

МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНСТКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК

Жуманов Латиф Эргашевич

**Синтез и исследование продуктов взаимодействия
алкилдиаминотетраэтанолов с эпихлоргидрином**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

Научный руководитель: д.х.н., проф.		Магруппов Ф.А.
-------------------------------------	--	----------------

Ташкент-2014

MINISTRY OF THE HIGHER AND SECONDARY VOCATIONAL EDUCATION OF
THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

Faculty – Chemical technology of fuel
and organic substances

The student of a magistracy –
Djumanov L.E.

Chair – Technology of high-molecular
substances and plastic

Supervisor prof. Magrupov F.A.

Academic year – 2013-2014

Specialty “ Technology of Macromolecular
Compounds and Plastics”

ABSTRACT

Actuality of the theme: development of effective, less toxic catalyst systems, obtaining and using lightweight foams galloid containing containing hydroxyl ammonium compounds as anitpirens.

Objective: creation of a homologous series of hydroxyl ammonium containing oligomers and identifying technology development features fireproof rigid polyurethane foams with their application.

Object and subject of study: ECG and oligomers aminotetra ethanols.

Test method: chemical and IR spectroscopy.

Scientific novelty: studied in the first interaction gidroksil nitrogen compounds synthesized based and various aldehydes with epichlorohydrin.

Practical significance: Using onium synthesized oligomers produces fire-and water-resistant polyurethane.

Structure and scope of the thesis: The thesis consist of an introduction, literature review, experimental part, the discussion of the experimental results, a list of references, applications, and is 70 typewritten pages, including 9 graps, 1 table, bibliography contains 75 references.

Results: The results of these studies suggest the possibility of synthesis of nitrogen-containing hydroxyl oligomers as flame retardants.

Conclusion and summary deals found: shown that the use of synthesized oligomers ionenovyh as catalysts, crosslinkers polyurethane composition makes it possible to obtain a uniform polyurethane foam structure, high strength and fire resistance.

Supervisor

prof. Magrupov F.A.

Aster of

Djumanov L.E.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**Факультет «Производство топлива и
Органических соединений»**

**Кафедра «Технология
Высокомолекулярных соединений и
Пластмассы»**

Учебный год 2012-2014

Магистрант Жуманов Л. Э.

**Научный руководитель: д.х.н.,
проф. Магруппов Ф.А.**

**Специальность «Технология
Высокомолекулярных
Соединений и пластмассы»**

АННОТАЦИЯ

Актуальность темы: Разработка эффективных менее токсичных, Каталитических систем, получение облегченных пенопластов и использование галлоидгидроксилсодержащих аммониевых соединений в качестве антеперенов.

Цель работы: Создание гомологического ряда гидроксилсодержащих аммониевых олигомеров и выявление технологических особенностей разработки огнестойких жестких пенополиуретанов с их применением.

Объект и предмет исследования: ЭХГ и олиглмеры аминотетраэтанолов.

Метод исследования: Химические и ИК-спектроскопические.

Научная новизна работы: впервые изучено взаимодействие гидроксилазотсодержащих соединений синтезированных на основе диэтанолamina и различных альдегидов с эпихлоргидрином.

Практическая значимость работы: Использование синтезированных аммониевых олигомеров позволяет получать огне- и влагостойкие пенополиуретаны.

Структура и объем диссертационной работы: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, приложения и составляет 70 страниц машинописного текста, включая, 9 графиков, 1 таблицы, список использованной литературы содержит 75 наименований.

Результаты исследования: Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности синтеза гидроксилхлоразотсодержащих олигомеров и использования их в качестве антипиренов при производстве пенополиуретанов.

Выводы и краткие предложения: Показано, что использование синтезированных аммониевых олигомеров в качестве катализаторов, сшивающих агентов полиуретановой композиции дает возможность получения ЖППУ с равномерной структурой, повышенной прочностью и огнестойкостью.

Научный руководитель: д.х.н., проф.

Магруппов Ф.А.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Перспективные направления понижения горючести жестких пенополиуретанов.....	5
1.2. Аммониевые высокомолекулярные соединения: синтез и направления использования	14
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
2.1. Характеристика материалов.....	22
2.2. Методика синтеза алкилдиаминотетраэтанол.....	25
2.3. Методика синтеза галогенгидроксилсодержащих аммониевых олигомеров.....	25
2.4. Методика синтеза жесткого пенополиуретана.....	26
2.5. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.....	25

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ	
ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Исследование условий синтеза и структуры олигомерных олигомеров.....	36
3.2. ИК-спектроскопическое исследование синтезированных олигомерных олигомеров.....	41
3.3. Разработка и исследование свойств жестких пенополиуретанов на основе синтезированных олигомерных олигомеров.....	50
ВЫВОДЫ.....	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	57
ПРИЛОЖЕНИЕ	65

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники способствует созданию в стране новейших технологий по производству изделий из местного сырья, а также изделий заменяющих импортируемые, исходя из проблем в отрасли производства. Согласно задачам, поставленным в книге Президента [1], научно исследовательским работам, проводимым в нашей стране, наша деятельность направлена на создание новейших технологий, экономию энергетических и природных ресурсов, создание изделий производимых на основе экологически чистых технологий. В текущем 2014 году предусмотрены реализация проектов, имеющих исключительно важное значение для дальнейшей диверсификации нашей экономики, в том числе интенсивное продолжение строительства Устьуртского газохимического комплекса на базе месторождения Сургиль, второй очереди Дехканабадского завода калийных удобрений и Кунградского содового завода, а также проекты по расширению

мощностей и углублению всей технологической цепочки на текстильных предприятиях [2].

Актуальность темы. Пенополиуретаны (ППУ) находят широкое применение в гражданском, промышленном и сельском строительстве, строительстве и восстановительных ремонтах промышленных холодильников и т.д. Такое разнообразие отраслей обусловлено во многом успехами науки и отрасли производящих уретановые материалы. В химии и технологии получения жёстких ППУ имеются ряд нерешенных проблем, к числу которых, в частности относятся; разработка эффективных, менее токсичных каталитических систем, получение облегченных пенопластов, поиск и синтез модификаторов свойств ППУ.

Исследованиями последних лет показана перспективность использования галоидгидроксилсодержащих аммониевых соединений в качестве антипиренов.

Цель работы. Создание гомологического ряда гидроксилсодержащих аммониевых олигомеров и выявление технологических особенностей разработки огнестойких жёстких пенополиуретанов с их применением.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих задач:

1. Исследование закономерностей образования и установления структуры гидроксилсодержащих аммониевых олигомеров.
2. Разработка технологии и исследование жёстких пенополиуретанов на основе синтезированных гидроксил-, хлор-, эпоксисодержащих аммониевых соединений.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые изучено взаимодействие гидроксилазотсодержащих соединений синтезированных на основе диэтанолamina и различных альдегидов с эпихлоргидрином. Показано, что при этом образуются гидроксилсодержащие аммониевые олигомеры за счет раскрытия

оксиранового цикла. Выявлено влияние природы мономеров на ход ониевой полимеризации.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на научно – технической конференции магистрантов, аспирантов, преподавателей и научных работников ТашХТИ г. Ташкент 2013-2014 у.г.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, приложения и составляет 69 страниц машинописного текста, включая 9 рисунка, 1 таблицы, список использованной литературы содержит 75 наименований.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1.Перспективные направления понижения горючести жестких пенополиуретанов.

Обладая комплексом ценных свойств, пенополиуретаны (ППУ) могли бы использоваться гораздо более широко, если бы обладали относительно высокой огнестойкостью.

Необходимо отметить, что разработка огнестойких полимеров, в частности ППУ, является комплексной задачей. При этом следует учитывать не только уменьшение горючести материалов, но и влияние используемых, веществ на технологические, эксплуатационные свойства пенопластов, их стабильность, экологические требования, доступность и стоимость замедлителей горения. На сегодняшний день не решена проблема получения и использования в структуре ППУ дешевого и доступного составляющего обеспечивающего пониженную горючесть

пенопластов при высоких физико-механических свойствах и сохранении на должном уровне технологических параметров.

Огнестойкость полимерных материалов, ППУ в том числе, можно повысить нанесением поверхностного защитного покрытия на изделия, химической модификацией полимер - основы, введением наполнителей, имеющих пониженную горючесть, использованием инертных и химических активных антипиренов [3,4].

Исследованы деструкция и пиролиз жестких ППУ, содержащих фосфинатные, фосфонатные или фосфатные антипирены (АП). При использовании в качестве АП фосфината AI, диметилпропанфосфоната, триэтилфосфата и полифосфата аммония с атомами Р с разной степень окисления и/или температурами деструкции проанализировано влияние степени окисления Р на действием АП в газовой фазах продуктов выделения и/или твердой фазах остатков. При исследования методом ТГА газообразные продукты выделения и твердые остатки проанализированы методами масс. спектрометрии и ИК - спектроскопии с преобразованием Фурье.[5]

На основе известной системы Вауфомох(полиол и из о цианат) которая применяется для изготовления формованного ППУ противопожарного назначения, была разработана специальная композиция для производства покрытий методом напыления с помощью специально подобранного для этих целей оборудования. Сама композиция отличается высокой технологичностью, полученное из нее ППУ – покрытие – отличными эксплуатационными свойствами и прежде всего огнестойкостью, которая обеспечивается за счет эффекта интумесценции при воздействии огня или высокой температуры.[6]

Горючесть ППУ, ПУ обусловлена образованием на ранних стадиях разложения горючих, летучих продуктов. Поэтому одним из путей создания огнестойких ППУ следует рассматривать направленный синтез и

модификация уретановых пенопластов с целью получения полимерных материалов с высокой термостабильностью и, следовательно, огнестойкостью. Сказанное можно осуществить введением в состав пенопластов гетеро атомов фтора, кремния, бора обладающих более высокой энергией связи углерод - гетеро атом, повышением температуры плавления полимер - основы ППУ за счет увеличения ароматичности, созданием плотносшитой структуры.

На основе двухкомпонентной системы реакциями миграционной полимеризации и частичной поликонденсации получены и испытаны жесткие ППУ. Исследовано влияние концентрации трис-(β -хлорпропил) фосфата (I), содержащегося в полиольном компоненте на воспламеняемость (ГОСТ 30402), горючесть (ГОСТ 30244), и дымообразование (ГОСТ 12.1.044), полученных ППУ. Концентрация антипирена в полиольной композиции составила 0;15, 3;18, 7; и 21,6 %. По результатам исследования на горючесть образцы, не содержащие I и содержащие 15,3 % относятся к горючим легко воспламеняемым материалам (группа Г4), а образцы с содержанием 18,7 и 21,6 % I к горючим материалом средней воспламеняемости (группа Г3) [7].

Изучение горения жестких ППУ в коническом калориметре показало, что с увеличением изоцианатного индекса полимера снижаются скорости выделения тепла, дыма и оксида углерода [8].

Разработана технология получения трудно горючего наполненного пенополиуретана с улучшенными физ.-мех. свойствами за счет одновременного применения наполнителя фосфогипса и антипирена[9].

Получены жесткие пенополиуретаны, содержащие меламинаполифосфат и меламинацианурат как антипирены. Более высокие мех. свойства и повышенную термоокислительную стабильность имеет ППУ, содержащий меламинацианурат, а более высокую огнестойкость- ППУ, содержащий меламинафосфат. Изоляционные свойства ППУ,

содержащего антипирены обоих типов, выше изоляционных свойств ненаполненного полимера [10].

Жесткие пенополиуретаны, наполненные смесью тригидрата алюминия (I) и трифенилфосфата (II), используемой в качестве замедлителя горения были получены с применением воды в качестве вспенивателя. Содержание I на такие свойства пенопласта как плотность, прочность, при сжатии, теплопроводность, огнестойкость, термостабильность, дымовыделение и морфологию. Плотность и прочность при сжатии наполненного I ППУ а сначала снижалась, а затем с повышением содержания I увеличивалась, не оказывая значительно снижало скорость распространения пламени и увеличивало предельную величину кислородного индекса. Добавление II улучшало огнестойкость и перерабатываемость ППУ а [11].

Исследовано влияние вспененного графита и полифосфатаммония, а также их смесей на огнестойкость и механические свойства жестких пенополиуретанов. Показано, что вспененный графит является более эффективным антипиреном по сравнению с полифосфатаммонием. Отмечено, что использование смесей антипиренов приводит к повышению механических свойств пенополиуретанов [12].

В патенте описаны полимерные композиции, включающие полиуретановые полимеры с частично заблокированным концом при помощи группы, содержащей по меньшей мере одно антимикробное четвертичное аммониевое соединение. Полимерная композиция, способная к образованию самостоятельного пленочного покрытия, применима для защиты от микроорганизмов или подавления их роста в сантехнических помещениях либо на конструкционных материалах в условиях повышенной влажности окружающей среды [13].

В качестве катализаторов при получении пенополиуретанов предложены композиции, содержащие амины, в частности,

диэтиламиноэтоксизтанол и/или диэтилэтаноламин, в водном или орг. растворе и орг. соединения к, Sn, Zn, а также третичный амин (триэтилендиамин, триэтиламин, силаморфолин). Использование указанных выше композиций обеспечивает высокую эффективность процесса и хорошую рециклизацию катализатора [14].

Для повышения тепло и огнестойкости, физико-механических свойств, уменьшение усадки при повышенных температурах в состав ППУ, пенополиизоциануратов, пенополикарбодиммидизоциануратов вводят фурфуриловый спирт [15-19] его олигомеры [20-25], олигомеры фурфуурола [26]. При этом олигомеры фурфуурола, фурфуурол является эффективным подавителем дымовыделения в пенополиизоциануратах, в то время в ППУ такой эффект не проявляют[27]. Следует отметить, что несмотря на перспективность и большую эффективность в снижении горючести химической модификации полимер-основыпенопластов на практике более широкой применение находят введение наполнителей и антипиренов в состав ППУ[5].

В то же время показана меньшая эффективность перлита в ППУ на основе фурановых олигомеров [25].

Жесткие ППУ с повышенной огнестойкостью получают импрегнированием в вакууме или под давлением раствором аморфного полибората натрия (ПБН). Образцы ППУ 10 мм, содержащие 134-690 % ПБН, выдерживают пламя газовой бутановой горелки 167-1144 с; температура противоположенной стороны образца остается $< 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Методом конич. калориметрии показано, что тепловыделение на воздухе ППУ, содержащими 150 и 690 % ПБН, составляет 8,8 и 4,1 МДж/м² , соотв. Механизм придания огнестойкости предложен на основе результатов исследований методами ТГА, ДСК и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что пены ПБН и образуемая угольная шапка изолируют ППУ от кислорода тепла[28].

Галогенсодержащие антипирены относят к основным или первичным замедлителям горения. Широкое применение получили хлор- и бромсодержащие антипирены. В качестве аддитивных замедлителей горения ППУ нашли применения гексабромэтан, тетрахлорэтан, тетрабромэтан, гексахлордодекан, хлорированные, бромированные парафины, хлорированные полифенилы, галоидированные бисфенолы, хлорированный полиэтилен, поливинилхлорид [29].

Композиция для получения пенополиуретана содержит полиэфирполиол с молекулярной массой 400-15000, соединение (молекулярная масса 62-399) с реакционноспособным атомом Н, воду и (или) порофор, добавки, катализатор, соединение, имеющее карбамидные и нитрильные группы и ди- или полиизоцианаты материалы обладают хорошими мех. свойствами и не выделяют формальдегид, в частности, при прессовании и при хранении во влажных условиях[30].

