

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

На правах рукописи

УДК 547.722.678.2

**МИРЗААХМЕДОВА ДИЛБАР АКМАЛОВНА**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАМИНОТЕТРАЭТАНОЛОВ**

На соискание академической степени магистра специальности

5А320405 - «Химическая технология высокомолекулярных  
соединений»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

Научный руководитель

к.т.н., доц.

Адилов Р.И.

**Ташкент-2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	<b>6</b>
1.1. Металлорганические катализаторы применяемые в производстве пенополиуретана.....	<b>8</b>
1.2. Азотосодержащие катализаторы применяемые при производстве пенополиуретанов.....	<b>15</b>
<b>ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ</b>	
2.1. Характеристика материалов.....	<b>24</b>
2.2. Методика синтез алкилдиаминотетраэтаноло.....	<b>27</b>
2.3. Методы и приборы определения физико-химических показателей алкилдиаминотетраэтаноло.....	<b>27</b>
2.4. Методика получения жесткого пенополиуретана.....	<b>28</b>
2.5. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.....	<b>29</b>
<b>ГЛАВА III.</b>	
<b>РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	<b>36</b>
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	<b>53</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>54</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	<b>60</b>
<b>ПРИЗЕНТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	<b>67</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники способствует созданию в стране новейших технологий по производству изделий из местного сырья, а также изделий заменяющих импортные, 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].

Полимерные материалы имеют исключительно важное значение практически во всех отраслях. В настоящее время ускорение научно-технического прогресса в области науки и техники невозможно без интенсивного использования полимерных материалов. Одна из самых острых проблем в мире – экономия и эффективное использование энергоресурсов. Из-за недостаточной теплозащиты зданий в год теряется до 45 % всех энергоресурсов. Ущерб исчисляется многими миллиардами суммов. Все более широкое распространение среды полимерных материалов получают пенополиуретаны, широко применяющихся в авиации, автомобилестроении, строительстве, в производстве холодильников, рефрижераторов и т.д

**Актуальность темы:** В качестве катализаторов в композициях для получения пенополиуретана чаще всего используют третичные амины. Однако со временем они испаряются из состава пенополиуретана. Амины очень вредные соединения. Поэтому испаряющиеся из состава пенополиуретана амины приводят к загрязнению воздуха, а также амины оказывают серьезное воздействие на человека. Используемые на производстве амины могут вызывать как острые, так и хронические заболевания.

**Цель работы:** синтез диаминотетраэтанолов с различными альдегидами. В последнее время в производстве пенополиуретанов широко используются азотосодержащие простые олигоэфиры. Благодаря наличию третичного азота и гидроксильных групп в этих олигомерах, они могут служить одновременно катализаторами уретанообразования и сшивающими агентами которые, взаимодействуя с изоцианатными группами связываются в структуре пенополиуретанов.

Поэтому на их основе созданы композиции, обладающие высокой реакционной способностью и не содержащие токсичных летучих аминов, диэтанолamina и различных альдегидов. Синтезированные мономерные и олигомерные продукты в последующем будут использованы в составе пенополиуретанов как катализаторы и сшивающие агенты.

**Научная новизна работы:** впервые были синтезированы гидроксилазотсодержащие соединения на основе диэтанолamina и различных альдегидов.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований доложены и обсуждены на научно – технической конференции магистрантов, 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 и приложения составляет 67 страниц машинописного текста, включая 8 рисунка, 1 таблицы, список использованной литературы содержит 60 наименований.

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Полиуретаны – один из новых видов полимерных материалов, имеющих большое промышленное значение. К полиуретанам относятся высокомолекулярные соединения, содержащие значительное количество полиуретановых групп, независимо от строения остальной части молекул. Обычно эти полимеры получают при взаимодействии полиизоцианатов с веществами, имеющими несколько гидроксильных групп, например с гликолями, касторовым маслом, простыми полиэфирами. Такие вещества могут содержать и другие реакционно-способные группы, в частности аминные и карбоксильные. Поэтому в полиуретанах, кроме уретановых групп можно обнаружить амидные, мочевиновые, эфирные (простые и сложные) группы, а также ароматические и алифатические радикалы. Эти полимеры называют иногда «полиуретанами», иногда «изоцианатными полимерами».

Благодаря своим, во многом универсальным, свойствам пенополиуретаны (также широко известные как ППУ) получили очень широкое всемирное распространение практически во всех сферах человеческой деятельности. [3,4].

Полиуретаны являются наиболее ценными и широко производимыми промышленными полимерами. Из полиуретанов изготавливают самые различные материалы для народного хозяйства. Губки для мытья посуды, наполнители для спальных принадлежностей и мягких детских игрушек, мягкая мебель и обычное автомобильное сидение — это все то, что окружает каждого из нас и встречается каждый день в привычной повседневной жизни [5,6].

Само название «Уретан» - это придуманное слово от латинского *urine* (мочевина) и французского *ethanol* (этиловый спирт),

предложенное французским химиком С. Wurtz, который первый написал о получении изоцианатов в 1848 году [7].

В настоящее время к полиуретанам (ПУ) относят обширный класс полимеров, зачастую сильно отличающихся химической природой, строением цепи и свойствами, но неизменно содержащих уретановые группы  $-NHCOO-$ . Иногда, с целью уточнения названия, из-за наличия наряду с уретановой других функциональных групп употребляют такие термины, как ПУ сложноэфирного типа, ПУ на основе простых олигоэфиров, полимочевинуретаны. Хотя эти названия технически более точны, пользоваться ими неудобно, поэтому применяют термин «полиуретан», который объединяет все полимеры, содержащие уретановую группу[8].

Композиция для производства пенополиуретанов содержат гидроксилсодержащие олигоэфиры, изоцианаты, воду катализаторы, эмульгаторы, а также при необходимости красители, антипирены.

Большинство реакций, протекающих при получении ППУ, в отсутствие катализаторов идут слишком медленно. Для ускорения процессов и установления необходимого баланса между скоростями отверждения и пенообразования применяются, как правило катализаторы.

Как уже отмечалось, при получении пенополиуретана протекают реакции роста цепи, сшивания (структурирования) и газообразование. Скорость подъема пены и ее отверждения, а также плотность, прочность и другие свойства образующегося пеноматериала находятся в прямой зависимости от соотношения скоростей этих реакций. Следовательно, правильный выбор типа и количества катализатора имеет очень большое значение. При этом следует иметь в виду, что чрезмерно быстрое протекание процессов структурирования может привести к малому подъему пены и даже ее деструкции под действием тепла, накапливающегося в системе. С другой стороны, при недостаточном количестве катализатора скорости реакций уретанообразования и

сшивания малы, а следовательно, возможно отставание нарастания вязкости системы от газообразования. В этом случае нарушается соотношение между давлением газа в ячейке и прочностью стенки ячейки, что обуславливает возможность разрушения пены.

