроксильного числа полибутиленгликоладипинатов от соотношения АК:БД взятых для синтеза.

Так как на качество и в особенности на ММ олигоэфирполиолов большое влияние оказывает содержание свободной воды в составе олигомера, то особое внимание обращалось на более глубокое удаление его, из состава олигомера.. И действительно в составе олигомеров содержания свободной воды очень малы и составляют от 0,031% для олигоэфирполила с ММ=600 . до 0,012% для олигоэфирполиола с ММ=3180.

Главной характеристикой олигоэфирполиолов определяющей структуру и свойства пластической массы получаемой на его основе является содержание гидроксильных групп.Из данных таблицы видно,что с увеличением избыточного количества БД от 0,05 молей до 1 моля,содержание гидроксильных групп повышается от 1,13 до 5,84%.

Таким образом, на основании проведенных исследований синтезированы гидроксилсодержащие полибутиленгликоладипинаты с различным

содержанием гидроксильных групп в основной цепи и различной молекулярной массой. А это позволяет в широких пределах варировать структуру и свойства полимеров и пластических масс на их основе.

Обобщая полученные результаты можно сказать, что изменением вида как дикарбоновой кислоты, так и дигликоля, соотношений дикарбоновой кислоты к дигликолям, условий проведения поликонденсации, можно в широких пределах изменять как функциональность, так и молекулярную массу гидроксилсодержащих полиэфирполиолов.

Выводы.

1. Определены условия алкополимеризации вторичного полиэтилентерофталата с диэтиленгликолем позволяющие получать ароматические гидроксилсодержащие полиэфирполиолы заданной функциональности и молекулярной массы.
2. Изучены условия поликонденсации алифатических дигликолей (ЭГ, ДЭГ, БД) с алифатической дикарбоновой кислотой (АК) при их различных молярных соотношениях.
3. Определены технологические параметры синтеза алифатических гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с заранее заданной молекулярной массой и функциональности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.А.Каримов «Мировой финансово – экономический кризис. Пути и методы его решения в условиях узбекистана» Ташкент-2009 г.
2. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2011 года и приоритетам социально-экономического развития на 2012 год.
3. Ю.С.Зуев. “Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации”. -М., Химия, 1990.
4. В.В. Коршака. “Технология пластических масс” Под ред. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985. – с. 560.
5. D.V. Johns , R.W. Lenz. “Lenz Ring-Opening Polymerisation”. The Netherlands, 1994. 461 p.
6. Пат. № 2203301 Россия, МПК7 С 09 К 3/10. “Заливочная композиция на основе полиуретана”. И.А. Бахтина, С.В. Хворостова, С.В. Степанов; заявл. 28.09.2001; опубл. 27.04.2003.
7. М.П. Смирнов, В.В. Страхов. “Высокомолек. соед.”. -Сер. А. -1999. - Т.31. №4. с. 738-741.
8. Б.Я. Тейтельбаум. “Термо-механический анализ полимеров”. -М.: Наука, 1999. с. 236.
9. Б.А. Розенберг. “Сб. Композиционные полимерные материалы”. Наукова думка, 1995. с. 158.
10. Г.С. Петров. “Проблема рециклинга полимерных отходов в России”. Полиуретановые технологии. –М.: 2001 .-№ 4. с. 23-25.
11. Г. Грэфф . “Переработка полиуретана”. «замкнуть круг» , Полимеры-деньги. -2004.-№ 9. с. 33-40.
12. <http://e-plastic.ru/main/articles/r11/pr02>.

13. Е.А. Симакина, В.М. Копылов. “Олигомерные силоксансодержащие полифенолы и реакции их с фенилглицидиловым эфиром”. Пластические массы. - 2009. - № 4. с. 23-27.
14. А.Ф. Николаев. “Синтетические полимеры и пластические массы на их основе”. -М.: Химия, 1996. с.768.
15. Пат. США 6802997, МПК7 С 08 J 11/04. Method of manufacturing rigid polyurethane foam material, method of manufacturing refrigerator / U. Kazutaka, Y. Akiko; заявл. 08.11.2002; опубл. 12.10.2004.
16. А.Д.Елчуева. “Тиоуретанообразование полиоксиалкиленовых олигомеров”. Технол. У-т. ЖПХ. Казан - 2002. -№8. с.1338-1340.
17. В.А. Дайтхе. “Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии”. Международная конференция. Полиуретаны-2007. -№ 7. с.30-31.
18. “Polyurethane sealants”. Canad. Chem. Process. - 1964. № 3. p. 71-72.
19. Ю.Ю. Керча. “Структурно-химическая модификация эластомеров”. Наукова думка, Киев -1989. С. 232.
20. Энциклопедия полимеров, Т.-3 -М.: «Советская энциклопедия».
21. С.Г. Энтелис. “Реакционноспособные олигомеры. - М.: Химия, 1995. с. 304.
22. T.L. Zhang. “Синтез простого полиэфирполиола, имеющего высокую реакционноспособность и используемого как замедлитель горения”. Chem.- 2004. № 3. с. 301-304.
23. С.И. Омельченко, Н.П. Сметанкина. “Исследование взаимосвязи строения и свойств пленкообразующих полиуретанов”. Успехи химии ПУ. Наукова думка, Киев -1992. с.151.
24. N.G Gaylord. “ Polyethers, polyalkylene oxides and other polyethers”. Intersciencepublishers. NewYork, USA - 1993.
25. А.Ю. Федоров. “Получение сложного полиэфирполиола из смеси дикарбоновых кислот”. Москва -2002. № 5. с. 273-275.