Относительно новым направлением в снижении горючести ЖППУ является использование в качестве галоидсодержащих антипиренов четвертичных аммониевых оснований мономерного и олигомерного характера. Для получения самозатухающих ППУ использованы аммонийные соли ароматических кислот, галоидводородные соли триэтиламина. Их можно вводить в подпольную композицию в количестве 1-50% масс. При этом можно дополнительно вводить синергические добавки - триокись сурьмы, соединения фосфора[29,31]. В этом аспекте весьма эффективными перспективными оказались гидроксилсодержащие фурановые четвертичные аммониевые олигомеры, которые также проявляют синергизм в смеси с фосфорхлорсодержащими соединениями. Это группа соединений в композициях для вспенивания выполняют функции активных антипиренов.катализаторов процесса вспенивания, эмульгаторов и благодаря наличию в составе фурановых гетероциклов способствуют

повышению коксового остатка ЖППУ и благоприятно сказываются на прочностных показателях пенопластов [32]. Результаты этих исследований стимулируют проведение работ по расширению круга гидроксилсодержащих аммониевых олигомеров и разработки малогабаритных ЖППУ с их применением.

Каталитические системы для получения жестких ППУ, возможно модифицированных изоциануратами, содержат четвертичные аммониевые соли формулы $[R_4N]^+X^-$ и гидрофобные амины (N-метилдициклогексиламин, N,N-диметилбензиламин). В приведенной формуле R-(не) насыщенные углеводородные группы, причем один из R-алкил или арил обязательно, X-остатки органич. кислот с $pK_a \leq 4,8$ (муравьиная, уксусная кислоты) [33].

В эластичный ППУ, полученный при взаимодействии полиола и толуиленизоцианата в присутствии аминного и оловосодержащего КТ, воды и метилхлорида (порофоры), вводили в качестве антипиренов продукты реакции бромир. ароматического диэфирдиола с уксусным ангидридом или с дифенилхлорфосфатом в сочетании с ароматическим фосфатом марки Antiblaze 519 [34].

Содержащие силиконы ППУ со сниженной горючестью получают обработкой изоцианатами α, ω гидроксид- или аминоалкилфункциональных силоксанов с вязкостью (25°) 50-500 мПа·с при 15-40° и давлении 900-1100 Па с добавкой пластинчатого графита, наполнителей, эмульгаторов, катализаторов и т.п. [35].

Жестких пенополиуретанполиизоцианураты (ППЦ) с повышенной огнестойкостью содержат слоистые силикатные наноглины и в качестве антипиренов разные количества 1,1,1,3,3-пентафторбутана и 1,1,1,3,3,3-гептафторпропана с добавками воды. При использовании наноглин в сочетании с соединениями с атомами брома и фосфора и станнатом цинка

горючесть ППЦ значительно уменьшается. Также исследовано в качестве антипирена ППЦ использование графита [36].

Для получения огнестойких пенополиуретанов используют композицию, включающую алкилзамещенный триарилфосфат и содержащее не менее 5% фосфора соединение три (2-этилгексил) фосфат, резорцин-бис(дифенилфосфат), три-н-бутилфосфат, три-изобутилфосфат или их смеси. Соотношение между вышеуказанными компонентами композиции может варьироваться в пределах 95:5-80:20. При использовании предлагаемой композиции, которая вводится в количестве 5-40% от веса полиола, достигается синергич. эффект снижения горючести пенополиуретана [37].

Пенополиуретаны с повышенной огнестойкостью получают на основе простых полиэфирполиолов, наполненных вспученным графитом. Вспенивание осуществляют при обработке выдуванием водой или ее парами. Исследовано влияние на огнестойкость ППУ содержания пенообразователя и в полиолах исходного бромгидрина, диаметра и степени вспучивания частиц графита и содержания синергич. добавок [38].

Исследовано улучшение мех. свойств и огнестойкости жестких ППУ при использовании в качестве наполнителя частиц вспененного графита (ЧВГ), капсулированных в слоистом ПММА 22,09 %. Добавление 10 % капсулированных ЧВГ в ППУ значительно увеличивает их прочность и модуль упругости при сжатии, что связывают с хорошей диспергируемостью капсулированных ЧВГ в ПММА-матрице [39].

Рассмотрено решение экологич. проблемы, связанной с образованием и хранением фосфогипса. Предложен простой в реализации метод, позволяющий значительно снизить пожарную опасность жесткого ППУ. Реализация предложенного способа снижения пожарной опасности ППУ осуществляется за счет введения антипирена одновременно с гипсосодержащим наполнителем [40].

Исследованы методами ТГА и конич. калориметрии термич. свойства и огнестойкость эластичных ППУ, содержащих в качестве антипиренов полимепы с аминогруппами (ПАГ). По величинам огнестойкости, предельного кислородного индекса, образованию шапки и дыма, СО и СО₂ сделан вывод о высокой стабильности получаемых ППУ. Энергия активации деструкции ППУ при добавлении ПАГ уменьшается на ~ 50 кДж/моль, что свидетельствует о каталитич. Действии ПАГ на ППУ разложение и карбонизацию [41].

Нелетучие КТ, содержащие иминовые связи и третичные амины использованы для получения пенополиуретанов [42].

Исследованы мех.свойства, термопроводимость, морфология, абсорбция воды, термо- и огнестойкость ППУ, получаемых с использованием в качестве пенообразователя воды и содержащих в качестве антипирена частицы вспениваемого графита размером 180 и 300 мкм. Показано, что ППУ с более крупными частицами вспениваемого графита имеют более высокие мех.свойства и огнестойкость [43].

Композиции для изготовления жестких ППУ или пенополиизоциануратов с повышенной огнестойкостью содержат (%) 1-50 легко вспениваемых частиц графита размером <200 мкм и 99-50 ППУ с замкнутыми ячейками. В качестве пенообразователей используют бутан, гексан, эфир, н-, изо- и циклопентан. Смешение компонентов и вспенивание осуществляют *insitu* при экструзии взаимодействием полиизоцианатов и полиолов в присутствии первичного пенообразователя [44].

В качестве катализаторов при получении пенополиуретанов предложены композиции, содержащие амины, в частности, диэтиламиноэтоксигэтанол и/или диэтилэтаноламин, в водном или орг. растворе и орг. соединения К, Sn, и Zn, а также третичный амин.

Использование указанных выше композиций обеспечивает высокую эффективность процесса и хорошую рециклизацию катализатора [45].

Разработана технология получения трудногорючего наполненного пенополиуретана с улучшенными физ.-мех. свойствами за счет одновременного применения наполнителя – фосфогипса и антипирена [46].

Представлены результаты исследований по установлению взаимосвязи между параметрами вспенивания и свойствами пенополидиенуретанов. Показано, что при совместном использовании в качестве катализаторов уретанообразования третичных аминов и оловоорганич. соединений достигается синхронизация кинетич. параметров, что способствует получению материалов с однородной мелкочаеистой структурой и улучшенными физ.-мех. свойствами[47].

Таким образом проведенный краткий анализ литературы показывает, что на сегодняшний день доминирующим направлением снижения горючести жестких пенополиуретанов является введение в их состав замедлителей горения. По природе атомов способствующих снижению горючести и механизму их огнегашения антипирены делятся на вещества действующие в газовой и твердой фазе. При этом наилучший эффект достигается при совместном использовании замедлителей горения, действующих в газовой и твердой фазах, т.е. синергических смесей фосфор-галоген, фосфор-азот, фосфор-галоген-азот. На сегодняшний день одним из широких применяемых доступных антипиренов являются галогеназотесодержащие вещества. Эффективность действия этих замедлителей горения зависит от природы связи углерод-галоген и способностью образовывать коксовый слой на границе твердой и газовой фаз. При всем этом наличие активных функциональных групп в их структуре позволяет устранить такие недостатки известных антипиренов. Как миграция их со временем из жесткого пенополиуретана, приводящая к ухудшению прочностных и теплофизических свойств материалов. В

этой связи в качестве антипиренов ППУ весьма перспективны гидроксилсодержащие аммониевые олигомеры. Однако на сегодняшний день примеры использования их для повышения огнестойкости пенополиуретанов немногочисленны, а исследования, посвященные синтезу гидроксилсодержащих четвертичных аммониевых олигомеров с целевым назначением для снижения горючести пенопластов и вовсе отсутствуют. По этой причине следующей раздел литературного обзора диссертации посвящен химии и применению высокомолекулярных соединений с аммониевыми группами макроцепи - ониевым полимерам.

2.2. Аммониевые высокомолекулярные соединения: синтез и направления использования.

В последнее время большое внимание привлекают полимеры содержащие реакционноспособные функциональные группы, в частности ониевые полимеры, содержащие в основной цепи макромолекул положительно заряженные, атомы азота. Наличие в структуре полимеров реакционноспособной функциональной группы позволяет расширить области практического применения ониевых полимеров в различных отраслях народного экономики.

Реакцию образования ониевых полимеров предлагается называть ониевой полимеризацией, так как в ходе реакции, протекающей по поликонденсационному механизму с образованием их неионных веществ четвертичных аммониевых группировок, не происходит отщепления низкомолекулярных продуктов[48]. Ониевая полимеризация протекает за счет нуклеофильного замещения атомов галогена (X) при атаке гетероатомов (У), способным переносить неподеленную пару электронов на положительно поляризованный атом углерода, соединенный с электрофильным заместителем. При этом электронодонорный атом переходит в аномально валентный ион [48-51] а электрофильный заместитель - в анион, составляющий с ним ионную пару.

Синтезируют ЭС на основе продукта бромирования канифоли, модифицированной акриловой кислотой, и эпихлоргидрина. ЭС (эпоксидное число 0,26 моль/100г), отвержденная 3,3'-дииминодифенилсульфоном, имеет хорошую огнестойкость[52]

Получен нанесенный на макропористую смолу четвертичный аммониевый бисульфат и эффективно использован в катализируемом гидролизе эпоксидов или азиридинов, в мягких условиях в отсутствие металла, с образованием соответствующих 1,2-диолов и β -амино спиртов с высокими выходами. Катализатор легко получается и рециклизуется[53]

Исследован механизм каталитического фенолиза и ацидолиза эпихлоргидрина (ЭХГ). Для объяснения каталитической активности триалкиламинов и тетраалкиламмониевых солей в реакциях нуклеофильных реагентов с α -оксидами в качестве катализатора использован (3-хлор-2-гидроксипропил) триметиламмоний хлорид, полученный в реакции триметиламмоний хлорида с ЭХГ. Изучена кинетика реакции ЭХГ с карбоновыми кислотами и фенолами[54]

Синтезированы ионные жидкости на основе четвертичного аммония, содержащие алкилкарбонатную группу. Для этих ионных жидкостей изучены плотность, вязкость, электропроводность, термическая и электрохимическая устойчивость. Установлены, что ширина электрохимического окна жидкостей составляет около 5,0 В. Обсуждена природа взаимодействий ионных жидкостей с солями лития [55]

Эпоксидное соединение формулы I получают реакцией антрагидрохинона формулы II с эпихлоргидрином. В формулах R^1-R^{10} – алкил C_{1-6} , $n > 0$, A^1 , A^2 – атомы Н или щелочных металлов. Расплав эпоксидного соединения обладает высокими мех. свойствами, тепло- и влагостойкостью[56]

Установлено, что при использовании в эпоксиаминных композициях циклокарбонатсодержащих модификаторов образуется матрица с более

редкое сеткой, чем в случае использования эпоксидсодержащих модификаторов такого же строения. Однако наличие в структуре гидроксилуретановых фрагментов, способных к сильным физическим взаимодействиям, позволяет получать композиции с более высокими физико-механическими свойствами[57].

Рассмотрено влияние молекулярной функциональности и строения фрагмента, связывающего 3,4-эпоксициклогексановые циклы алициклических эпоксидных соединений на физико-механические свойства и термостойкость полимеров при использовании в качестве отвердителя ангидрида изометилтетрагидрофталевой кислоты в количестве 0,8 от стехиометрического и ускорителя 2,4,6 (тридиметиламинометил) фенола[58].

Олефиновые альдегиды и эпоксиды с терминальными двойными связями взаимодействуют с Гриньяровскими реагентами, и ацетаты, полученные из образующихся спиртов, подвергаются расщеплению двойной связи при обработке с $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в присутствии NaIO_4 с образованием ацетоксидикислот. Гидролиз с LiOH позволяет получить гидроксидикислоты[59].

Разработан метод получения эпоксиаминопропионитрилов аллилового и пропаргилового рядов путем взаимодействия эпихлоргидрина с соответствующими (аллил- или пропаргил) пропионитрилами с последующим дегидрохлорированием образующихся хлоргидринов, которые могут быть использованы как синтоны в органическом синтезе. Показано, что синтезированные азот- и кремнийсодержащие эпоксидные соединения могут быть использованы в качестве модификаторов эпоксидионосовой смолы для улучшения их физико-механических свойств[60].

Приведены данные о синтезе пленочных полимерных четвертичных оснований, обладающих высокими показателями статической обменной емкости (4,26-8,1 мг-экв/г), прочности при растяжении (9,6-20,1 МПа) и

термически стабильных до 250-260 °С. Достижение указанных свойств обеспечивается путем модификации пленочных продуктов конденсации поли -4-винилпиридина и полиэпихлоргидрина или кремнийорг. Хлорметильными производными[61].

Использован метод неклассической аффинной хроматографии для изучения флавоноидной фракции препаратов гинкго билоба с применением эпоксиазодсорбента аффинного типа [азо- ААФТ; 4-аминоантипирин (АНТП)] [62].

Азотсодержащие фурановые соединения способны образовать полимеры путем самопроизвольной полимеризации с эпихлоргидрином. Так, показано, что при взаимодействии эпихлоргидрина с бис-этиламинодифурилсианом образуются олигомеры хорошо растворимые в воде. Повышение температуры синтеза выше 45°С приводит к образованию сшитых полимеров. Аналогичные олигомеры получены самопроизвольной полимеризацией с амино-пропилтрифурилсианом. Синтезированные олигомеры использованы в качестве отвердителей эпоксидных смол [63].

Этот путь синтеза водорастворимых фурановых олигомеров с активными группами, открывает большие возможности для фурановых соединений и позволяет создать экологически чистые технологические процессы. Кроме того, возможность проведения реакции в мягких условиях почти исключают побочные реакции и устраняет недостатки традиционных методов полимеризации фурановых соединений. Однако синтезированные водорастворимые фурановые ионенные олигомеры не получили широкого распространения из-за дороговизны и труднодоступности исходных кремнийорганических фурановых аминов, а также ограниченности числа фурановых аминов пригодных для этих целей. Использование же фурановых аминоспиртов позволяет синтезировать гидроксилгалогенсодержащие фурановые олигомеры с регулируемой функциональностью и строением [32].

Синтезированы отверждающие агенты для ЭС путем взаимодействия форполимера с концевыми аминными группами с эпоксициклическими эфирами олеиновой кислоты. Показано влияние длины углеродной цепи модифицированных отверждающих агентов на свойства отвержденной ЭС: термостойкость, прочность при разрыве, прочность на удар по Изоду и относительное удлинение при разрыве[64].

Научно обоснован синтез новых олигомерных поверхностно-активных веществ на основе эпихлоргидрина с рядом азот- и кремнийсодержащими фурановыми соединениями, разработана технология получения олигомерных веществ[65].

Продукты химической модификации рапсового масла (РМ) исследовали вискозиметрическим, теплофизическим, термогравиметрическим методами. Установлено, что наращивание молекулярной массы РМ и появление в его цепи функциональных групп (эпоксициклов или гидроксильных групп) уменьшает его способность к кристаллизации. Показано, что гидроксильные группы в составе модифицированного РМ способны взаимодействовать с диизоцианатами с образованием уретансодержащих соединений[66].

Целью работы являлось исследование взаимодействия на границе раздела фаз эпоксидных олигомеров и наполнителей, с целью регулирования свойств материала. Изучено адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз эпоксидной олигомер-минеральные наполнители. Определены кислотно-основные центры на поверхности модифицированных и немодифицированных наполнителей и их влияние на свойства композиционных материалов[67].

Исследовано влияние низковязкого эпоксидного олигомера DER-330, активного разбавителя ДЭГ-1, жидкого отвердителя изо-МТГФА и температуры на реологические свойства хлорсодержащего эпоксидного олигомера марки ЭХД. Установлено, что, вводя модификаторы и изменяя

температуру от 40 до 60 °С , вязкость хлорсодержащего эпоксидного олигомера можно варьировать в широких пределах от 0,1 до 60 па*с[68].