Наибольшее часто в качестве катализаторов применяют третичные амины, а также октоат и олеат олова, диоктоат дибутилолова и дилаурат дибутилолова. Каталитическое действие оказывают также примеси щелочей или металлов, которые могут остаться в смолах. Примеси кислого характера в смолах или изоцианатах нейтрализуют часть катализатора, слегка понижая, таким образом его эффективность. [8].

Исходя из вышесказанного далее нами проанализировано применение и влияния катализаторов в процессе получения ППУ.

### **1.1.Металлорганические катализаторы применяемые в производстве пенополиуретанов**

Органические соединения олова сильно катализируют реакцию гелеобразования ППУ. [9]. При их использовании совместно с аминным катализатором более легко сбалансировать реакции газо- и гелеобразования. Использование их совместно с аминным катализатором более легко сбалансировать реакции газо- и гелеобразования.

Октоат олова [по номенклатуре ЮПАК 2-этилгексаноат олова (11)] является наиболее используемым катализатором в производстве блочного эластичного ППУ [10].

При содержании октоата олова ниже некоторого предела, возникают разрывы пены вследствие недостаточной степени гелеобразования и сравнительно эффективного газообразования. Небольшое увеличение концентрации октоата олова приводит к хорошо открытой пене с некоторой усадкой. Дальнейшее увеличение содержания октоата олова способно предотвратить усадку, но приводит к нарастанию доли закрытых

ячеек. Использование наибольших концентраций приводит к усадке (сморщиванию блока) от небольшой, до катастрофической, что обусловлено слишком быстрым гелеобразованием и формированием прочных, трудно вскрываемых ячеек. Относительные концентрации октоата олова, при которых наблюдаются различные вышеуказанные явления, должны быть определены экспериментально для каждой рецептуры [11].

Оловоорганические соединения являются очень эффективными катализаторами реакции ОН-содержащих соединений с изоцианатами, в то же время реакцию вода — изоцианат они ускоряют менее эффективно. При использовании соединений двухвалентного олова (олеат олова, октоат олова, соли бутилолова, каприлат олова и др.) реакция протекает через стадию образования каталитического комплекса из соединения олова и спирта.

Оловоорганические катализаторы в реакциях на основе сложных полиэфиров используются незначительно. Дело в том, что даже самый распространенный оловоорганический катализатор — октоат олова — легко подвергается гидролизу и окислению, что не позволяет добавлять его в полиольные компоненты, содержащие воду; в таких смесях более стабильны соединения четырехвалентного олова. Соединения четырехвалентного олова катализируют реакцию взаимодействия спиртов с изоцианатами, протекающую через стадию образования каталитических комплексов со спиртом или тройных комплексов спирт — катализатор — изоцианат [12].

Кроме этого в получении полиуретанового пенопласта, используются катализаторы на основе жирных оксикислот, это может привести к образованию высоко-эластичного полиуретанового пенопласта превосходного качества, несмотря на отсутствие металл-углеродной связи. Полагают, что введение объемной группы жирной окси кислоты в катализатор вдоль/около атома олова или другого металла может как

предотвращать образование нестабильных частиц, так и, в результате пространственной затрудненности, отсрочивать гидролиз катализатора, посредством этого способствуя стабильности составов. [13]

Другими авторами получена ППУ использованием рицинолеиновой кислоты. При этом получена высокоэластичных пенопластов из полимер модифицированных полиолов. [14,15]

На основе металлорганических катализаторов можно создавать устойчивые при хранении смеси. Так, присутствие в качестве геле-катализатора дибутилдитиоционата олова позволяет обеспечить активность конфекционированной смеси в течение 6 месяцев. [16]

Как и все катализаторы, металлорганические катализаторы имеют ряд недостатков. Композиции для производства жестких пенополиуретанов требует замедленной активности катализаторов на начальных стадиях процессов вспенивания, для обеспечения заполнения форм, чего нельзя добиться применением только оловоорганических катализаторов.

Металлорганическое соединение идеально катализирует уретанообразование и не катализирует реакции изоционата с водой. То есть металлоорганические соединения обеспечивают общий уровень активности в реагирующей системе. Иначе говоря, качественные жесткие ППУ на основе только металлоорганических катализаторов получить трудно.

Исследована кинетика реакции взаимодействия альфа, омега-гидроксиолигобутADIенов и полиоксипропиленгликолей различной МВ с 2,4-толуилендиизоцианатом. Получены зависимости наблюдаемых констант скорости последовательных стадий реакции уретанообразования и их отношений (параметр бета) от общей начальной концентрации гидроксильных групп олигомеров. Показано, что эти зависимости определяются присутствием различных форм ассоциированных гидроксильных групп в ходе реакции. Установлена корреляция между

параметром бета и концентрацией автоассоциатов гидроксильных групп разного типа, ответственных за изменение реакционной способности обоих классов олигомеров. Выполнено мат. моделирование процесса полиуретанообразования и получены количественные данные по изменению концентраций всех типов ассоциатов гидроксильных групп в ходе реакции и их реакции. Способности, которые не могут быть определены непосредственно в ходе эксперимента. Показано, что характер равновесия между типами ассоциатов определяется протоноакцепторной способностью групп атомов цепи олигомеров, участвующих в образовании водородной связи. [17]

Экспериментально исследовали зависимость эффективной теплопроводности твердых ППУ, полученных с использованием в качестве пенообразователя смеси н-пентан/изопентан (75/25), от условий подачи массы и вспенивающего средства. Полученные результаты сравнивали с данными, опубликованными в литературе. Показано, что при изменении плотности ППУ в пределах 33-37 кг/м<sup>3</sup> теплопроводность меняется в пределах  $\pm 25$  мВт/м К. [18]

Сравнивали свойства ППУ, полученных с использованием в качестве вспенивающих средств циклопентана, фторуглеродов, содержащих Cl (HCFC141) и фторуглеродов (HFC 365/227). Рассмотрено влияние вида и содержания вспенивающего средства на механические свойства и теплопроводность ППУ. Показано, что оптимально вспенивающим средством является HCFC-141b [19]