26. M. Lonescu. "Chemistry and technology of polyols for polyurethanes". Lonescu.- Rapra technology, M -2005. P. 586.
27. С.И. Омельченко. "Сложные олигоэферы и полимеры на их основе". Наукова думка, Киев -1996. с. 216.
28. А.А. Благонравова , И.А. Пронина, А.М. Тартаковская. Журнал Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева - 2001. №4. с. 403-410.
29. Л. Митрев, Е. Ангезова, Б. Костов. "Современные проблемы химии и химической промышленности". Полиуретаны обзоры. Москва -1998. с. 3-24.
30. Н.П. Апухтина. "Пути повышения термической устойчивости полиуретанов". Синтез и физико-химия полимеров. 1999. с. 137-144.
31. К.М. Zia, Н.Н. Bhatti. "Methods for polyurethane and polyurethane composites recycling and recovery". Reactive and functional polymers. -2007. p. 675 -692.
32. A. Kultys. "Sulfur-containing polyesters". Macromolecular chemistry and physics. -2001. p.3523-3529.
33. Ю.Л. Морозов, И.Д. Плетнева, А.П. Ткачук. "Отверждение макродиизоцианатов смесями ароматических диаминов". Каучук и резина. - 1995. с. 25-27.
34. Р.Л. Шрайнер, Р.К. Фьюсон. "Систематический качественный анализ органических соединений". Изд-во иностр. лит-ры. М. -2003. с-222.
35. Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча. "Структура и свойства полиуретанов". Наукова думка. Киев -1990. с.280.
36. http://www.dontrade.donbass.com/razr_pet.shtml.
37. Б. Майер. "Синтезы органических препаратов". М.: Химия, -1997. с. 450.
38. А.А. Благонравова, Г.А. Левкович. "Органические изоцианаты". Успехи Химии. -1995. № 1. с. 93-119.

39. Р. Книф, Л. Скокова, К. Шмидт, “Химический рециклинг жестких пенополиуретанов”. Полиуретановые технологии.- 2007. № 1. с. 40-46.
40. R. Brooks. “Применение полиуретанов из сложных полиэфирполиолов”. Urethanes Technol. -2000. № 4. p. 44.
41. А. Кноп, В. Шейб. “Фенольные смолы и материалы на их основе”. М.: Химия, -1983.
42. А.Я. Самуилов, Э.И. Галеева, А.В. Куликов. “Олигомеры на основе тиодигликоля”. Журнал прикладной химии.-2007. с. 2015-2018.
43. Zhu Qingzeng, Zhang Chen, Feng Shenguyu. Appl. Polym. Sci. -2002. с.1617 – 1624.
44. Э.И. Галеева, И.Н. Бакирова. “Химическая деструкция эластичных пенополиуретанов под действием тиодигликоля”. Журнал прикладной химии.- 2007. с.1712-1715.
45. С.М. Межиковский. “Физикохимия реакционноспособных олигомеров”. М.: Наука, -1998. С. 233.
46. <http://www.dissercat.com>.
47. Л.Б. Соколов. “Реакционноспособность мономеров и закономерности поликонденсации”. Высокомол. соедин.- 1993. № 2. с. 387.
48. Н.Г. Гарипов, С.М. Кирова. “Антикоррозионные полимерные строительные материалы”. Казань -1986. с. 35.
49. А.Ф. Николаев. “Синтетические полимеры и пластические массы на их основе”. М.: Химия, -1996. с. 768.
50. www.studyport.ru.
51. Пат.6726961 США, МПК⁷ В 05 D 1/36 Nippon Paint Co., Ltd, Yoshioka Manabu, Sasaki Shigeyuki, Egusa Hifumi, Magoshi Atsuo. № 09/791850; Заявл, 26.02.2001; Опубл. 27.04.2004; НПК 427/407.1.
52. Сложные полиэфиры Электронный ресурс. Режим доступа: [http ://www.dontrade .donbass. com](http://www.dontrade.donbass.com).