Олигомерные металлокомплексы, полученные из олигомера на основе ЭХГ, 4-амино-1,2,4-триазола и соли кобальта являются стабилизаторами поливинилхлорида. Эффективной концентрацией металлокомплексов является 1%. [69]. Комплексы олигомера из ЭХГ и бензимидазола с солями меди использован в качестве стабилизаторов полиамидов. Выявлен синергизм металлокомплекса из ацетата меди с йодистым калием [70], Наличие в составе четвертичных аммониевых оснований подвижного галоида, атома азота открывает новое направление их применения антипиренов пластмасс. Так для снижения горючести ПЭВД с ИР 5-7 г/10 мин использован олигомер на основе эписбромгидрина и N,N'-дифенилгуанидина. При этом они проявляют синергизм при совместном использовании с Sb_2O_3 [71]. В этом аспекте весьма перспективными являются четвертичные аммониевые основания с функциональными группами, способными реагировать с полимером, что было наглядно показано на примере гидроксилсодержащих фурановых аммониевых олигомеров [32].

Таким образом,ониевая полимеризация позволяет В зависимости от природы, строения и условий проведения процесса, получать высокомолекулярные соединения с активными функциональными группами. Весьма перспективным галоидосодержащим мономером является апибромгидрин, апибромгидрин благодаря возможности регулирования направления реакции в зависимости от природы условий проведения реакции. Полифункциональность, полиэлектролитный характер и т.п. определяют широкое применение четвертичных аммониевых солей в качестве ионнообменных смол, флокулянтов, антистатиков, структурообразователей, модификаторов поверхности наполнителей в полимерных композиционных материалах,

удерживателей наполнителей в производстве бумаги. В последние годы четвертичные аммониевые соли стали апробироваться и в качестве антипиренов для снижения горючести полимеров. Снижение горючести актуален, в особенности, для пенополиуретанов, которые характеризуются высокоразвитой поверхностью, способствующие быстрому распространению пламени. Среди известных способов снижения горючести наибольшее распространение получило введение в состав пенополиуретанов антипиренов. При этом эффективное огнегашение достигается при совместном использовании синергических смесей антипиренов. Одним из серьезных недостатков использования антипиренов является их "выпотевание" из полиуретанов в процессе эксплуатации или хранения. Этот недостаток возможно устранить использованием активных и высокомолекулярных антипиренов. В свете изложенного весьма перспективными являются использование гидроксилсодержащих четвертичных аммониевых оснований, содержащих подвижный галоид и атом азота, а также гидроксильные группы. Эффективность данного класса замедлителей горения убедительно было показано на примере гидроксилсодержащих фурановых аммониевых олигомеров. Результаты этих работ стимулируют развитие исследований в направлении расширения круга этих соединений.

Коллективом ученых представителем которого является и автор этой работы синтезированы гомологический ряд гидроксил-содержащих азометинов. На примере одного представителя этого ряда - фурфуриледенаминоэтанола и была показана возможность синтеза гидроксилсодержащих аммониевых олигомеров и возможность его использования в качестве активного антипирина жестких пенополиуретанов [15]. Эти исследования смогут послужить отправной точкой в решении вышеуказанной проблемы. При этом для синтеза гидроксилсодержащих аммониевых олигомеров могут быть использованы

гомологический ряд гидроксилазотсодержащих соединений, полученных реакцией моноэтаноламина с альдегидами [15] и эпихлоргидрин[72]. Исходя из результатов этих работ в данной диссертации нами поставлена задача синтеза ониевого эпоксидных олигомеров на основе алкилдиаминотетраэтанолов с эпихлоргидрином. Этот выбор исходного сырья обусловлен близостью природ ранее синтезированного фурфурилиденаминоэтанола и гомологического ряда гидроксилазотсодержащих соединений и вероятно аналогичным механизмом их реакции с эпихлоргидрином. Положительное её решение позволит предложить для отрасли производства и переработки пластмасс перспективные огнегасящие добавки.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

2.1. Характеристика материалов

Диэтаноламин



Молекулярный вес.....105,14

Плотность ρ_4^{45} 1,0966

Показатель преломления n_D^{45} 1,4776

Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$27

Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$ 280;150

Органическое соединение, представитель класса аминоспиртов, густая маслянистая жидкость, смешивается с водой во всех отношениях.

Диэтаноламин очищают перегонкой в вакууме из колбы с елочным дефлегматором при остаточном давлении 12 мм рт.ст. Отбирают фракцию, отгоняющуюся при 150 $^{\circ}\text{C}$.

Формальдегид (муравьиный альдегид)

НСНО

Молекулярный вес.....	30,023
Плотность ρ^{-20}	0,8153
Температура плавления, °С	118
Температура кипения.....	19,2

Газ со своеобразным запахом, легко растворимый в воде и водном растворе метилового спирта. Получается и применяется в виде водного раствора — формалина, содержащего около 40 г формальдегида в 100 мл воды. Смешивается с водой и спиртом. При попадании формалина на кожу или слизистые оболочки следует промыть их водой, 2% раствором соды и снова водой.

Ацетальдегид (уксусный альдегид)

С₂Н₄О

Молекулярный вес	44,05
Плотность ρ_4^{45}	0,783
Показатель преломления n_D^{45}	1,3392
Температура плавления, °С	-123,5
Температура кипения, °С	20,2

Бесцветная, легко подвижная жидкость с резким характерным запахом. Смешивается с водой, спиртом, эфиром, хлороформом. Водный раствор расслаивается при добавлении твердого хлористого кальция. В присутствии воздуха и влаги медленно окисляется в уксусную кислоту. Ацетальдегид очень летуч. *С воздухом образует взрывоопасные смеси состава 3,97-57 объемн. %.* Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Работу со значительными количествами ацетальдегида необходима проводить в вытяжном шкафу.

Изомасляный альдегид

С₄Н₈О

Молекулярный вес.....	72,11
-----------------------	-------

Плотность г/см ³	0,8
Показатель преломения n_D^{45}	1,3729
Температура плавления, °С	-65
Температура кипения °С	63

Бесцв. Прозрачная жидкость с резким запахом альдегида. Типичный представитель насыщ. алифатич. альдегидов. Растворимость в воде, гр/100 мл, при 20 °С: 7,5. Растворимость в других растворителях: смешивается со этанолом, эфиром, ацетоном, хлороформом, бензоле, толуоле, дисульфиде углерода.

Фурфурол



Молекулярный вес	96,08
Плотность г/см ³	1,1598
Показатель преломения n_D^{45}	1,5261
Температура плавления, °С	-38,7
Температура кипения °С	169;91,5(60 мм рт.ст)

Чистый фурфурол – бесцветная или слегка желтоватая жидкость со своеобразным запахом. От действия света, тепла, воздуха и минеральных кислот быстро темнеет и осмоляется. В 100 г воды растворяется 9,1 г альдегида (13 °С). Смешивается с метиловым и этиловым спиртами, эфиром, бензолом и уксусной кислотой. Перегоняется с водяным паром. Фурфурол очищают непосредственно перед применением перегонкой в вакууме из колбы Вюрца с дефлегматором при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу.

Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан)



Молекулярный вес	92,53
Плотность г/см ³	1,1807

Показатель преломления n_D^{45}	1,4381
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-25,6
Температура кипения $^{\circ}\text{C}$	116,1

Бесцветная подвижная жидкость с характерным приятным запахом. Плохо растворим в воде: в 100 г воды растворяется 5 г эпихлоргидрина. Растворяется в спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах. Гидролизуется щелочами. Взрывоопасен, температура вспышки $40,5^{\circ}\text{C}$. Токсичен. Пары раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При попадании на кожу эпихлоргидрин необходимо быстро смыть водой с мылом.

Эпихлоргидрин очищают перегонкой из колбы с елочным дефлегматором при нагревании на глицериновой бане в вытяжном шкафу.

Свойства растворителей и органических соединений использованные в работе

Наименование	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	Плотность $\text{Кг}/\text{М}^3$	Показатель преломления	Степень чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хи м.ч
Этиловый спирт	78,4	789	1,3614	Хи м.ч
Этилацетат	77,15	901	1,3726	Хи м.ч
Камфора	178,5	990	-	Хи м.ч
Уксусной Ангидрид	115,3	982	1,5092	Хи м.ч

Пиридин	152,0	950	1,4269	Хи м.ч
---------	-------	-----	--------	-----------

Очистке растворителей и органических соединений проводили по методам описанных в литературе.

2.2. Методика синтез алкилдиаминотетраэтанол

Алкилдиаминотетраэтанол синтезировали по методике приведенной в работе [73].

2.3. Методика синтеза галогенгидроксилсодержащих аммониевых олигомеров

В трехгорлую колбу снабженную мешалкой, термометром и делительной воронкой загружают рассчитанное количество гидроксилазотсодержащего соединения и при температуре 30 °С через делительную воронку вводят в течение 30-60 мин эпихлоргидрин. Температуру 30 °С поддерживают с помощью водяной бани. Скорость прикапывания зависит от температуры реакционной среды. После окончания прикапывания эпихлоргидрина, реакционную массу при постоянном перемешивании и температуре 30 °С выдерживаем в течение 5 часов, наблюдая все время за вязкостью реакционной среды.

2.4. Методика синтеза жесткого пенополиуретана

В полиэтиленовом или фарфоровом стакане емкостью 0,5 л. Взвешивают на технических весах лапрол-805, лапрамол-294, воду и КЕП-I по приведенной рецептуре. Затем в стеклянном стакане емкостью 100-150 мл. взвешивают полиизоцианат. После этого содержимое полиэтиленового стакана тщательно перемешивают мешалкой до образования однородной массы. К приготовленной таким образом смеси быстро добавляют полиизоцианат, перемешивают мешалкой очень быстро и осторожно и заливают композицию в заранее подготовленную картонную коробку (не допускается во время вспенивания перемещать и наклонять картонную коробку). Наблюдая за процессом вспенивания, по окончании вспенивания

необходимо выдержать коробку с пенополиуретаном при 50 °С в течение 2-х часов в термошкафе. После этого вынимают блок пенопласта и подвергают испытанию.

2.5. 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.[74]

2.5.1. Определение содержания гидроксильных групп и 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 окиссоединений 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 оттирывают щелочью.

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

Приборы: колбы круглодонные с шлифованными 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 г гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002 г 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:

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

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.

2.5.2. 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 камфора, хорошо растворяющие олигомера.

	$T_{пл}$	K
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфора	178,4	400

Использовали $T_{пл}$ чистого растворителя. Заполнит капилляр 2 точно 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 помещают в пробирку, которую вставляют в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью ВМ-5. Температура повышается со скорости 2°C/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 закрытой пробирке на масляной бане при температуре на 20°С 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

$$M_n = Km_2 1000/mT$$

где: К - молекулярная дисперсия растворителя;

m_1, m_2 - навеска растворителя и исследуемого вещества соответственно;

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

2.5.3. Исследование структуры синтезированных продуктов ИК – спектроскопическим методом.

ИК-спектры исходных и синтезированных соединений снимали на спектрофотометрах UR-20 и UR-75. Образцы брали в виде порошков на подложке из бромистого калия.

2.5.4. Определение вязкость

Вискозиметр капиллярный стеклянный ВПЖ-1 предназначен для определения кинематической вязкости жидкостей по ГОСТ 33-66.

Диаметр капилляра – 0,86 мм.

Порядок работы:

Испытуемая жидкость заливается в чистый вискозиметр через трубку (1) так, чтобы уровень ее установился между отметками M_3 и M_4 . На концы трубок (2) и (3) надевают резиновые трубки, причем первая из них снабжена краном и резиновой грушей, вторая – краном.

Вискозиметр устанавливают вертикально в жидкостный термостат так, чтобы уровень воды находился на несколько сантиметров выше расширения (8).

При температуре измерения выдерживают прибор не менее 15 минут, после чего засасывают (грушей) при закрытой трубке (3) жидкость выше отметки M_1 примерно до половины резервуара (8) и перекрывают кран, соединенный с трубкой (2).

Если вязкость жидкости менее 500-1000 сантистоксов, открывают кран на трубке (2) и освобождают зажим на трубке (3).

При более вязких жидкостях сначала открывают трубку (3), затем трубку (2).

Далее измеряют время понижения уровня в трубке (2) от отметки M_1 до отметки M_2 .

Необходимо при этом обращать внимание на то, чтобы к моменту подхода уровня жидкости к отметке M_1 в расширении (6) образовался висячий уровень, а в капилляре не было бы пузырьков воздуха.

Вязкость вычисляется по формуле, приведенной выше, по среднему (из нескольких измерений) времени истечения жидкости.

Кинематическая вязкость жидкости определяется по формуле:

$$V = \frac{g}{9.807} * T * K$$

Где: V - кинематическая вязкость жидкости в $\text{мм}^2 \cdot \text{с}$

K – постоянная вискозиметра $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^2$ (0,03193)

T – время истечения жидкости в секундах

g – ускорение свободного падения в месте измерения в $\text{м}/\text{с}^2$

2.5.3.Определение удельной ударной вязкости

Сущность метода

Метод основан на определении количества работы, необходимой для разрушения образца при испытании его на изгиб ударной нагрузкой, отнесенной к площади поперечного сечения.

Образцы для испытаний

Для испытания используются образцы прямоугольной формы с размерами сторон $15 \pm 0,2 \times 10 \pm 0,2 \times 120 \pm 1$ мм. Образцы вырезаются не ближе 20 мм от края плиты так, чтобы их продольная ось была перпендикулярна направлению вспенивания. Образцы должны иметь ровную поверхность без раковин, трещин, следов обработки и других видимых дефектов. Для испытания берется не менее пяти образцов. Перед испытанием образцы кондиционируют в течение 24 час. При температуре 20 ± 2 °С. Определение удельной ударной вязкости проводится на маятниковом копре.

Проведение испытаний

Перед испытанием замеряют ширину и толщину образцов в трех местах: на концах и середине с точностью до 0,1 мм. Проверяют угол взлета маятника без образца. Потеря энергии при свободном вылете маятника не должна превышать 2 % от наибольшего запаса энергии копра. Образец устанавливают на опоры так, чтобы удар пришелся по его широкой стороне. При этом образец должен плотно прилегать к вертикальным стенкам опор. Поднимают маятник в верхнее исходное положение, в котором он удерживается защелкой, и устанавливают стрелку шкалы в начальное положение. Затем освобождают маятник, давая ему свободно падать. После разрушения образца маятник останавливают и по шкале производят отсчет работы, затраченной на разрушение образца, с точностью равной половине цены деления шкалы копра. Удар по образцу производят только один раз. Образец не разрушившийся при испытании должен быть заменен другим.

Расчет результатов

Удельная ударная вязкость определяется по формуле:

$$a = \frac{A}{S} \text{ (кгс * см/см}^2\text{)}$$

где: а – удельная ударная вязкость;

А – работа, затраченная на излом образца, кгс*см;

S – площадь поперечного сечения, см².

Подсчет производится с точностью до 0,1 кгс * см/см².

За окончательный результат принимается среднее арифметическое из пяти измерений. Не принимаются в расчет образцы, обнаружившие дефекты в месте излома.

2.5.4.Определение водопоглощения

Сущность метода

Метод основан на определении количества воды, поглощенной образцом пенопласта после пребывания его в течение 24 часов в дистиллированной воде при нормальном или повышенном гидростатическом давлении. Метод не применим для материалов, заметно набухающих в воде.

Образцы для испытаний

Для испытания используются прямоугольные образцы в виде кубика с длиной ребра $30 \pm 0,5$ мм. Образцы должны иметь ровную поверхность без видимых дефектов материала и механической обработки без поверхностной пленки. Количество образцов для испытаний должно быть не менее трех.