Исследовали свойства ППУ, вспениваемых водой, полученных реакцией полиэфирполиолов, полиизоцианатов, обезжиренной соевой муки, воды в присутствии КТ и ПАВ, при содержании в смеси 10-20% соевой муки с влажностью 0-40% и содержании ПЭФ-полиолов 4,5-5,5%. ППУ отверждали при 20° С в течение 24 часов. Приведены прочностные свойства, теплопроводность и стабильность размеров ППУ [20]

Решается проблема связанности мочевины в гибких полиуретановых пенах, для чего в них вводится LiCl, который способствует более четкому разделению системы на фазы. К анализу привлечен широкий набор физических методов [21]

Рассмотрены различные типы органических и металлоорганических катализаторов (реакционноспособные, замедленного действия, соединения Sn, амины и др.) и их использование для получения ПУ, жестких, полужестких и эластичных ППУ, а также механизм их действия. [22]

Тонкая регулировка кинетики вспенивания ППУ может осуществляться третичными аминами. Поэтому совместное использование при катализе реакции уретанообразования металлоорганических соединений и третичных аминов представляет большой интерес.

Проявление синергетического эффекта при использовании различных классов катализаторов является одним из интересных аспектов катализа реакции уретанообразования. Третичные амины способны образовывать синергетические смеси с оловоорганическими соединениями, которые катализируют пено- и уретанообразование. Когда олово и амин внесены в реакционную среду в качестве катализатора, каталитический эффект олова в такой степени подавляет эффект амина на реакцию изоцианат— гидроксил, что этот амин может быть рассмотрен как катализатор взаимодействия изоцианат-вода. При этом соотношение оловоорганического соединения и амина влияет на ход протекания реакции катализируемой амином. Если количество олова чересчур велико по отношению к амину получают пену в которой большое количество маленьких и не сообщающихся ячеек из-за быстрого гелеобразования. С другой стороны если количество амина увеличено по отношению к олову, пена будет содержать много ячеек сообщающихся из-за быстрого образования CO<sub>2</sub> и эта пена будет оседать из-за недостатка времени для образования трехмерной сетки, необходимого чтобы зафиксировать ячеистую структуру.

Как было отмечено ранее, тонкая регулировка активности в реагирующей системе осуществляется третичным амином. То есть, твердость, пористость пенопласта будет определяться амином. [23].

Одним из интересных новшеств является создание каталитической смеси, которая состоит из соли амина и оловоорганического катализатора. Было установлено, что при реакции триэтилендиамина с определенными органическими кислотами образуется аминная соль. При смешении этих солей с аминами они могут эффективно задерживать время старта большинства рецептов.

Это первоначальная задержка сопровождается соответствующей задержкой во времени подъема и отверждения. При взаимодействии с изоцианатом катализатора имеющего стерические затруднения, до образования необходимого комплекса амин-изоцианат протекает реакция  $NCO$  -групп с кислотным радикалом. Протеканием этой «пред-реакции» по-видимому, объясняется замедление начальных стадий реакции уретанообразования. При последующей выделении амина дальнейшие реакции полимерообразования могут быть катализированы с обычной скоростью. Таким образом, в результате достигается медленный старт, быстрый подъем и время отверждения. Такие катализаторы при получении изделий сложной конфигурации обеспечивают полноту заполнения формы, далее быстрый подъем и отверждение пенопласта.

Кроме того, применение таких солей триэтилендиамина, являющихся аминным промоторами взаимодействия полиолов и аминов ( $N,N,N$ -триметил - $N$ - оксипропиламмоний ацетат), совместно с оловоорганическими катализаторами, приводит к долгому сохранению активности оловоорганического катализатора и его водостойкости.

Ранее были исследованы антипирены для монолитных полиуретанов: оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и ее комплексы и было показано, что оптимальным количеством введения является 5% масс. Данное исследование является продолжением ранее начатых работ на примере пенополиуретанов. ОЭДФ является твердым

порошкообразным веществом. Попытки введения ее в компонент А не увенчались успехом ввиду ее плохой гомогенизации. В этой связи изучалась растворимость ОЭДФ и ее производных в компонентах синтеза пенополиуретанов, в частности в компоненте А. Было выявлено, что наиболее подходящим для этих целей растворителем является вода. Однако ее незначительная дозировка (до 3,5%) в рецептуре компонента А не позволяет ввести ОЭДФ и ее производные в количествах, достаточных для придания негорючести. Аминные составляющие компонента А не подходят для растворения ОЭДФ вследствие повышенной реакционной способности последней. Наиболее подходящим компонентом, в котором ОЭДФ и ее производные могли бы распределиться, является гидроксилсодержащий олигоэфир. В этой связи, исследовалась взаимосвязь структуры, молекулярного веса, вязкости простых олигоэфиров и гомогенизации в них ОЭДФ. Было выявлено, что с увеличением молекулярного веса олигоэфира, его вязкости, способность ОЭДФ распределяться в нем уменьшается. Повышение температуры до 100° незначительно увеличивает гомогенизирующую способность. Таким образом, наиболее подходящей средой для получения гомогенной маточной смеси с целью облегчения процесса дальнейшего введения антипирена в компонент А явились низкомолекулярные гликоли, такие как этиленгликоль и диэтиленгликоль. Были подобраны соответствующие условия и рецептуры для приготовления таких смесей, которые вводились в качестве антипирирующей добавки в компонент А при получении ППУ. Испытания жестких пенополиуретанов с вышеуказанными добавками показали, что их введение позволило перевести пенополиуретаны из класса горючих в негорючие [24].

Немецкими учеными разработана пенополиуретаны не содержащие галогены, которые используются при изготовлении мебели строительных конструкций и т.д. содержат 0,5 – 30 ч (на 100 ч ПУ) фосфота формулы  $P(=O)(OR^1)_2$ , где  $R^1$  – (циклический) алкил, алкоксиэтил

C<sub>1-4</sub>, также содержащие атомы S,P; R<sup>2</sup> – алкил C<sub>2-8</sub>; A-O,S, SO, SO<sub>2</sub>, сложно-эфирная группа. [25].