- 53.Окунева А.Г. и др. Пласт.массы, 1990, № 7, с.23.
- 54.Черкасова А.А. и др. Каучук и резина, 1990, № 11, с. 1-5.
- 55.Окунева А.Г. и др. Пласт. массы, 1995, № 8, с.19.
- 56.Булыгин Б.М. и др. Лакокрасочные материалы и их применение, 1994, № 6, с.9.
- 57.Коган И.М. Химия красителей. М., Госхимиздат, 1996.
- 58.Окунева А.Г. и др. Пласт. массы, 1995, № 7, с. 23.
- 59.“Основные свойства неорганических и органических соединений”.
Справочник химика. Т.-2. Химия, Москва, 1996. с. 942-943
- 60.“Химический энциклопедический словарь”. Справочник химика. Т.-2. Л.-М.:
Химия, -1983. с. 254-255
61. С.А. Орлова, В.Е. Дербишер, Г.Д. Бахтина. “Фосфорсодержащие
полиуретановые эластомеры ограниченной горючести”. Каучук и резина. -1999.
№ 4. с. 9-11.
62. И.Л. Кнунянца. “Химическая энциклопедия”. М.: Т.-1. 1988. с.1218.
63. И.Л. Кнунянца. “Химическая энциклопедия”. М.: Т.-2. 1988. с.1334.
- 64.“Основные свойства неорганических и органических соединений”.
Справочник химика. Т.-2. Химия, Москва, 1996. с. 998-999.
- 65.И.Л. Кнунянц. "Химический энциклопедический словарь".М.: -1983. с. 704.
- 66.“Основные свойства неорганических и органических соединений”.
Справочник химика. Т.-2. Химия, Москва, с.1138-1139.
- 67.“Основные свойства неорганических и органических соединений”.
Справочник химика. Т.-2. Химия, Москва, с.706-707.
- 68.“Основные свойства неорганических и органических соединений”.
Справочник химика. Т.-2. Химия, Москва, с.1022-1023.
- 69.“Основные свойства неорганических и органических соединений”.
Справочник химика. Т.-2. Химия, Москва, с.1044-1045.

70. Ю.Ю. Керча. “Структурно-химическая модификация эластомеров”. Наукова думка, Киев -1989. с. 232.
71. А.М. Торопцева, К.В. Беспородская, В.М. Бондеренко. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений . Л.: Химия -1989. с. 401.
72. Е. Фабер, Дж. Миллер. “Получение тиодигликоля”. Синтезы органических препаратов. Москва -1989. с. 636
73. <http://www.google.com>.
74. В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. “Краткие очерки по физикохимии полимеров”. М., Химия, -1998. с. 231.
75. А.А. Тагер. Физикохимия полимеров. 3 изд., перераб. М., Химия, 1978. с. 544.
76. А. Андрианов, Д. Кардашов. Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. М., Госхимиздат, -1989. 260 с.
77. Кросс А. Инфракрасная спектроскопия. М.:Мир. -1991. с. 214.
78. Тройон М., Горовец З. Аналитическая химия полимеров. М.: Мир. -1995. Т.-2. с. 244.
79. Жураев А.Б., Адилов Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Исследование условий химической деструкции вторичного полиэтилентерефталата// ДАН РУз, 2004, №2, с. 52-57.
80. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Замятина В.А. О гетероцепных полимерах. Сообщение II. Химическая деструкция полиэтилентерефталата.// Известия ОХН, 1958, №5, с. 614-617.
81. Г.М. Цейтлин, Г.А. Пилуно, З.А. Михитарова, А.Ю. Титов. Алкоголиз полиэтилентерефталата пентаэритритом// Химическая промышленность, 2002, №11, с. 16-20.
82. Омельченко С.И. Сложные олигоэфирсы и полимеры на их основе. - Наукова думка. - Киев. 1976, с. 225.
83. Заявка 60240723 Япония, МКИ С 08 G 63/52. Способ получения светлого НПЭФ // Танака Кадзуюки, Ивами Эцудзи, Аракава Инуси. – 59-96067; заявл. 14.05.84; опубл. 29.11.85.
84. Л.Н. Седов, З.В. Михайлова “Ненасыщенные полиэфиры”, «Химия», М.: 1977, с. 231.

ПРИЛОЖЕНИЯ