Проведение испытаний

Подготовленные для испытания образцы взвешивают в воздухе и измеряют их размеры. Помещают образцы в проволочные рамки и опускают в открытый сосуд с дистиллированной водой так, чтобы они были полностью погружены в воду и не соприкасались друг с другом и со стенками сосуда. Появляющиеся на поверхности образца воздушные пузырьки снимают с помощью стеклянной палочки. По истечении 5 минут

производят первое взвешивание и определяют вес образца вместе с рамкой в воде (P_1). Выдерживают образцы в течение 24 часов (если время выдержки не указывается в технических условиях на материал) в воде в открытом сосуде или в автоклаве при гидростатическом давлении и производят повторное взвешивание, определяя новое значение веса образца с рамкой в воде (P_2).

Расчет результатов

Количество воды в граммах, поглощенной образцом, определяется как разность результатов, полученных при втором и первом взвешиваниях.

$$\Delta P = P_2 - P_1$$

Где: P_2 - вес образца с рамкой в воде через 24 часа в граммах;

P_1 - вес образца с рамкой в воде через 5 минут в граммах.

В весовой доле, поглощенной воды по отношению к начальному весу образца (B_p).

$$B_p = \frac{P_2 - P_1}{P_0} * 100 (\%).$$

Где:

P_0 - первоначальный вес образца в граммах;

Результаты, полученные на образцах, заметно деформировавшихся по форме при выдержке в воде, могут быть выражены только в весовой доле поглощенной воды (B_p).

Оценка горючести пенопластов

Метод свободного горения

Образцы для испытаний

Для испытаний используются образцы прямоугольной формы с размерами сторон 150x15x15 мм. Образцы должны иметь ровную поверхность без раковин, трещин, следов механической обработки и других видимых дефектов. С поверхности должна быть удалена пыль,

образующаяся при их вырезке. Перед испытанием образцы кондиционируют в течение 24 часов при температуре 20 ± 2 °С.

Аппаратура

Прибор состоит из металлической рамы, имеющей иглы для удержания испытуемого образца. Одно из сторон рамы подвижна. Рама укрепляется на штативе под углом 30° к горизонтали на высоте, необходимой для работы. Для взвешивания образцов используются любые весы, с точностью до 0,01 г.

Проведение испытаний

Подготовленные для испытания образцы взвешивают с точностью до 0,01 г (P_0) и измеряют по длине. Образец закрепляют иглами в раме. Под нижний конец образца подводят пламя спиртовки. Высота пламени должна быть не менее 40 мм. Поджог образца производят в течение 10 сек, после чего спиртовку удаляют. Сжигание образцов производят в закрытом вытяжном шкафу при выключенной вентиляции. После испытания образец вынимают из рамы и взвешивают с точностью до 0,01 г (P_1).

Расчет результатов

$$\delta P = \frac{P_0 - P_1}{P_0} * 100 (\%)$$

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. Исследование условий синтеза и структуры ониевых олигомеров.

На сегодняшний день ониевые-ионеновые олигомеры используются практически во всех отраслях. В основном ониевые олигомеры синтезируются на основании активных функциональных мономеров и эпихлоргидрина. Но с созданием таких олигомеров процесс полимеризации не заканчивается, функциональность олигомеров постоянна уменьшается. Поэтому в структуре таких олигомеров два и более реакционно способные функциональные группы имеют большое значение при получении различных полимерных композиций на их основе.

На сегодняшний день большое значение имеет синтез ониевых олигомеров в состав которых входит гидроксил, хлор и эпоксидные группы. До сегодняшнего дня изучены аммонийные олигомеры которые в составе имеют галоген, гидроксил и эпоксидные группы, полученные взаимодействием алкиламоноэтаноламинов с эпихлоргидрином (ЭХГ) [72].

Продолжая эти исследования нами изучены условия синтеза галоген, гидроксил и хлорсодержащих органических олигомеров на основе алкилдиаминотетраэтанов с ЭХГ.

Синтез таких олигомеров по нашему предположению дает возможность резко увеличить функциональность и по третичному азоту и по иону хлора и по эпоксидным группам этих соединений.

Реакцию проводили в двух стадиях. Сначала на основе ДЭА и различных альдегидов (формальдегид, уксусный альдегид, изомасляный альдегид, фурфурол) синтезировали алкилдиаминотетраэтанолы [73]. После полученный алкилдиаминотетраэтанолы подвергали взаимодействию с ЭХГ в соотношении 1:2 и получаем хлор-, гидроксил-, эпоксид содержащие аммонийные олигомеры.

При взаимодействии метилдиаминотетраэтанола с ЭХГ получили метилтетрагидроксиэтилдиэпоксиэтилдиаммонийхлорид (МТГЭДЭПДАХ). Вязкость 50 % го диметилформаидного раствора составила 265,8 сек. Тот же раствор в течении 3 х месяцев постепенно увеличивает свою вязкость до 364,8; 450 и 480 сек. (Рис.1.).

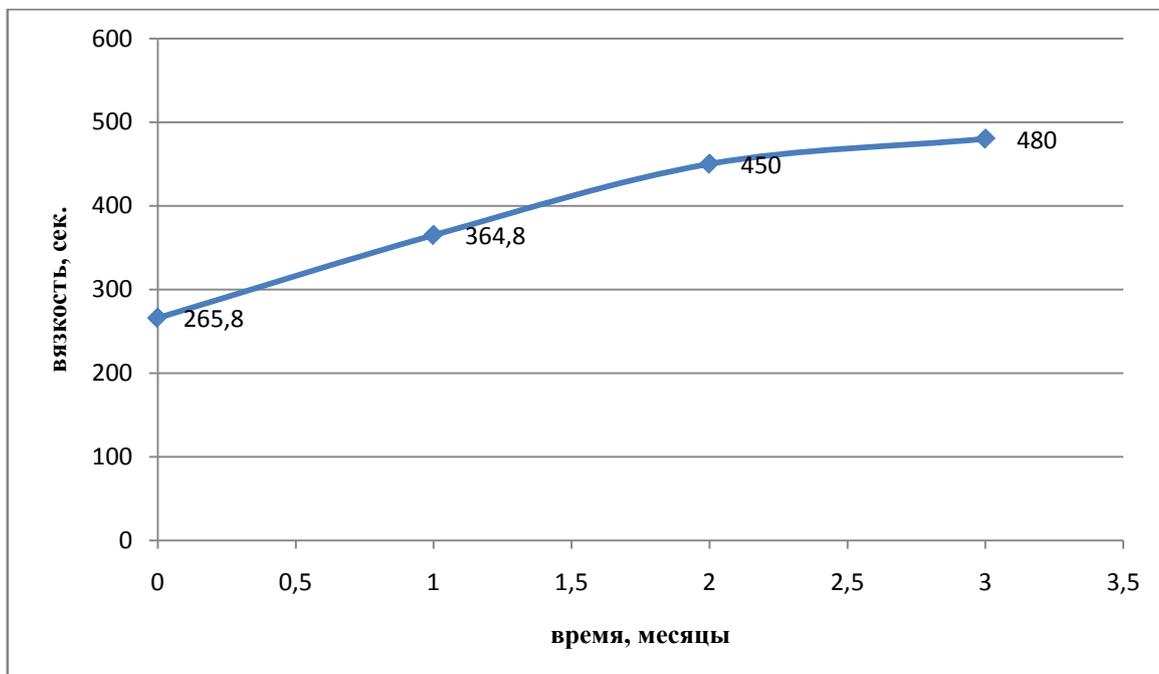


Рис.1. Зависимость изменения вязкости 50 % ного раствора МТГЭДЭПДАХ в диметилформаиде от времени хранения при комнатной температуре.

В то же время вязкость самого МТГЭДЭПДАХ храненного без растворителя и растворенного только через 3 месяца после синтеза до 50 % ный концентрации в диметилфармоиде повысилась до 633 сек. Изменение относительной вязкости МТГЭДЭПДАХ при хранении как в растворе так и без раствора показывает, что с истечением времени при комнатной температуре хотя и медленно, но протекает дальнейший процесс олигомеризации. Причем в присутствии растворителя дальнейший процесс олигомеризации протекает медленнее.

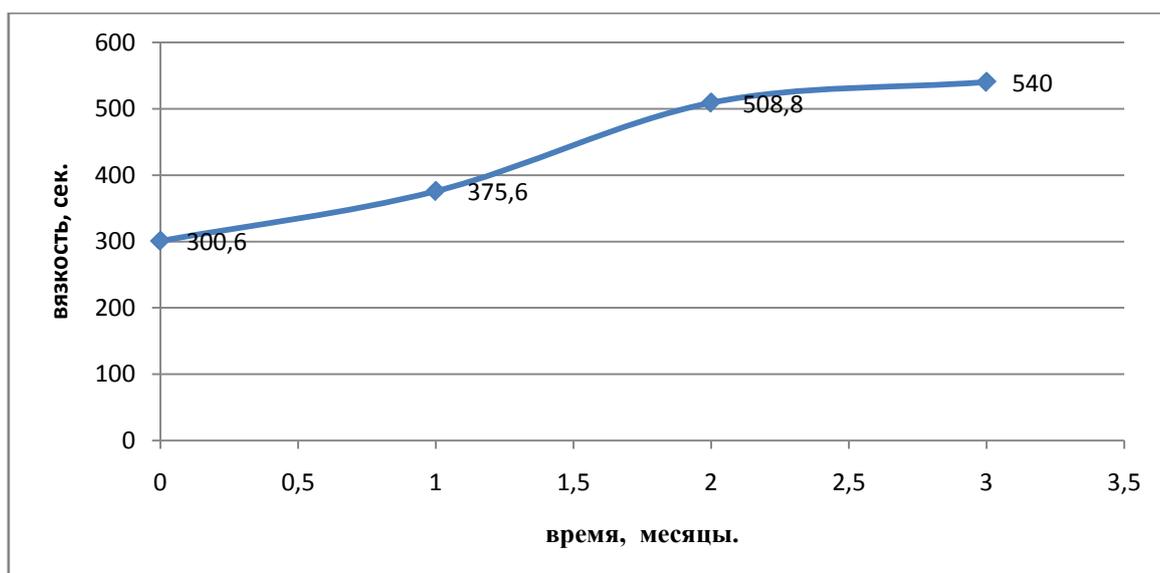


Рис.2. Зависимость изменения вязкости 50 % ного раствора ЭТГЭДЭПДАХ в диметилформаиде от времени хранения при комнатной температуре.

Аналогично ведет себя и этилтетрагидроксиэтилдиэпоксипропилдиаммонийхлорид (ЭТГЭДЭПДАХ) синтезированный на основе этилдиаминотетраэтанол и ЭХГ. Если 50 % ый диметилформамидный раствор в течение 3 месяцев постепенно полимеризуясь повышает свою вязкость от 300,6 до 375,6 ;

508,8 и 540 сек (Рис.2.), то 50 % ый диметилформаидный раствор храненного олигомера без растворителя показывает величину относительной вязкости через 3 месяце хранения равную 740,4 сек.

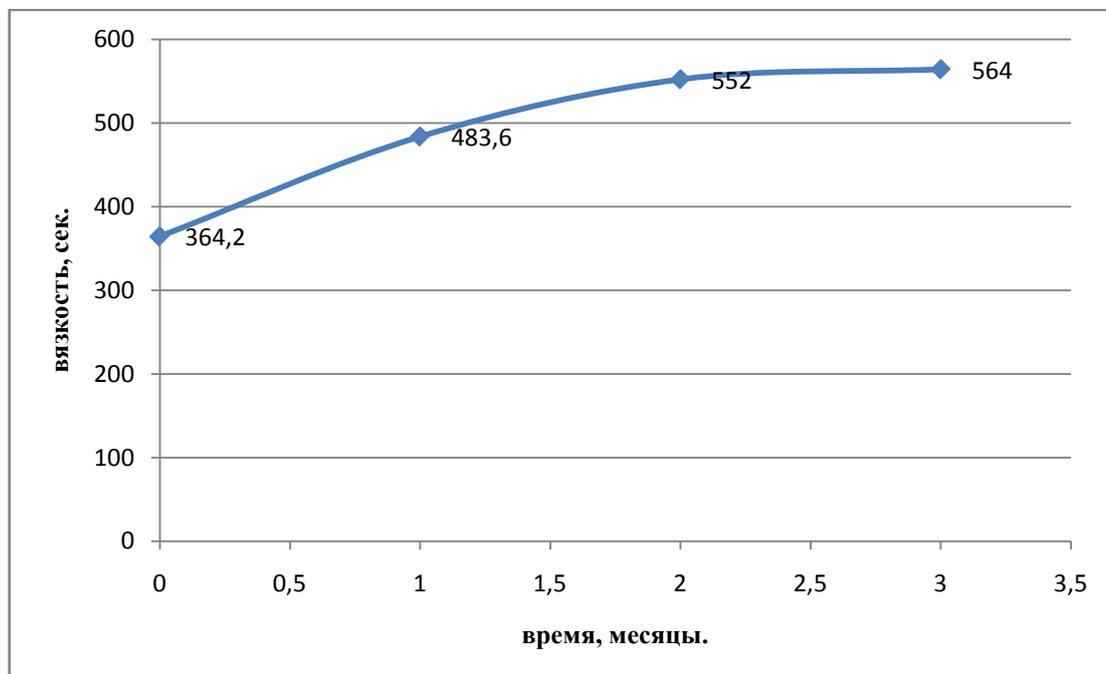


Рис.3. Зависимость изменения вязкости 50 % ного раствора ИБТГЭДЭПДАХ в диметилформаиде от времени хранения при комнатной температуре.

При переходе на изобутилтетрагидроксиэпоксипропилдиаммонийхлорид (ИБТГЭДЭПДАХ) полученного на основе изобутилдиаминотетраэтанол и ЭХГ (Рис.3.) и фурфурилтетрагидроксиэтилдиэпоксипропилдиаммонийхлорид (ФТГЭДЭПДАХ) полученный на основе фурилдиаминотетраэтанол и ЭХГ (Рис.4.) изменения вязкости аналогичны. Так в случае ИБТГЭДЭПДАХ при хранении в течении 3 месяцев 50 % ый диметилформаидный раствор меняет свою вязкость от 364 сек до 483,6; 552 и 564 сек.(Рис.3.).

При хранении без растворителя вязкость 50 % го раствора ИБТГЭДЭПДАХ повысилась через 3 месяца 1022,4 сек.

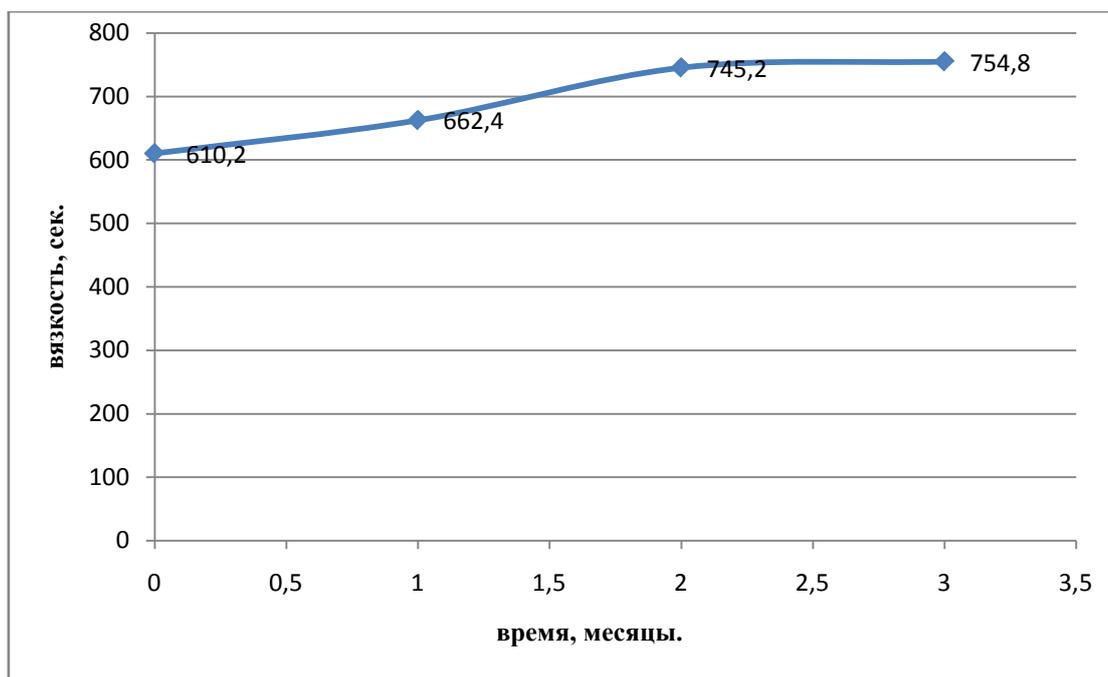


Рис.4. Зависимость изменения вязкости 50 % ного раствора ФТГЭДЭПДАХ в диметилформамиде от времени хранения при комнатной температуре.