Исследовано использование октоатных солей щелочных, щелочно – земельных и переходных металлов как КТ переэтерификации эластичных ППУ диэтиленгликолем. Карбоксилаты имеют разную каталитическую активность вследствие их основности и способности к координации. Исследован механизм гликолиза ПУ в присутствии карбоксилатов, в основу которого положено получение алкоксилатов металлов, координационное включение алкоксидов в уретановые группы и переход от полиола к гликолю. [26]

А также была рассмотрена использование полиолов, синтезированных на основе эпоксицированного соевого масла и этиленгликоля в отсутствие катализатора в синтезе жестких ППУ позволяет сократить потребление дефинилметандиизоцианата на 8% и получить пеноматериалы с отличными теплоизоляционными и механическими свойствами. [27]

Таким образом, анализ литературного обзора показал, что используя металлосодержащих катализаторов таких как диоктоат дибутилолова, олеат, октоат олова и многих соединений металлов способствуют регулирования образования пены. Но следует отметить, эти катализаторы не являются сильными при реакции изоцианатов с водой. Этот процесс можно решить с использованием аминных катализаторов. Второй раздел литературного обзора посвящен этим веществам.

## **1.2. Азотосодержащие катализаторы применяемые при производстве пенополиуретанов.**

Третичные амины являются традиционными катализаторами при производстве ППУ. Много катализаторов для жестких пен принадлежит к химическому классу третичных аминов.[28] Так как они ускоряют

реакции взаимодействия изоцианатов и с водой, и с гидроксилсодержащими соединениями. При получении жестких пенополиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров реакция гелеобразования протекает с большой скоростью (из-за большой концентрации поперечных сшивок), так что действия третичных аминов одинакового и при одностадийном, и при форполимерном методе.

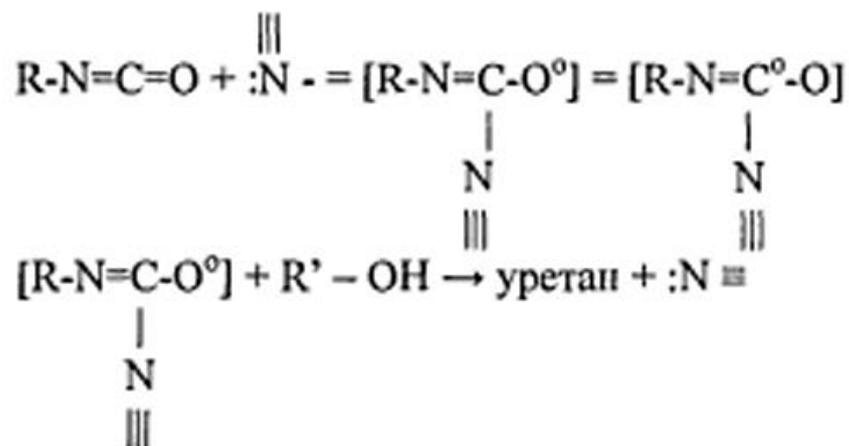
Строение третичного амина оказывает большое влияние на его активность в процессе получения пены. [29,30] При оценке катализатора обычно рассматривают такие факторы, как его эффективность, упругость паров, растворимость, стоимость и наличие запаха. Эффективность катализатора обычно возрастает с ростом увеличения амина и с уменьшением пространственных препятствий у атома азота. [31]

Кроме этого их основная роль заключается в том, чтобы сбалансировать и контролировать реакции геле- и газообразования таким образом, чтобы процесс образования пены мог адекватно контролироваться. Тип и концентрацию аминного катализатора можно подобрать, исходя из требований процесса, таких как профиль подъема, кинетические параметры (т.е. время старта, подъема пены и гелеобразования) и даже образование внешней корки. Дозировка аминного катализатора может быть тщательно подобрана так, чтобы достичь улучшенного открытия пор и уменьшить колебание плотности [32].

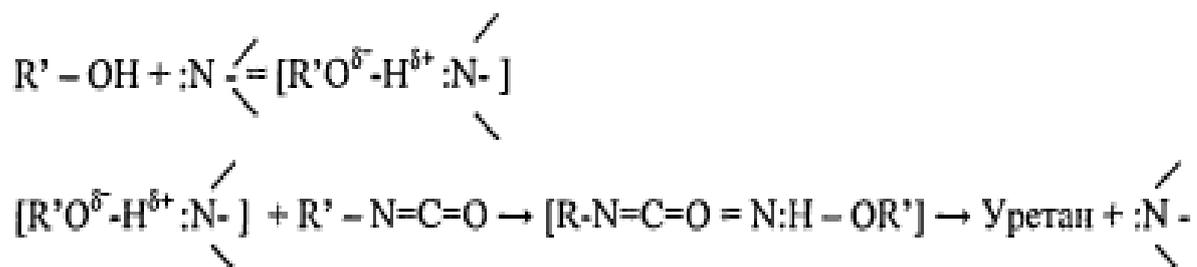
Поскольку большинство коммерчески используемых аминных катализаторов содержит различные амины, очевидно, что их активность различна. Некоторые могут катализировать реакцию газообразования в большей степени, чем реакцию гелеобразования [33].

Все предложенные механизмы аминного катализа могут быть разбиты на 2 основные категории:

В первой категории, активация начинается при взаимодействии изоцианатной группы с катализатором с образованием комплекса, который затем реагирует с протонным реагентом (механизм Baker'a). [34]



Второй механизм в основном представлен механизмом Forkas, где активация начинается со взаимодействия катализатора с протонным реагентом с образованием комплекса, который затем реагирует с изоцианатной группой. [35]



Каталитическая активность третичного амина зависит от его структуры и его основности. Каталитический эффект увеличивается с ростом основности, и снижается, если есть стерические препятствия у аминного азота.

Параллельное образование мочевиновых и уретановых продуктов в системах изоцианат-вода-спирт определяется равновесной сорбцией реагентов на активных центрах катализатора (N из третичного амина и O, если он присутствует в виде простого эфира или гидроксила). Избирательность, и в меньшей степени активность зависит от структуры катализатора и пространственного расположения активных центров (т.е. количества атомов углерода между активными центрами). Разделение

двумя метиленовыми связями (этиленовая группа) ведет к сильному взаимодействию между функциональными атомами. Разделение тремя метиленовыми связями (н-пропиленовая группа) приводит к слабому взаимодействию между функциональными атомами.

В качестве катализаторов при получении пенополиуретанов предложены композиции, содержащие амины, в частности, диэтиламиноэтоксизтанол и/или диэтилэтаноламин, в водном или органическом растворе и органическом соединения K,Sn и Zn, а также третичный амин (триэтиленжиамин, триэтиламин, силаморфолин). Использование указанных выше композиции обеспечивает высокую эффективность процесса и хорошую рециклизацию катализатора. [36]

Гомогенную смесь N,N'- бис (2гидроксэтил) оксамида и борной кислоты подвергают реакции с избытком этиленкарбоната и применяют для получения жестких пеноматериалов, с использованием 4, 4 - дифенилметандиизоционата. Полученные пеноматериалы проявляют повышенную термостойкость и прочность на сжатие по сравнению с пеноматериалами, полученными без использования борной кислоты.[37]

Известна композиция для получения эластичного пенополиуретана, включающего гидроксилсодержащий олигомер-сополимер бутадиена и пиперилена с молекулярной массой 2100 и содержание гидроксильных групп 0,92%; изоцианатный компонент - полиметиленполифенилизоцианат с содержанием изоцианатных групп 29-31%, катализаторы: дибутилоловодилауринат и N,N,N-триэтиламин, воду, глицерин, полидиметилсилоксан и полидиметилсилоксан, модифицированный полиэфир и битум.

Недостатком пенополиуретанов, полученных на основе данной композиции является низкая стойкость к термоокислительному старению.

Для того чтобы повысить активность катализатора (время подъема пены до 93 с) используют гидроксилсодержащий третичный амин (69,2 - 83,7 мол. % ) и аминоалкоголят четвертичного аммониевого

основания (16,3 - 30,8 мол. % ). Катализатор получают путем смешения окиси алкилена с гидроксилсодержащим третичным амином при молярном соотношении 0,2 - 0,5, которые может быть использовано при производстве материалов, применяемых в строительстве, машиностроении, авиации, судостроении, холодильной технике, для изоляции трубопроводов. В качестве компонентов катализатора используют продукты реакции гидроксилсодержащего амина типа диметилэтанолamina (ДМЭА) или метилдиэтанолamina (МДЭА), или диметиламинометилфенола (ДМАМФ) с окисью алкилена: окисью этилена (ОЭ), окисью пропилена (ОП) или с фенилглицидиловым эфиром (ФГЭ) при молярном отношении окиси алкилена к гидроксилсодержащему амину 0,2-0,5. Кроме того, гидроксилсодержащий третичный амин можно использовать в сочетании с диазобициклооктаном (ДАБЦО) при молярном соотношении >3: 1.

Технология получения катализатора проста и включает основные две стадии: загрузку соответствующего гидроксилсодержащего амина и стадию оксиалкилирования. [38]

Обычно используемые катализаторы на основе третичного амина создают ряд проблем, в особенности при применении для получения мягких, полужестких и жестких пенопластов. Свежеполученные пенопласты с применением таких катализаторов часто имеют характерный запах аминов и характеризуются повышенным помутнением (выделением летучих продуктов). Наличие или образование паров катализатора на основе третичного амина в полиуретановой продукции, представляющей собой виниловые пленки или листовые эластомеры на основе поликарбоната или сложного полиэфира/простого полиэфира, такие как термопластичный сложный полиэфирный эластомер, подвергающийся внешнему воздействию, может оказаться неблагоприятным. Такая продукция обычно находит применение в автомобилях, а также для многих хозяйственных целей.

Были предложены различные решения вышеуказанных проблем. Одно из решений состоит в использовании аминовых катализаторов, содержащих реагирующую с изоцианатом группу, т.е. гидроксил и/или первичный и/или вторичный амин.[39,40,41] Поскольку олигомеры являются монофункциональными, эти реакционноспособные амины действуют как обрывающие цепь агенты и оказывают отрицательное воздействие на рост цепи полимера и влияют на физические характеристики полиуретанового материала.

Разработана без фреоновая технология получения особо мягких ППУ с использованием специальных каталитических систем на основе циклических третичных аминов. Изучены физико-механические свойства полученных пен. Установлено, что применение двух каталитических систем (Викат-121 и Викат-124) позволяет получить материал с требуемыми параметрами. Методом фурье-спектроскопии определено, что предложенные системы влияют на количество неассоциированных мочевинок, что является причиной снижения жесткости ППУ. [42]

Исследованы вязкоупругие свойства и морфология формованных пенополиуретанов, полученных с применением диэтанолamina в качестве сшивающего агента. Установлено, что присутствие диэтанолamina в жестких доменах приводит к разрушению водородных связей, но мало влияет на степень микрофазного разделения. [43]

Диэтил-N,N'-диэтанолaminометилфосфат (ДЭАМФ) реагирует с изоцианатом, т. к. он содержит гидроксильные группы, что подтверждается ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием. ДЭАМФ может участвовать в полимеризации в качестве мономера для задержки пламени твердого пенополиуретана (ТПУ). Для изучения физических и химических изменений, происходящих под влиянием ДЭАМФ, на задержку пламени ТПУ применены физико-химические методы анализа - ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия. Показано, что задержка пламени изменяет термическое поведение ТПУ, расширяет область температуры

деструкции ТПУ, снижает количество деструктированных продуктов при высокой температуре. Происходящие изменения улучшают процесс задержки пламени ТПУ. [44]

Исследована активность простого полиэфира на основе оксида этилена и оксида пропилена (Лапрол 5003) и N,N,N',N'-тетрагидроксипропиленэтилендиамина (Лапром 294) в реакции гликолитической деструкции эластичного пенополиуретана. [45]

Процесс получения ППУ заключается в проведении реакции органического полиизоцианата с полиолом в присутствии воды как порообразователя, стабилизатора пены, КТ гелеобразования и третичного аминокламида формулы (I), где A-CH, N; R{1}-H, группа формулы II; n=1-3; R{2},R{3}-H, (не)разветвленный алкил C[1-6]; R{4},R{5} - (не)разветвленный алкил C[1-6], когда A=N, или алкилен C[2-5], содержащий NR{7}, когда A=CH или N; R{7}-H, (не)разветвленный алкил C[1-4], группа формулы II; R{6} - (не)разветвленный алкил C[5-35], алкенил, арил. [46]

Процесс получения ППУ заключается в реакции органического полиизоцианата и полиола в присутствии воды как порообразователя, стабилизатора пены и КТ формулы (I), где A-CH, N; R{1} - или группа формулы (II) при n=1-3; R{2},R{3}-H, линейный или разветвленный алкил C[1-6]; R{4},R{5} - линейный или разветвленный алкил C[1-6] (если A=N), алкилен C[2-5], (если A=N), алкилен C[2-5] содержащий NR{7} (если A=N или CH); R{7}-H, линейный или разветвленный алкил C[1-4], группа формулы II; R{6} - линейный или разветвленный алкил C[5-35], алкенил, арил. [47]