В исходном состоянии самым вязким в исследуемом ряду является ФТГЭДЭПДАХ (Рис.4.). Так вязкость 50 % го диметилформамидного раствора этого продукта равняется 610,2 сек. В течении 3 месяцев его вязкость увеличивается постепенно до 662,4; 745,2 и 754,8 сек. А вязкость 50 % ного диметилформамидного раствора храненного в течение 3 месяцев без растворителя ФТГЭДЭПДАХ составил 1205,4 сек.

Анализ кривых всех рисунков показывает, что с увеличением размера алкильного радикала в исходном олигомере происходит повышение их начальной вязкости от 265,8 сек до 300,6; 364,2 сек ; и 610,2 сек.

В то же время если в течении 3 месяцев вязкость 50 % го раствора МТГЭДЭПДАХ повысилась в 1,8 раз, то этот показатель в ЭТГЭДЭПДАХ 1,79 , в ИБТГЭДЭПДАХ 1,55 и в ФТГЭДЭПДАХ 1,23 раза.

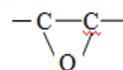
Эти цифры свидетельствуют о том, что увеличение размера алкильного заместителя создают стерическое препятствие и повышение вязкости (следовательно молекулярной массы) ониевых олигомеров протекает более медленно.

Проведенные исследования по синтезу и изменению вязкости со временем алкилтетрагидроксиэтилдиэпоксипропилдиаммонийхлоридов позволило осуществить синтез ряда новых ониевых олигомеров. Так как эти олигомеры синтезированы впервые, то необходимо изучить химическое строение этих олигомеров. По этому в следующем подразделе мы провели ИК-спектроскопические исследования синтезированных продуктов.

3.2. ИК-спектроскопическое исследование синтезированных ониевых олигомеров.

Исследование ИК-спектров исходных продуктов показал, что на ИК-спектре эпихлоргидрина (Рис.5.) наблюдаются полосы пропускания метилхлоридной группы (-CH₂Cl) в областях 723-760, 1267 и 1433 см⁻¹ . полосы пропускания при 853, 927 и 1267 см⁻¹ относятся к эпокси (Рис.5.) связям. К метиленовым

связям (-CH₂-) ЭХГ относятся полосы пропускания при 2924, 2964, 3005 и 3059 см⁻¹ .



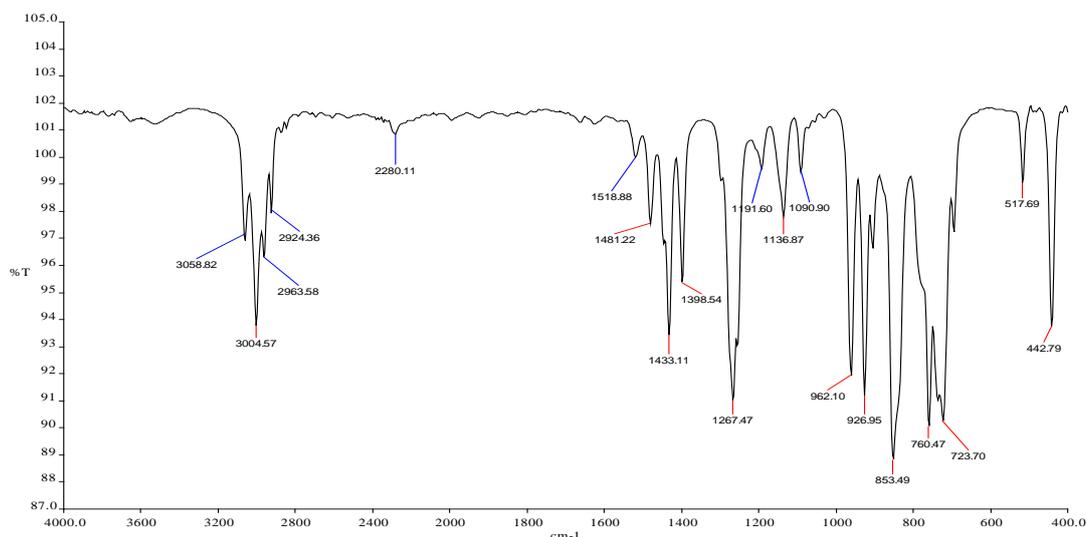
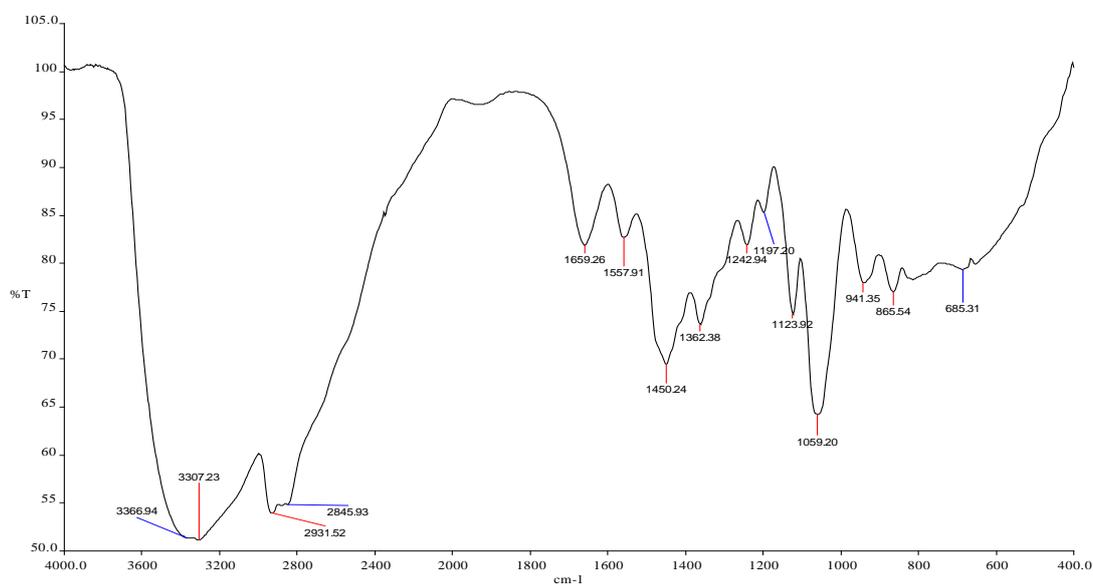
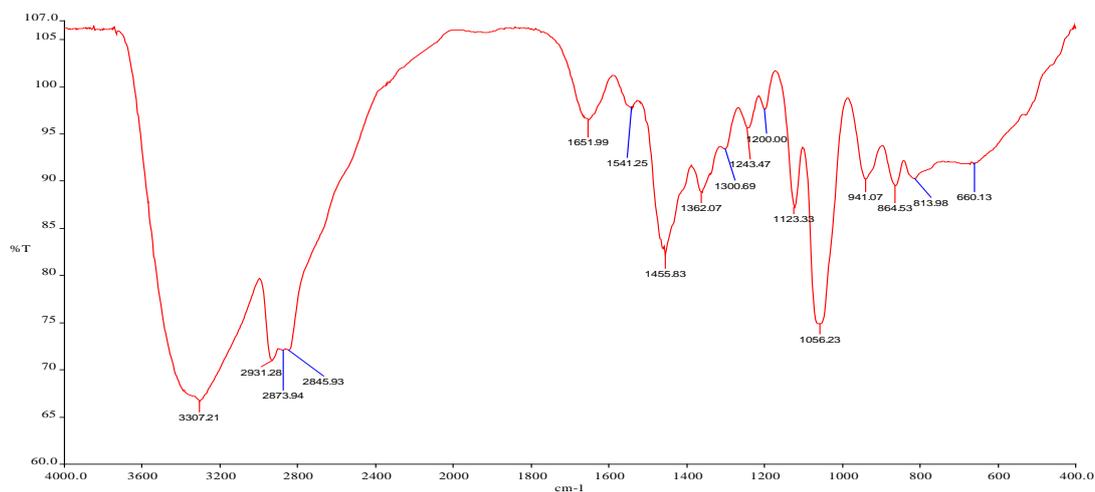


Рис.5. ИК спектр: Эпихлоргидрин.

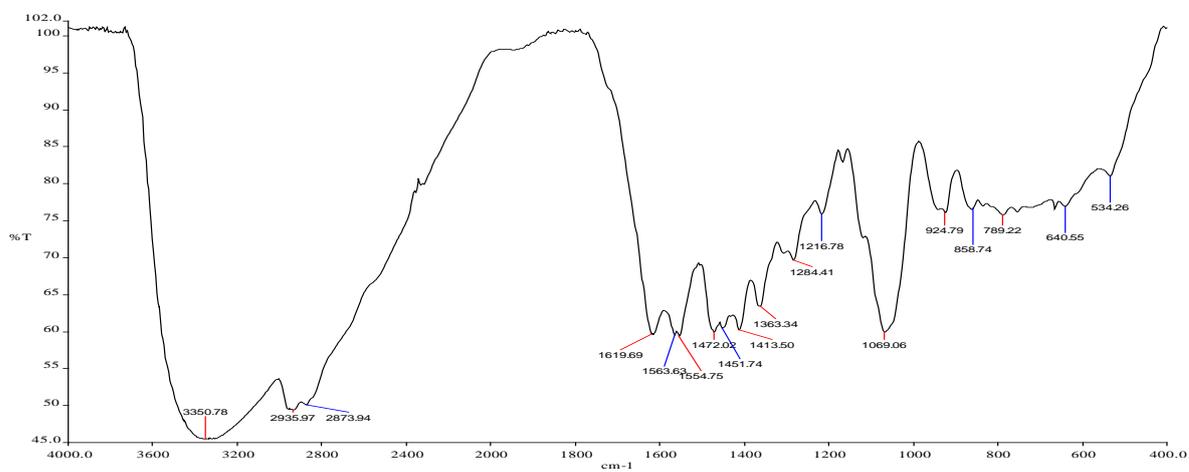
На ИК-спектрах алкилдиаминотетраэтанолов (Рис.6.) имеются широкие полосы с пиком в области 3307 см^{-1} (в ИК-спектрах метилдиаминотетраэтанолола (МДАТЭ) и этилдиаминотетраэтанолола (ЭДАТЭ)), в области 3351 см^{-1} (изобутилдиаминотетраэтанолола (ИБДАТЭ)) и в области 3383 см^{-1} (фурилдиаминотетраэтанолола (ФДАТЭ)) относящиеся к гидроксильным группам в мономерах и олигомерах.



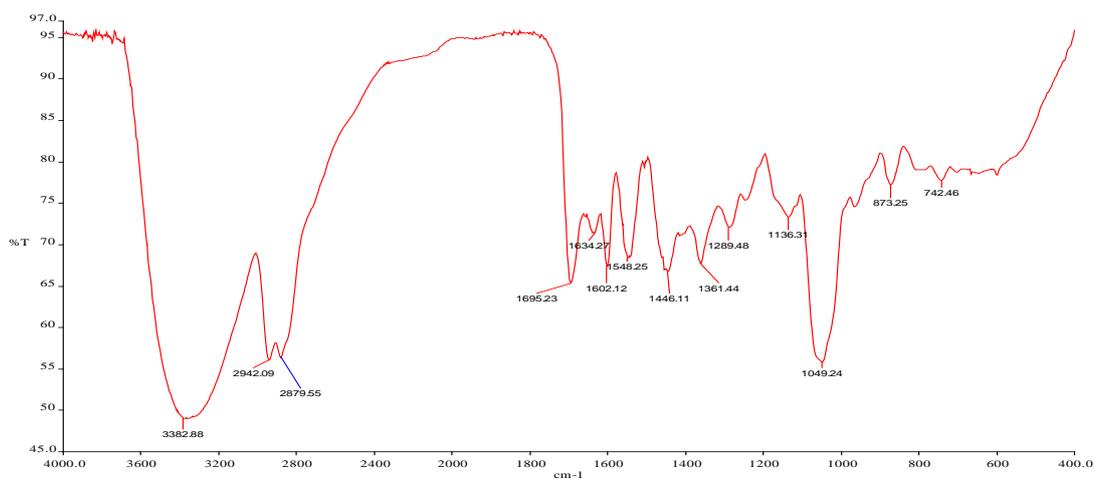
а)



б)



в)



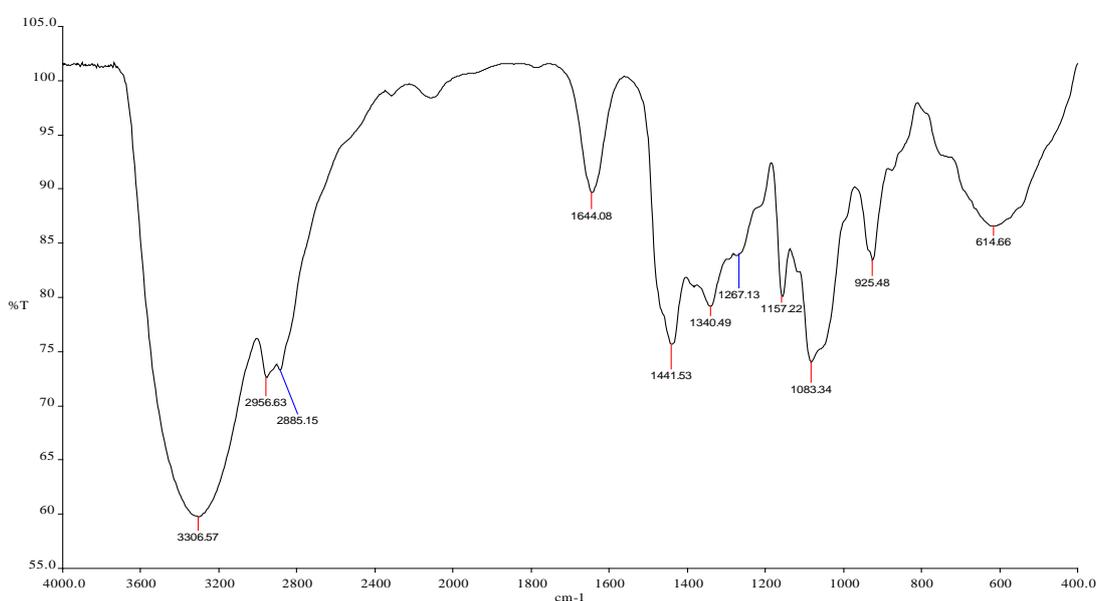
г)

Рис.6. ИК спектры: а) МДАТЭ, б) ЭДАТЭ, в) ИБДАТЭ, г) ФДАТЭ.