Нелетучие КТ, содержащие иминовые связи и третичные амины использованы для получения пенополиуретана. [48]

Жесткие ППУ модифицируют отходами ППУ, полистирола или суспензионного ПВХ. Исследовано влияния отходов и продуктов их переработки на структуру и свойства получаемых ППУ. Полагают, что

использование отходов уменьшает удельный расход исходных реагентов и летучих аминных катализаторов. [ 49]

Каталитические системы для получения жестких ППУ, возможно модифицированных изоциануратами, и композиции, их содержание. 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 кислота) [50]

Полиуретаны (в т.ч. вспененные) с повышенной устойчивостью к гидролизу на основе полиэфирполиолов получают в присутствии каталитической системы, содержащий третичный амин с общей формулы  $R_1R_2NR_3$ ,  $R_1$  и  $R_2$ - алкил  $C_{1-4}$ , а  $R_3$ - алкил  $C_{8-36}$ . [ 51]

Пенополиуретаны, характеризующиеся отсутствием неприятного запаха, получают из композиции, в состав которой входит полиизоцианатный и полиольный компоненты. Последний компонент представляет собой смесь следующих соединений: а) простых полиэфирполиолов с функциональностью от 2 до 6 и молекулярным весом 160-6000, б) 1-9 % воды и в) 0,5-8% модифицированного аминного катализатора – продукта взаимодействия талового масла и N, N – диметилпропилендиамина. [52]

А также изучено влияние соотношения исходных компонентов, температуры, типа катализатора и его количества на реакции между оксиамидом и этиленкарбонатом. Исследована структура и состав полученных соединений, высокая термостойкость которых позволяет использовать их для изготовления термостойких пенополиуретанов. [53]

Основания Шиффа чрезвычайно интересны по спектру проявляемых химических свойств. Для них характерны реакции с электрофильными и нуклео-фильными реагентами, реакции цикло присоединения и другие. Азометины участвуют в ряде важных, в том числе в ферментативных,

синтетических реакциях, являются ключевыми в общем методе синтеза первичных и вторичных алкила-минов и выделяются как промежуточные соединения в эффективных синтезах альдегидов путем восстановления нитрильных солей триэтилсиланом или восстановительного аминирования карбоновых кислот. [54,55]

А также чтобы получить нелетучие катализаторы а также повысить термостабильность ППУ можно использовать имины (Основания Шиффа). [ 56,57]

Исследовано влияние катализаторов, поверхностно-активных веществ и физических пенообразователей, давления формы и температуры последующего отверждения на структуру и свойства жестких ППУ. Показано, что при оптимальном подборе условий вспенивания и отверждения перспективно формирование из получаемых форм больших размеров для изготовления шин. [ 58]

Таким образом, анализ литературного обзора, показал влияния от типа катализатора на химический процесс образования пены. При этом количество добавляемого катализатора способствует регулирования скорости реакции. Добавляемое количество катализатора должен регулировать скорость выделяемого газа. В, следствии огромного влияния катализаторов в образовании пен predeterminedены наши дальнейшие исследования.

## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

### 2.1. Характеристика материалов

#### Диэтаноламин



Молекулярный вес.....105,14

Плотность  $\rho_4^{45}$  .....1,0966

Показатель преломления  $n_D^{45}$  .....1,4776

Температура плавления, °С.....27

Температура кипения, °С .....280;150

Органическое соединение, представитель класса amino спиртов, 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 °С.

#### Формальдегид (муравьиный альдегид)



Молекулярный вес.....30,023

Плотность  $\rho^{-20}$  .....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)



Молекулярный вес .....	44,05
Плотность $\rho_4^{45}$ .....	0,783
Показатель преломления $n_D^{45}$ .....	1,3392
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ .....	-123,5
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$ .....	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



Молекулярный вес.....	72,11
Плотность г/см <sup>3</sup> .....	0,8
Показатель преломления $n_D^{45}$ .....	1,3729
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ .....	-65
Температура кипения $^{\circ}\text{C}$ .....	63

Бесцв. Прозрачная жидкость с резким запахом альдегида. Типичный представитель насыщ. алифатич. альдегидов. Растворимость в воде, гр/100 мл, при 20  $^{\circ}\text{C}$ : 7,5. Растворимость в других растворителях: смешивается со этанолом, эфиром, ацетоном, хлороформом, бензоле, толуоле, дисульфиде углерода.

## Фурфурол



Молекулярный вес.....	96,08
Плотность г/см <sup>3</sup> .....	1,1598
Показатель преломления $n_D^{45}$ .....	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.

Свойства растворителей и органических соединений использованные в работе

Наименование	Температуре кипения, °С	Плотность Кг/М <sup>3</sup>	Показатель преломления	Степень чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хим.ч
Этиловый спирт	78,4	789	1,3614	Хим.ч
Этилацетат	77,15	901	1,3726	Хим.ч
Камфора	178,5	990	-	Хим.ч
Уксусной Ангирид	115,3	982	1,5092	Хим.ч
Пиридин	152,0	950	1,4269	Хим.ч

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

## **2.2. Методика синтез алкилдиаминотетраэанола**

В трехгорлую колбу снабженную мешалкой, термометром и делительной воронкой загружают рассчитанное количество альдегида и при температуре 30-35 °С через делительную воронку вводят в течение 30-60 мин диэтаноламин. Температуру 30 °С поддерживают с помощью водяной бани. Скорость каплепадения зависит от температуры реакционной среды. После окончания каплепадения диэтанолamina, реакционную массу при постоянном перемешивании и температуре 40-50°С выдерживаем в течение 30 минут. После окончания реакции реакционную смесь очищаем от низкомолекулярных веществ, путем перегонки на вакуумной установке.

### **2.3.1. 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.

### **2.3.2. Определение вязкости**

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  $\text{м}/\text{с}^2$

#### **2.4. Методика получения 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 или фарфорового 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 к испытанию.

## **2.5. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей**

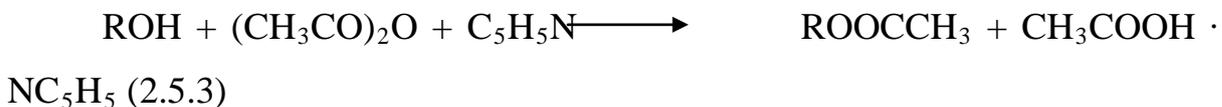
Определение различных функциональных групп в высокомолекулярных соединениях позволяет охарактеризовать полученные продукты. Определение функциональных групп в сополимерах дает возможность рассчитать состав сополимеров. По изменению содержания функциональных групп, в процессе поликонденсации можно изучить кинетику процесса.[60]

### **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 оксисоединений 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 оттитровывают щелочью.

Реактивы: ацетилирующая смесь, КОН, 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 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 К, показывающая понижения  $T_{пл}$  или  $T_{кр}$  чистого растворителя, при растворении исследуемого вещества в 1000 гр растворителя. Высокими значениями К обладают вещества с относительно высокой  $T_{пл}$  такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомера.

	$T_{пл}$	К
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфора	178,4	40,0

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 помешают 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 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;

### 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  $20 \pm 2$  °С. Определение удельной ударной вязкости проводится на маятниковом копре.

#### *Проведение испытаний*

Перед испытанием измеряют 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, см<sup>2</sup> .

Подсчет производится с точностью до 0,1 кгс \* см/см<sup>2</sup>.

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

#### **2.5.4.Определение водопоглощение**

##### *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.

Водопоглощение пенопласта может быть количественно выражено в одной из следующих относительных единиц:

а) в граммах воды, поглощенной через единичную поверхность ( $B_s$ );

б) в объемной доле, поглощенной воды по отношению к объему пенопласта ( $B_v$ );

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

Соответствующие расчеты производятся по формулам:

$$B_s = \frac{P_2 - P_1}{S_0} * 10 \left( \frac{\text{кг}}{\text{м}^2} \right);$$

$$B_v = \frac{P_2 - P_1}{V_0 * \rho} * 100 (\%);$$

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

Где:  $S_0$  – полная геометрическая поверхность образца пенопласта в  $\text{см}^2$ ;

$V_0$  – геометрический объем образца в  $\text{см}^3$ ;

$P_0$  - первоначальный вес образца в граммах;

$\rho$  - плотность воды в  $\text{г/см}^3$ .

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

За окончательный результат принимают среднее арифметическое из всех измерений, проведенных на отдельных образцах.

### III. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

#### 3.1 Синтез и исследование свойств алкилдиаминотетраэтанолов

Обычно при производстве пенополиуретанов в качестве катализаторов используют амины. Однако со временем амины выпотевают из состава пенополиуретана. Так как амины очень вредные соединения, то выпотевающие из пенополиуретанов амины приводят к загрязнению окружающей среды, а также оказывают серьезное воздействие на человека. Используемые на производстве амины могут вызывать как острые так и хронические отравления.

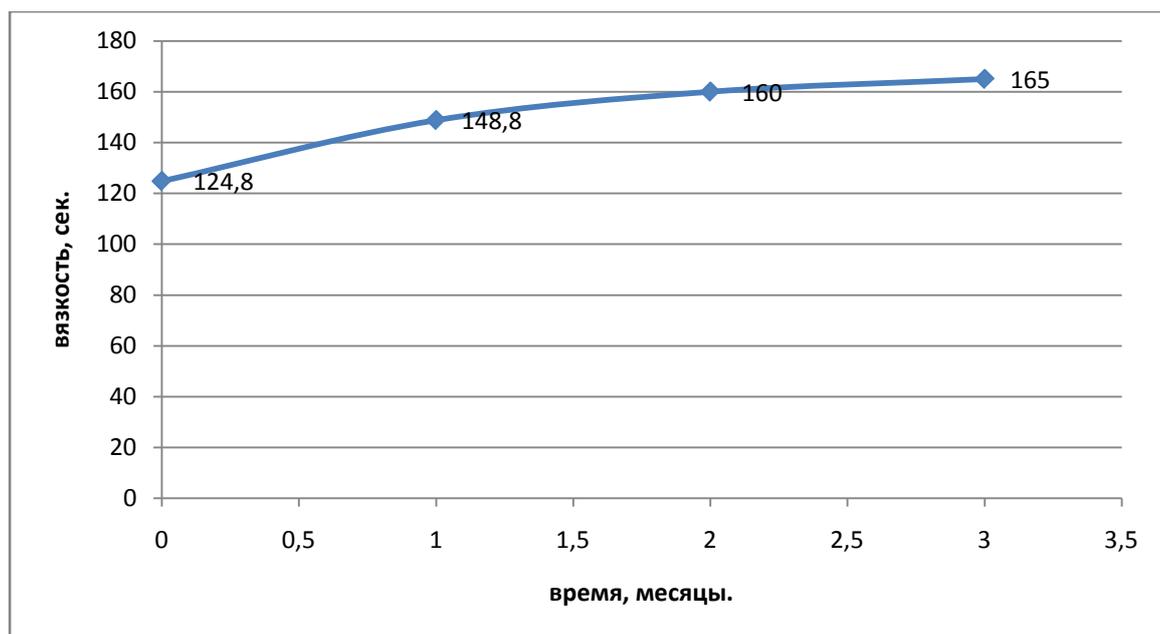
Из краткого литературного обзора видно, что в последние годы большое внимание уделяется синтезу гидроксилазотсодержащих соединений, которые наряду с каталитическим воздействием на реакции уретанообразования, также из-за наличия в них структуре гидроксильных групп сами участвуют в реакциях уретанообразования.

На нашей кафедре раньше были синтезированы гидроксилазотсодержащие соединения на основе моноэтаноламина и различных альдегидов [59]. При этом в основном получены азометины с одной гидроксильной группой. Причем за счет полимеризации по азометиновым группам эти соединения способны к повышению молекулярной массы со временем. На основании этих соединений разработаны ряд полиуретановых композиции и получены различные жесткие пенополиуретаны.

Развивая эти исследования в данной магистерской диссертации нами осуществлены синтезы ряда гидроксилазотсодержащих соединений на основе диэтаноламина и альдегидов. В качестве альдегидов при синтезе мы выбрали формальдегид, уксусный альдегид, изомасляный альдегид, бензальдегид и фурфурол.