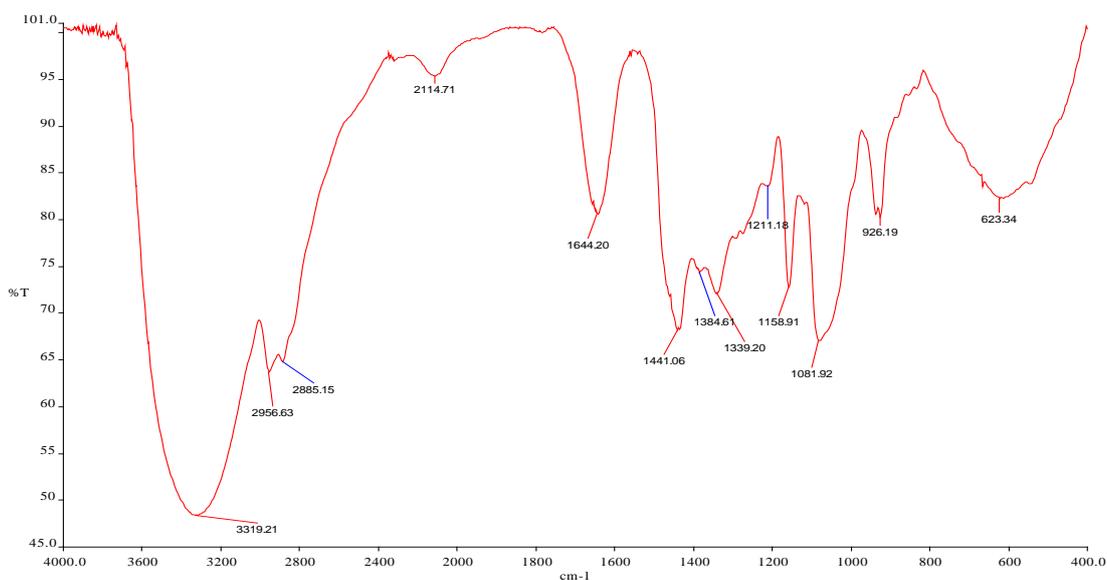
Причем с увеличением размера алкильрадикала эти пики смещаются в область более высокой полосы пропускания. На ИК-спектрах соединений также имеются характерные для метильных групп полосы пропускания.

На ИК-спектрах МДАТЭ (Рис.6.а.) и (Рис.6.б.) это полосы с пиками при 2931 и 2846 см^{-1} . А на ИК-спектрах ИБДАТЭ (Рис.6.в.) и ФДАТЭ (Рис.6.г.) эти полосы пропускания также смещены в область длинных волн и проявляются соответственно в областях 2939 и 2874 см^{-1} (Рис.6.в.) и 2942 и 2880 см^{-1} (Рис.6.г.).

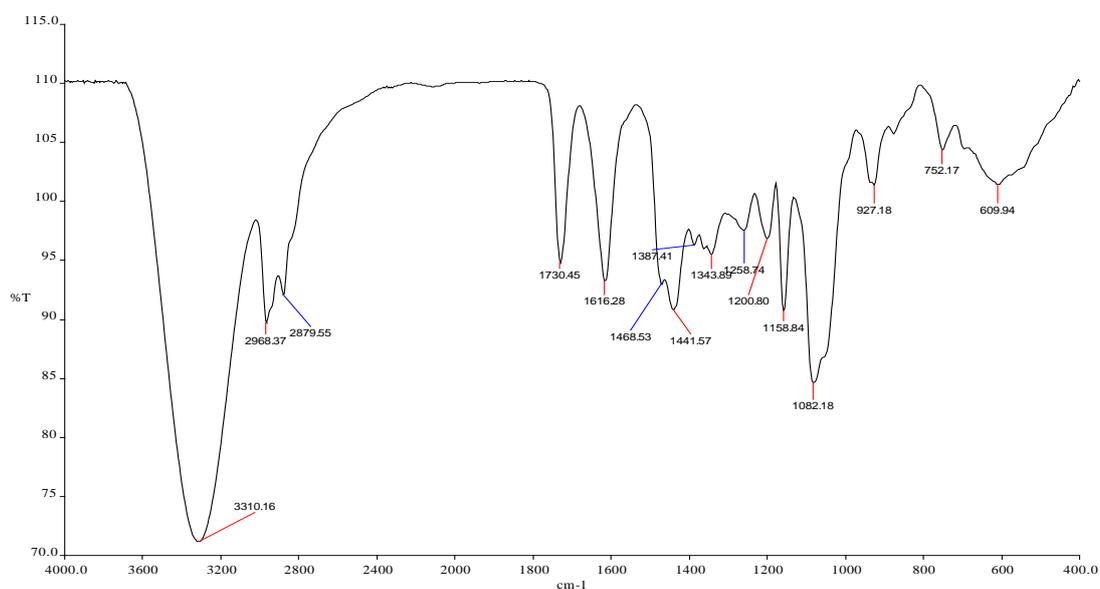
ИК-спектры полученных продуктов приведены на (Рис.7.).



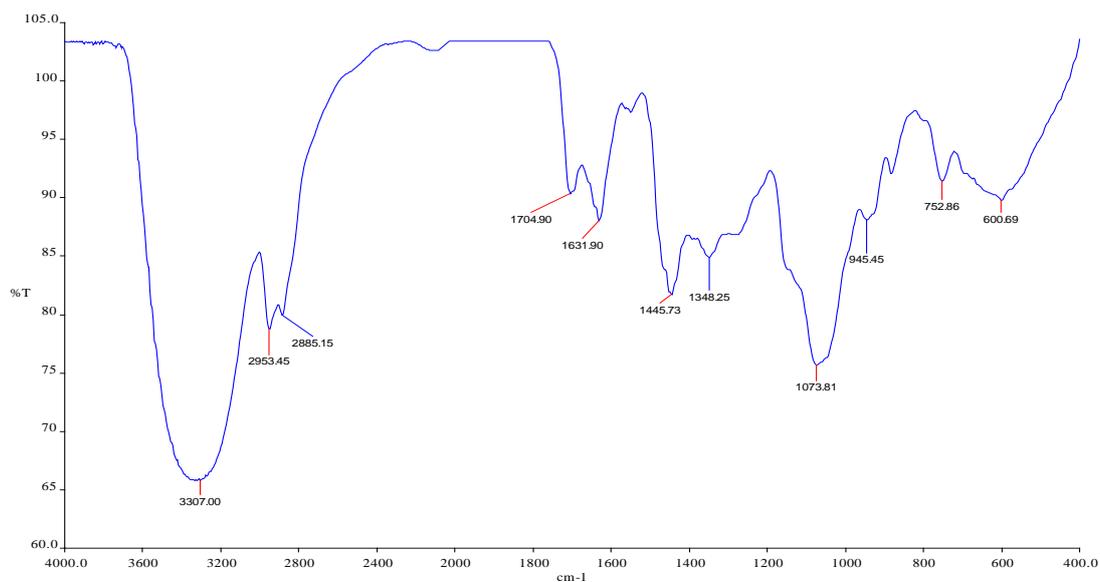
а)



б)



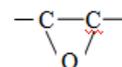
в)



г)

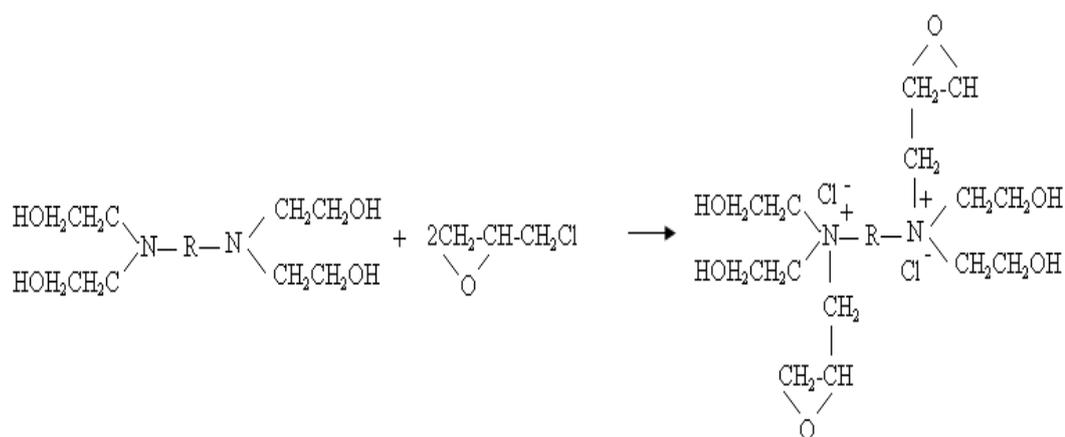
Рис.7. ИК спектры: а) МТГЭДЭПДАХ, б) ЭТГЭДЭПДАХ, в) ИБТГЭДЭПДАХ, г) ФТГЭДЭПДАХ.

На ИК - спектрах (Рис.7.) имеются полосы пропускания в областях 927-925 см⁻¹ (Рис.7.а,б,в.) и в области 945 см⁻¹ (Рис.7.г.) и очень слабые полосы пропускания в области 1267 см⁻¹ характерные для

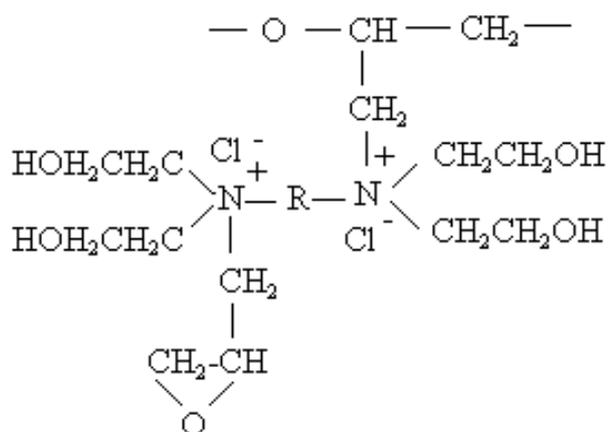


эпоксидных групп. Слабость второй полосы поглощения и появление полосы пропускания в областях 1083-1073 см⁻¹ характерная для простых эфирных связей (-CH₂-O-) свидетельствует о том, что часть эпоксидных групп уже в процессе синтеза участвует в реакциях полимеризации, которая продолжается при хранении этих олигомеров, о чем свидетельствует возрастание вязкости (молекулярной массы) этих олигомеров.

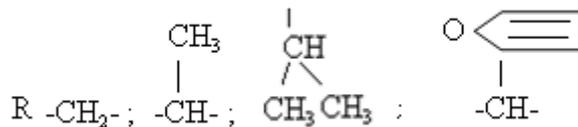
На основании анализа ИК-спектров продуктов взаимодействия ЭХГ с алкилдиаминотетраэанолами на первой стадии образуются четвертичные аммонийные соли по следующей схеме:



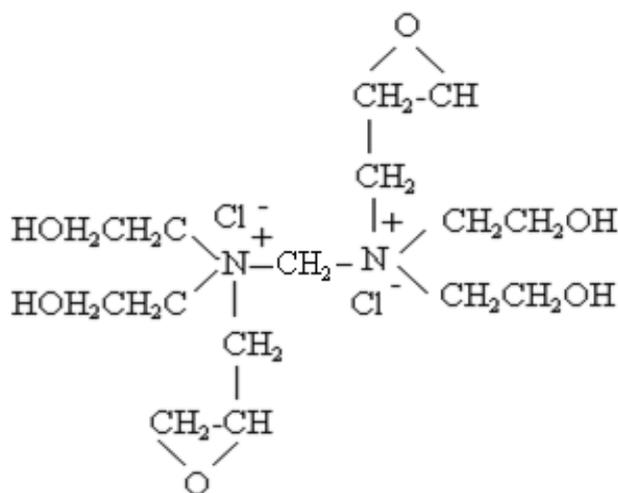
Параллельно при синтезе, а также при хранении протекает вторая стадия реакции по следующей схеме:



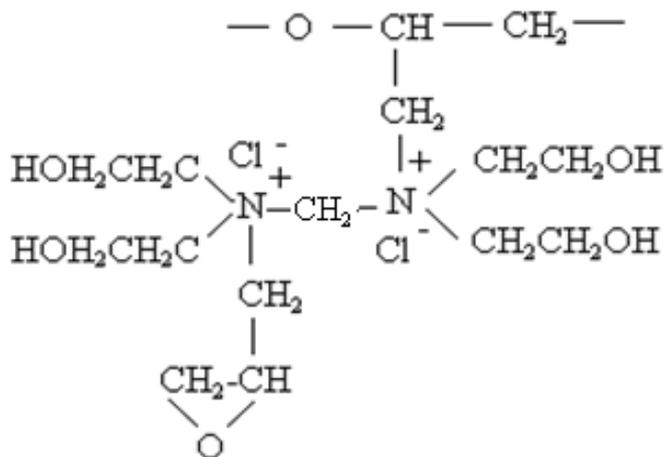
где:



Согласно этой схеме реакции структуру соединения первичного взаимодействия метилдиаминотетраэтанолэ и 2 х молей эпихлоргидрина можно представить следующим образом:

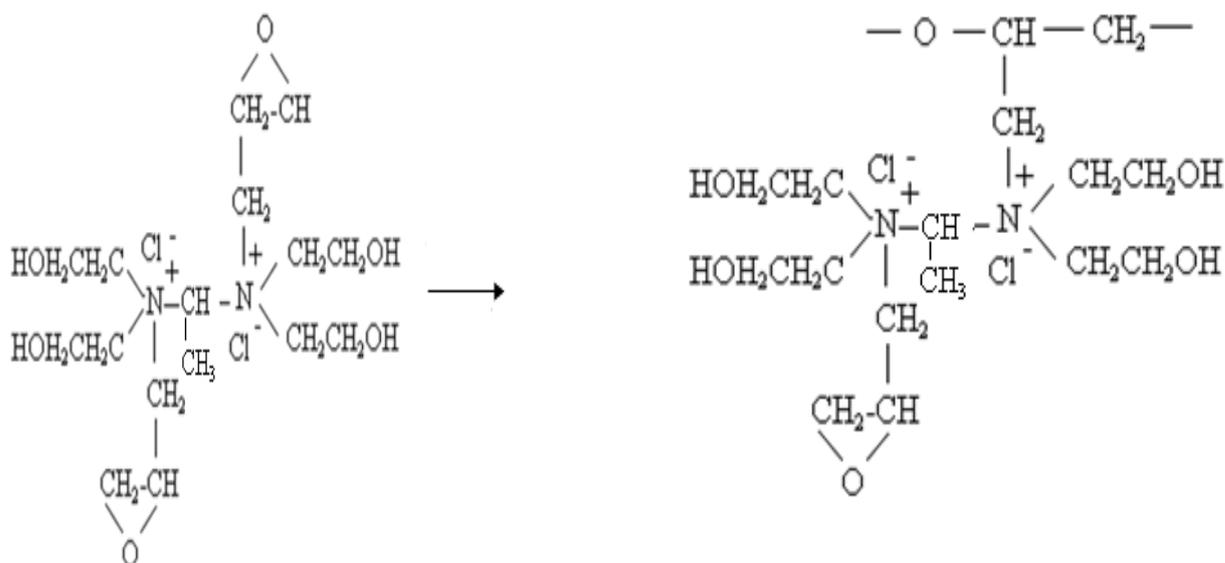


Структура этого олигомере после полимеризации одной эпоксидной группы:

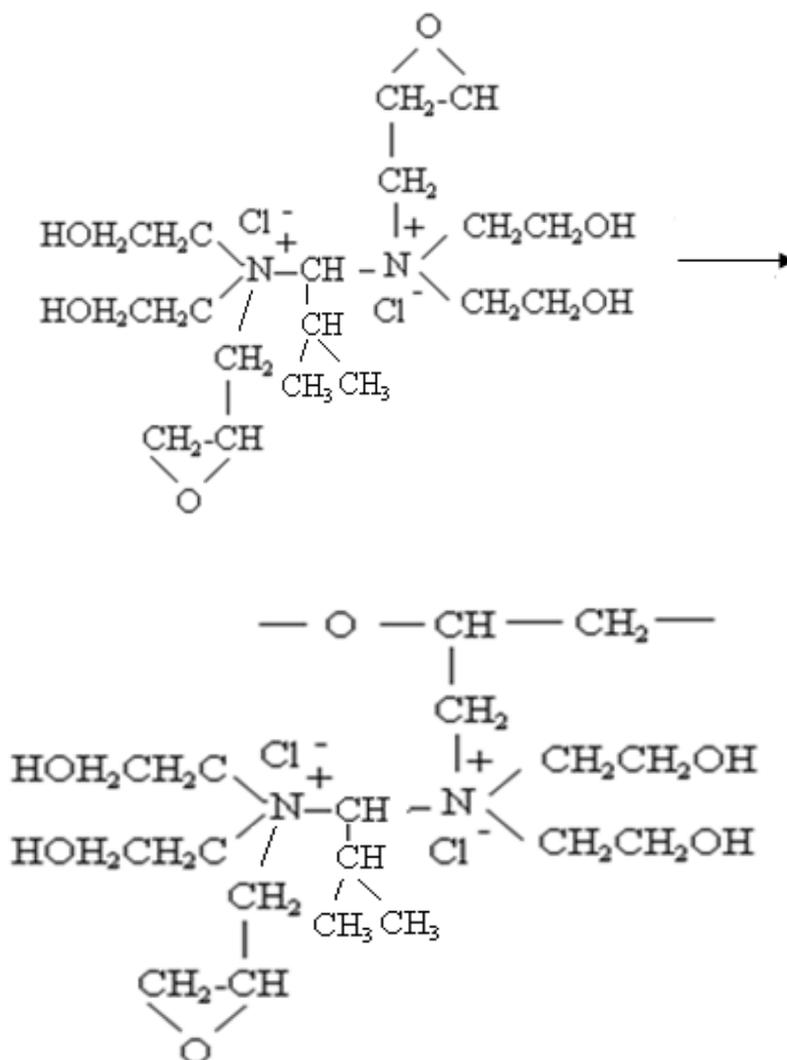


Аналогично можно представить структуры других продуктов.

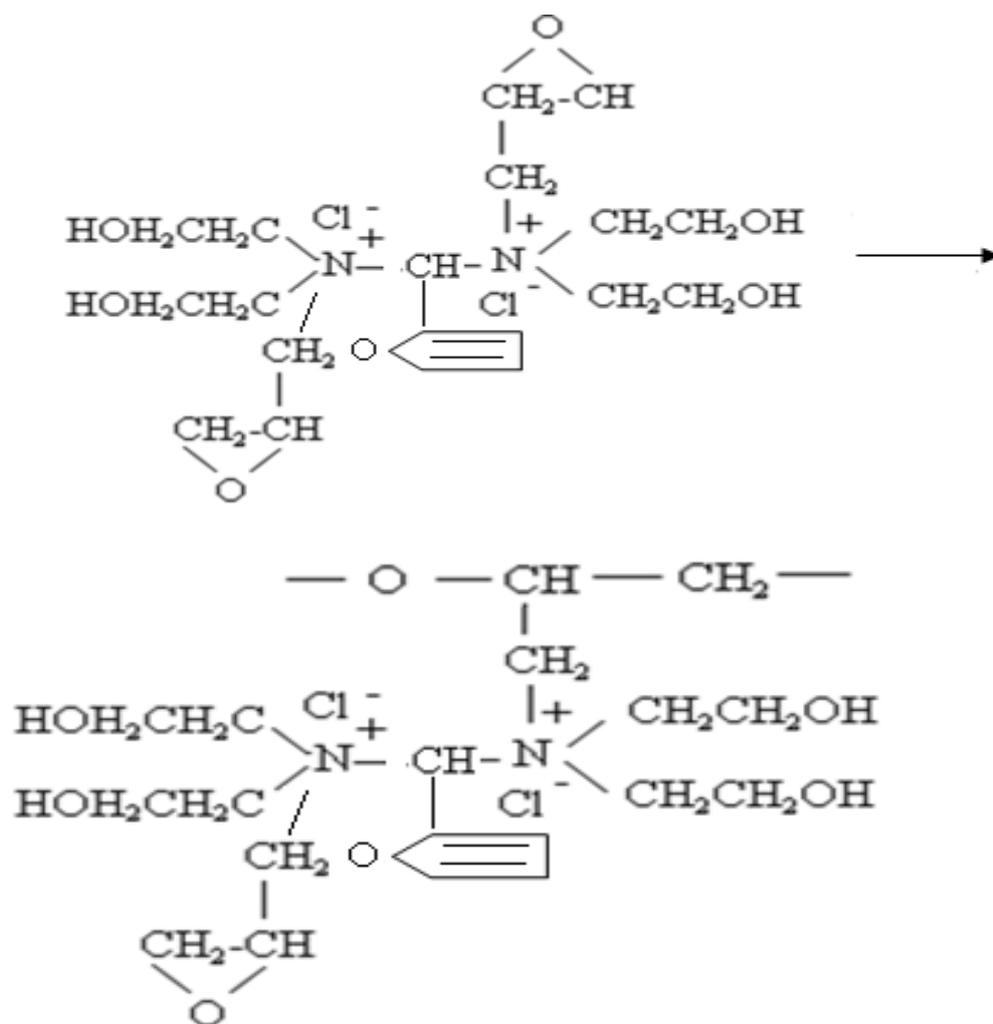
Так продукт взаимодействия ЭДАТЭ и 2 х молей ЭХГ



Так продукт взаимодействия ИБДАТЭ и 2 х молей ЭХГ



Так продукт взаимодействия ФДАТЭ и 2 х молей ЭХГ



Таким образом в результате проведенных исследований нами синтезированы ряд новых гидроксил, азот, эпокси, хлор содержащие олигомеры, исследованы их некоторые характеристики и установлены строения.

Как отмечено в литературном обзоре гидроксил и азот содержащие полиэфирполиолы являются хорошими катализаторами сшивающими агентами при получении пенополиуретанов .

Поэтому в следующем разделе диссертации приведены результаты исследований по использованию двух нами синтезированных олигомеров в производстве жестких пенополиуретанов.

3.3. Разработка и исследование свойств жестких пенополиуретанов на основе синтезированных ониевых олигомеров.

Как было показано в литературном обзоре синтезированные ониевые олигомеры благодаря наличию в их составе гидроксильных групп и третичного азота могут быть использованы в виде катализатора сшивающего агента, а наличие ионов хлора позволяет использовать их и как активный антипирен в производстве жестких пенополиуретанов (ЖППУ).

При этом высокая подвижность хлориона обуславливает их высокую эффективность как антипирены [48,75].

В качестве объекта исследования была выбрана рецептура широко распространенного ЖППУ марки ЖПУ-307.

В рецептуре данного ЖПУ мы заменяли традиционно используемый катализатор - сшивающий агент Лапромол-294 на синтезированные нами ониевые олигомеры.

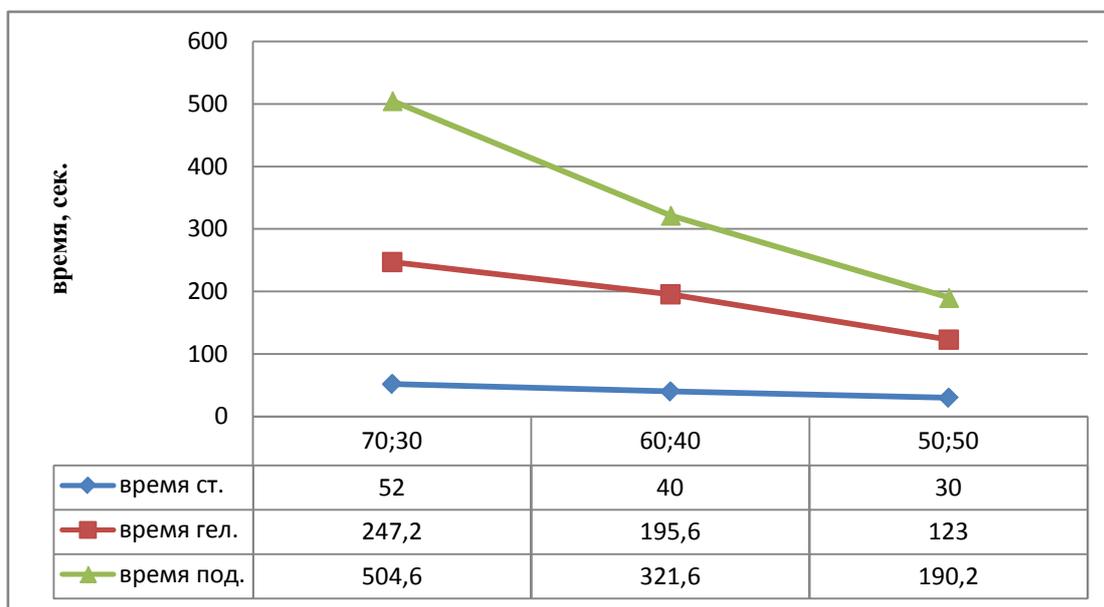


Рис.8. Зависимость технологических параметров вспенивания ППУ от соотношения Лапрол 805:МТГЭДЭПДАХ, в составе композиции.

На Рис.8. приведены результаты исследований по определению технологических параметров вспенивания в зависимости от соотношений Лапрол 805: МТГЭДЭПДАХ.

Как показывают данные Рис.8. по мере увеличения количества МТГЭДЭПДАХ в составе композиции от 30 до 50 вес.ч. все технологические параметры вспенивания ускоряются. Необходимо отметить, что наличие в структуре МТГЭДЭПДАХ четвертичной аммонийной соли, резко снижает каталитическое влияние соединения. Поэтому технологические показатели вспенивания всех трех композиций оставляют желать лучшего. Однако относительно низкая каталитическая активность МТГЭДЭПДАХ позволяет вводить его в состав композиции еще больше, чем в этих трех композициях.

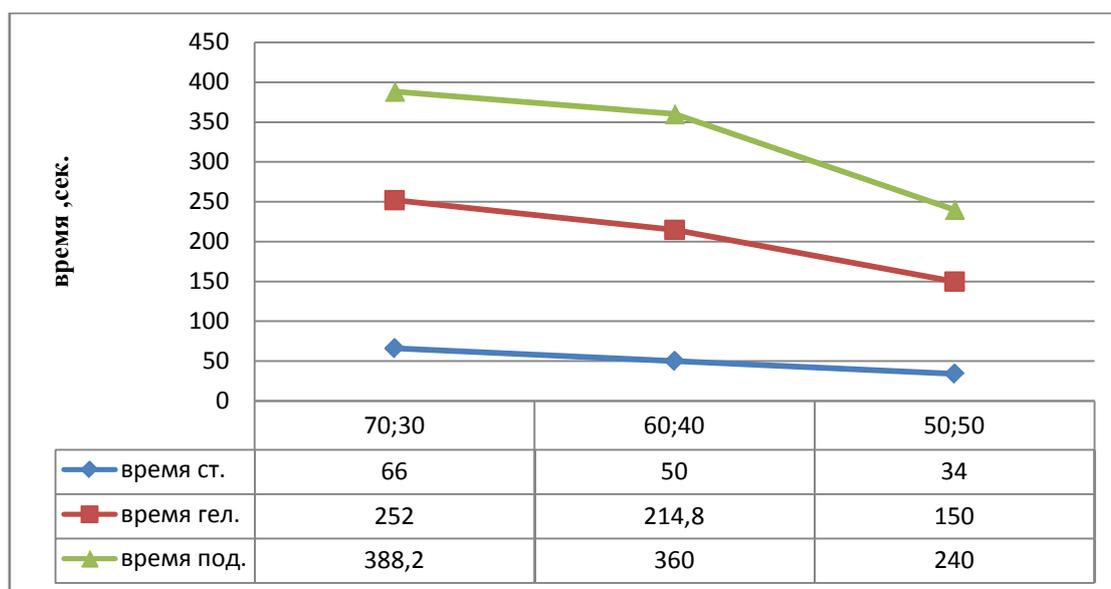


Рис.9. Зависимость технологических параметров вспенивания ППУ от соотношения Лапрол 805:ЭТГЭДЭПДАХ, в составе композиции.

Аналогичное наблюдается и в случае композиции с ЭТГЭДЭПДАХ. Как видно из данных Рис. 9 и в этом случае все три технологические параметры вспенивания ускоряются с повышением в композиции доли ЭТГЭДЭПДАХ. Причем при переходе от МТГЭДЭПДАХ не ЭТГЭДЭПДАХ при одинаковом их содержании в

составе композиции технологические параметры снижаются. Иначе говоря каталитическое воздействие ЭТГЭДЭЦДАХ ниже чем воздействие МТГЭДЭЦДАХ. Наблюдаемое хотя и кажется на первый взгляд отрицательным свойствам этих соединений, в самом деле это позволить в будущих исследованиях полностью заменить в составе композиций Лапрамол-805 на синтезированные олигомеры, и получать ЖППУ на основе синтезированных олигомеров.

Рецептура	Мас.ч	Время старта, сек.	Время гелеобразования, сек.	Время подъема, сек.	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Горючесть (метод свободного горения) потеря массы, %
Лапрол 805 Лапрамол 294 Н ₂ О КЕП 2 ПИЦ	70 30 1,5 1 152,6	28	214,8	362,4	38	62	0,02	77
Лапрол 805 МТГЭДЭПДАХ Н ₂ О КЕП 2 ПИЦ	50 50 1,5 1 145	30	123	190,2	39	43	0,25	32
Лапрол 805 ЭТГЭДЭПДАХ Н ₂ О КЕП 2 ПИЦ	50 50 1,5 1 167,3	34	150	240	38	45	0,27	33

Таблица.1. Зависимость технологических параметров вспенивания и физико-механических свойств пенополиуретана от вида используемого катализатора.

Исследование некоторых характеристик полученных ЖППУ показал (табл.1), что разработанные нами ЖПУ имея одинаковую кажущуюся плотность с ЖПУ -307, характеризуется большей ударной прочностью. Так если ППУ-307 с кажущейся плотностью 38 кг/м^3 имеет ударную вязкость $0,2 \text{ кДж/м}^2$, то ЖПУ на основе МТГЭДЭПДАХ $0,25 \text{ кДж/м}^2$, а ЖПУ на основе ЭТГЭДЭПДАХ $0,27 \text{ кДж/м}^2$.

Об образовании однородной структуры ЖППУ при применение синтезированных олигомеров свидетельствует и снижение водопоглощения. Так если ЖППУ полученный по традиционной рецептуре имеет водопоглощение равное 62% , то ЖППУ полученный с применением МТГЭДЭПДАХ имеет водопоглощение 43% , а с ЭТГЭДЭПДАХ 45% ,

Особое внимания заслуживает огнестойкость полученных ЖППУ. Если традиционный ЖПУ-307 имеет степень горения 77% , то ЖПУ на основе МТГЭДЭПДАХ теряет в массе 32% , а на основе ЭТГЭДЭПДАХ 33% . Технологические параметры вспенивания композиции таковы, что дают возможность дальнейшего увеличения количества олигомеров в композиции, т.е. в композиции есть еще возможности уменьшения количества Лапрол-805 до $0-20\%$ и увеличения количества олигомеров до $80-100\%$. Это по всей вероятности должен привести к дальнейшему улучшению прочностных показателей и в особенности огнестойкости получаемых ЖППУ. Таким образом обобщая результаты данной магистерской диссертации можно отметить, что удалось установить условия синтеза продуктов взаимодействия алкилдиаминотетраэтанолов (АДАТЭ) с эпихлоргидрином (ЭХГ). Причем реакция протекает при молярных соотношениях АДАТЭ:ЭХГ равной $1:2$. Химическим и физическими методами исследовали ход реакции и строение синтезированных продуктов. Образование продуктов протекает в двух стадиях. Сначала образуются аммониевые четвертичные соли, а

затем за счет раскрытия оксиранового цикла происходит образование ионенных олигомеров. Причем вторая стадия хотя и начинается уже при синтезе продуктов протекает очень медленно, что сопровождается повышением вязкости (следовательно молекулярной массы) ионенного олигомера. Даже через 3 месяца хранения эти ионенные олигомеры можно использовать для получения ЖППУ.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены условия взаимодействия алкилдиаминотетраэтанолов с эпихлоргидрином.
2. Установлено, что при взаимодействии алкилдиаминотетраэтанолов с эпихлоргидрином сначала образуется четвертичные аммониевые соли, которые в дальнейшем за счет раскрытия оксированного цикла образуют ионенные олигомерные продукты
3. Химическим и ИК-спектроскопическим методами исследованы и установлены структуры синтезированных ионенных олигомеров.
4. Показано, что использование синтезированных ионенных олигомеров в качестве катализаторов сшивающих агентов в полиуретановой композиции дает возможность получения ЖПТУ с равномерной структурой, повышенной прочностью и огнестойкостью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.А.Каримов «Мировой финансово –экономический кризис. Пути и методы его решения в условиях Узбекистана» Ташкент 2009г
2. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2013 года и приоритетам социально-экономического развития на 2014 год.
3. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. 160 с.
4. Воробьев В.И., Андрианов Р.А., Ушков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 224 с
5. Lorenzetti A., Modesti M., Besco S., Hrelja D., Donadi S. Polym. Degrad. and stab. 2011.96, № 8, с-1455-1461. Англ. РЖХ 12.03-19Т.456
6. Мауэрер О. Лакокрасоч. матер. и их применение. 2012, №7, с.21-25. Рус. РЖХ 12.12-19Т.253
7. Рудакова Т.А., Лучкина Л.В., Сухов А.В., Попова Т.В., Озерин А.Н. Волгоград: Волг ГТУ. 2009, с.212. Рус. РЖХ. 11.01-19Т.236.
8. Qui bing, Li Biying, Chen Hejiang, Suliao keji. Plast. Sci. and Technol. 2010.38, №6, с.80-82. Библ.5. Кит.; рез.англ. РЖХ. 11.10-19Е.389.
9. Сучков В.П., Мальков А.А. Инновации. 2009, №3, с.92-95. Рус.; рез.англ. РЖХ. 11.02-19Т.303.
10. Thirumal M., Khastgir Dipak, Nando G.B., Naik Y.P., Singha Nikhil K. Polym. Degrad. And Stab. 2010/95, №6, с.1138-1145. Англ. РЖХ. 11.05-19Т.286.
11. Thirumal M., Khastgir Dipak, Naik Y.P., Singha Nikhil K. J. Appl. Polym. Sci. 2010.116, №4, с.2260-2268. Англ. РЖХ. 11.01-19Т.237.
12. Meng Xian-Yan, Ye Ling, Zhang Xiao-Guang, Tang Pei-Mei, Tang Jian-Hua, Ji Xu, Li Zhong-Ming. J. Appl. Polym. Sci. 2009. №2. с.853-863. Англ. РЖХ. 11.01-19Т.241.

13. Sengupta Ashok, Jacobs Jeffrey L., Scholz Matthew T., Tautvydas Kestutis J. Пат.7459167. Заявл.27.07.2000; Опубл.02.12.2008; РЖХ. 10.18-19О.272П.

14. Evonik Goldschmidt, Terheiden Annegret, Hubel Roland, Landers Rudiger, Schloens Hans-Heinric. Заявл.28.09.2007; Опубл.09.04.2009. Нем.РЖХ. 11.01-19Т.243П.

15. Алимухамедов М.Г. Закономерности формирования и свойства сегментированных гидроксилсодержащих фурановых олигомеров и жестких пенополиуретанов на их основе. дисс. д.т.н., Ташкент, ТашХТИ, 1996.

16. Патент № 4165414 (США). Urethane-modified isocyanurate foams having improved insulating and flame retardant properties. Narayan T., John T., Cenker M. Опубл. РЖХ 1980, 4Т355П.

17. Патент № 4120698 (США). Urethane-modified isocyanurate foams having enhanced physical properties. Cenker M., Kan P. T. Опубл. РЖХ 1979, 14Т150П.

18. Патент № 3894972 (США). Process for the preparation of carbodiimid-isocyanurate foams. Narayan T., Cenker M. Опубл. РЖХ 1976, 9Т246П.

19. Заявка № 2517782 (Великобритания). Rigid isocyanurate polymer foams and manufacture thereof. BASF WYANDOTTE Corp. Опубл. СА, 85, 1093891.

20. Патент № 4029611 (США). Carbodiimid-isocyanurate foams modified with polyfurfuryl alcohol polymers. Cenker M., Narayan T. Опубл. РЖХ 1978, 8Т348П.

21. Заявка № 1564716 (Великобритания). Foamed polymers characterized by carbodiimid and isocyanurate linkages. BASF WYANDOTTE Corp. Опубл. СА. 87, 69190 а.

22. Патент № 3855757 (США). Self-extinguishing resinous foam. Wade Robert. Оpubл.РЖХ 1976, 2Т192П.

23.Магруппов Ф.А. Закономерности образования и свойства полимеров гидроксилсодержащих фурановых соединений. Автореферат дисс. д.х.н., Киев, ИХВС АН РУ, 1982. 48 с.

24.Низамов Т.А. Полиреакционные фурановые соолигомеры фурфуролового спирта и жесткие пенополиуретаны на их основе. Автореферат дисс. к.т.н., Ташкент, ТашХТИ, 1993- 18с.

25.Аскарлов М.И. Разработка и исследование жестких пенополиуретанов на основе кубового остатка фурфуролового спирта. Автореферат дисс. к.т.н., Ташкент, ТашПИ, 1990. 21 с.

26.Фанова Л.В., Скунев П.А. Жесткие пенопласты на основе фурфурольной смолы и изоцианата. Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них, Владимир, 1981, с. 28.

27.Тяглова Л.Е., Кулев Д.Х., Перепелкина Н.К., Иличкин В.С. Снижение пожароопасности жестких ППУ. Пласт.массы, 1983, №9, с.46-48.

28. Tsuyumoto I., Onoda Y., Hashizume F., Kinpara E. J.Appl.polym.Sci. 2011.122, №3. с-1707-1711. Англ. РЖХ 12.08-19Т.292.

29.Огнестойкие полимерные материалы. Обзор//М.: ЦЕНТИ, 1972. 227 с.

30. Haas Peter, Jacobs Gundolf, Meyer-Ahrens Sven. №102008030763.7; Заявл. 28,06,2008; Оpubл. 31,12,2009. Нем. РЖХ 12.04-19Т.293

31.Патент № 4999383 (США).Process for the production of flame-retardant polyurethane products. Blount Davidh. Оpubл. РЖХ. 1992 16У90П.

32. Балаян С.Р. Синтез гидроксилсодержащих фурановых олигомеров и разработка огнестойких пенопластов на их основе. Автореферат дисс. к.т.н., Ташкент, ТашХТИ, 1995. 24 с.
33. Tosoh Corp., Tokumoto Katsumi, Tamano Yutaka. № 04788439.0; Заявл. 28.09.2004; Оpubл. 14.06.2006. Англ. РЖХ. 08.06-19Т.162П
34. Пат. 7153901 США, Albemarle Corp., Hussain Saodat, Aplin Jeffrey Todd, Brown William R., Kolich Charles H., Mack Arthur G. № 10/719948; Заявл. 21.11.2003; Оpubл. 26.12.2006; НПК 524/464. Англ. РЖХ 08.04-19У.17П.
35. Wacker Chemie AG, Cremer Jens, Stowischek Klaus. № 102007028253.4; Заявл. 20.06.2007; Оpubл. 24.12.2008. Нем. РЖХ 09.18-19Т.161П.
36. Zatorski Wojciech, Brzozowski Zbigniew K., Kolbrecki Andrzej. Polym. Degrad. and Stab. 2008.93. № 11. с. 2071-2076. Англ. РЖХ 09.18-19Т.162.
37. Пат. 7390839 США, МПКС 08 G 18/06 (2006.01). Great Lakes Chemical Corp., Phillips Matthew D., Rose Richard S., Fallon Stephen B. № 11/333398; Заявл. 17.01.2006; Оpubл. 24.06.2008; НПК 521/107. Англ. РЖХ 09.14-19Т.164П.
38. Dong Jin-lu, Cao Hong-bin, Zhang Yi. Eng. 2009.25, № 6, с. 128-131. Библ. 6. Кит.; рез. Англ. РЖХ 09.24-19Т.179.
39. Ye Ling, Meng Xian-Yan, Ji Xu, Li Zhong-Ming, Tang Jian-Hua. Polym. Degrad. and Stab. 2009.94, № 6, с. 971-979. Англ. РЖХ 09.24-19Т.180.
40. Сучков В. П., Мольков А.А. Изв. вузов. Стр-во. 2009, № 6, с. 25-19. Библ. 4. Рус.; рез. англ. РЖХ 10.08-19Т.143.
41. Gao Ming, Wang Tao, Wu Fa-chao, Li Gui-fen, Yang Rong-jie. Eng. 2009. 25, № 1, с. 45-47, 51. Кит.; рез. англ. РЖХ 10.11-19Т.216.

42. Пат. 2376322 Россия, МПК С 08 G 18/18 (2006.01), С 07 С 249/02 (2006.01). ДрамрайтРэй Э., ПранджРоббин, Касати Франсуа М. № 2006126630/04; Заявл. 22.12.2004; Оpubл. 20.12.2009. Рус. 10.12-19Т.150П.

43. Thirumal M., KhastgirDipak, Singha Nikhil K., Manjunath B. S., Niak Y. P. J. Appl. Polym. Sci. 2008. 110, № 5, с. 2586-2594, 10 ил., табл. 6. Библ. 22. Англ. РЖХ 10.03-19Т.181.

44. Пат. 7435762 США, МПКС 08 J9/14 (2006.01). Burgess James H., Glorioso Sammie J. (Jr). № 10/239964; Заявл. 26.03.2001; Оpubл. 14.10.2008; НПК 521/99. Англ. РЖХ 10.02-19Т.153П.

45. Заявка 102007046860 Германия, МПКС 08 G 18/18, С 08 J 9/04 (2006.01). Evonik Gold Schmidt GmbH, Terheiden Annegret, Hubel Roland, Landres Riidiger, Schloens Hans-Heinric. № 102007046860.3; Заявл. 28.09.2007; Оpubл. 09.04.2009. Нем. 11.01-19Т.243П.

46. Сучков В. П., Мольков А. А. Инновации. 2009, № 3, с. 92-95. Рус.; рез.англ. РЖХ 11.02-19Т.303.

47. Новаков И.А., Нистратов А.В., Пыльнов Д.В., Гугина С.Ю., Титова Е.Н. Клеи.Герметики.технол.2011,№11. с.22-26. Рус. РЖХ 12.04-19Т.283

48. Берлин А.А., Разводовский У.Ф. О синтезе полимеров с заряженными гетероатомами в цепях макромолекул. Ониева полимеризация. ДАН СССР, 1961, т.140, №3, с. 598.

49. Берлин А.А., Разводовский У.Ф., Жеребцова Л.В. Полимеры с системой сопряжения. О синтезе полимеров с заряженными гетероатомами в цепях макромолекул. Ониева полимеризация. Высокомолек. соединения 6А, 1964, т.6, №1, с.58.

50. Берлин А.А., Разводовский У.Ф., Королев Г.В. О некоторых вопросах полимеризации 4-хлорпиридина. Высокомолек. соединения 1964, т.6, №10, с.1838-1843.

51. Разводовский У.Ф., Некрасов А.В., Ениколопян Н.С. Синтез и исследование полимеров, содержащих четвертичный атом азота в основной цепи макромолекулы. Высокомолек. соединения 1971, т.13, №9, с.1980-1987.
52. Huang Huo-yang, Ha Cheng-yong, Li Yin-Wen, Sen Min-min. 2009.25, №6, с.28-31. Библ.9.Кит.; рез.англ.РЖХ.10.05-19С.207.
53. Zhang Wan Xuan, Ye Kang. Chin. Chem.Lett.2008.19, №2, с.146-148. Библ.12.Англ. РЖХ. 09.11-19Н.30.
54. Беспалько Ю.Н., Швед Е.Н., Чепурная Т.А. Укр.хим.ж.2008.74, № 1-2, с.120-124.Рус.; рез.укр., англ. РЖХ. 09.11-19Ж.62.
55. Nguyen Dinh Quan, Oh Ji hee, Kim Chang Soo, Kim Seung Wook, Kim Honggan, Lee Hyunjoо, Kim Hoon Sik. Bull. Korean Chem. Soc.2007. №12, с.2299-2302. Библ. 18.Англ. РЖХ. 09.20-19Б3.170.
56. Hayakawa Atsuhito, Ito Akihiro. №11. Заявл.26.01.2007; Опубл.04.12.2007. Пат.7304120 США. РЖХ. 09.07-19С.145П.
57. Загидуллин А.И., Сычева М.В., Гарипов Р.М. Казан. КГТУ 2007. С.104-110. Библ.9.Рус. РЖХ. 09.05-19С.162.
58. Петько О.И. Пласт. Массы. 2006, №7. с.20-21. Рус. РЖХ. 09.04-19С.212.
59. Chiruta Chandramouli, Jachak Santosh, Clive Derrick L.J. Tetrahedron Lett. 2007. №18. с.3141-3143.Англ. РЖХ. 09.04-19Ж.108.
60. Велиев М.Г., Алиев Н.А., Аскеров О.В., Шатинова М.И. Хим. пробл. 2008. №3.с. 519-523. Рус. РЖХ. 10.08-19Ж.133.
61. Андриянова М.В., Черваков О.В., Рябенко В.В. Вопр.химии и хим.техн. 2010. №3. с.86-89. Библ.10. Рус. РЖХ. 10.23-19Т.300.
62. Халахин В.В., Кузнецов П.В. Пятигор.ГФА. 2008. с.353-355.Библ.3.Рус. РЖХ. 10.02-19О.160.

63.Фирсова Л.И., Зайцева В.В., Вобликова Л.Ф., Пилименко Т.И., Исследование эпоксицированных продуктов сонованияШиффа. Высокомолек. соединения 1977, В 19, №10, с.791-795.

64.Cheng Xu, Chen Yan-Xiong, Du Zong-Liang, Zhu Pu-Xin, Wu Da Cheng. J.Appl.Polym.Sci.2011.119, №6, с.3504-3510.Англ.РЖХ 12.04-19С.667.

65.Исмаилов А.И, Рафиков А.С, Тарасова Е.Н, Аманов Р.А, Исмаилов И.И. Хим. технол. Контроль и упр.2011, №6, с.23-26.Библ.4.Рус.; рез.узб.,англ. РЖХ 12.07-19С.742.

66.Виленьский В.О, Гончаренко Л.А, Глиева Г.Э. Вопр.химии и хим.технол. 2011,№1. с.33-37. Укр.;рез.рус.,англ. РЖХ 12.07-19С.173.

67.Тхуан Ф.К, Костромина Н.В, Осипчик В.С. Успехи в химии и хим.технол.2011.25.№3, с.96-101.Рус.;рез.англ. РЖХ 12.07-19Т.365.

68.Зарубина А.Е, Пахомов К.С, Антипов Ю.В, Симонов-Емельянов И.Д. Вестн. МИТХТ.2012.7,№4,с.96-99.рус. РЖХ 12.12-19С.675.

69.Композиционные материалы на основе полиуретанов. Под ред. ВюистаДж.м. М.: Химия, 1982. 240 с.

70.Аскарлов И.И, Джалилов А.Т, Аъзамов А, Зайниддинов С.С. Аниониты на основе продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с винилпиридинами. Пласт.массы, 1973, №9, с.10-12.

71. Исмаилов И.И.. Шакирова А.М., Саипов Ф.Т. Исследование олигомерных стабилизаторов и ингибиторов горения полимерных материалов. Узб.хим.ж. 1982. № 3, 40-42 с.

72. Адилов Р.И , Гидроксилсодержащие аммониевые олигомеры и некоторые технологические особенности разработки жестких пенополиуретанов с их применением. Дисс.на соис. уч.ст. к.т.н, Ташкент, 1999.

73. Мирзаахмедова Д.А. Синтез и исследование диаминотетраэтанолов. диссертация 2014.

74. Торопцева А. М. Беспгородская К.В .Бондеренко В.М. «Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений» Л.: Химия .1989.

75. Балаян С.Р. Синтез гидроксилсодержащих фурановых олигомеров на их основе. Автор. дисс. к.т.н., Ташкент, ТашХТИ. 1995, 24 с

ПРИЛОЖЕНИЕ