В результате взаимодействия двух молей диэтаноламина а молею формальдегида после перегонки выделившейся воды получен вязкий

продукт 50 % ный водный раствор который характеризуется вязкостью 124,8 сек. (определены на вискозиметре Оствольда). (Рис.1)

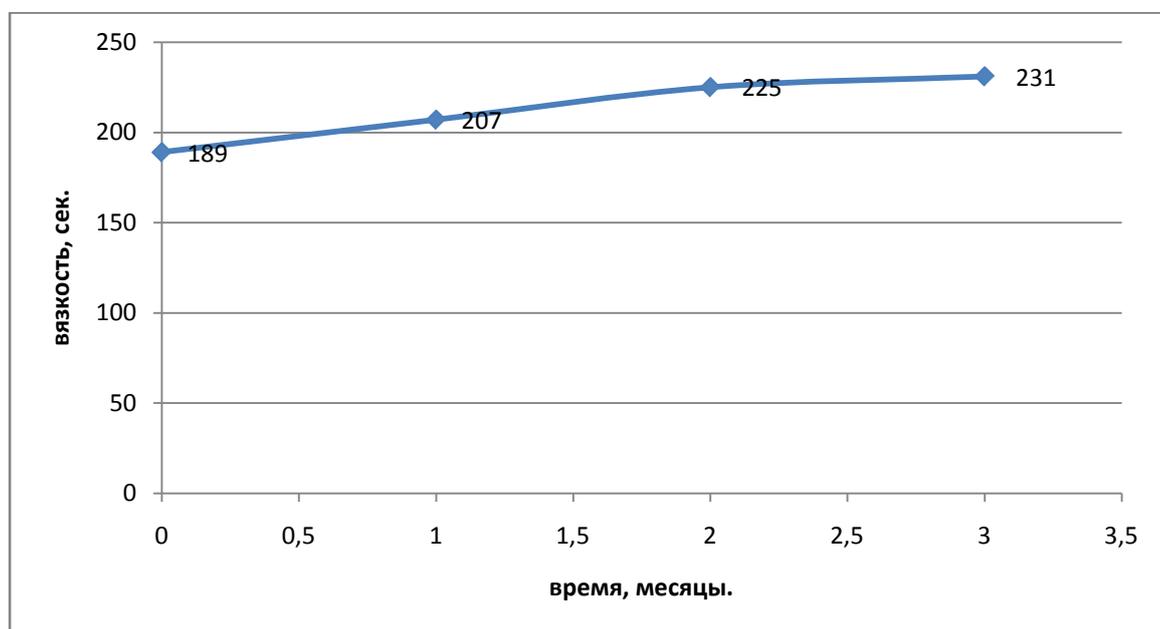


*Рис.1. Зависимость изменения вязкости 50 % ного водного раствора метилдиаминотетраэтанолла при комнатной температуре от времени хранения.*

Этот продукт названный метилдиаминотетраэтанолом (МДАТЭ) при хранении постепенно меняет свою вязкость, а следовательно молекулярную массу в сторону повышения. Так через 3 месяца хранения 50% ый водный раствор этого соединения имеет уже вязкость равный 165 сек. (Рис.1). это свидетельствует о том, что в продукте взаимодействия 2 моля диэтаноламине с 1 мольем формальдегида происходят дальнейшие превращения, что и приводит к постепенному повышению его вязкости и следовательно его молекулярной массы. Данный вопрос может иметь два решения. Первый путь ответа на этот вопрос , это то , что после завершения химического взаимодействия 2 молей диэтанолamina с мольем формальдегида, в дальнейшем этот продукт повышает свою молекулярную массу за счет каких-то реакций олигомеризации. И второй путь ответа на этот вопрос, в процессе синтеза продукта взаимодействия 2 молей диэтанолamina с формальдегидом реакция еще не закончилась и

процесс медленно и постепенно продолжается . по всей вероятности это объект дальнейших исследований в которых необходимо определить возможные реакции повышения молекулярной массы синтезируемого продукта. Это тем более интересно, так как сам МДАТЭ в течение 3-х месяцев повышает свою вязкость до 200 сек. (определение вязкости осуществляли на 50 % ном водном растворе) , т.е. в массе реакция приводящая к повышению вязкости протекает быстрее.

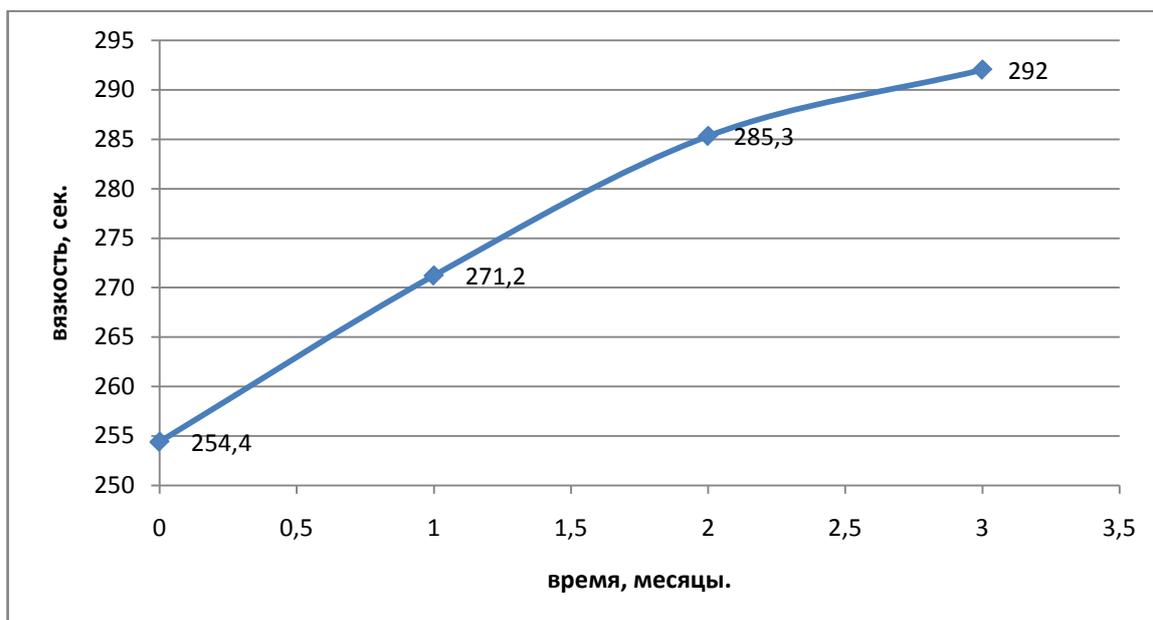
Аналогично ведет себя и продукт взаимодействия двух молей диэтанолamina с уксусным альдегидом. Вязкость 50% го водного раствора данного продукта после синтеза составляет 189 сек., т.е. продукт названный этилдиаминотетраэтанолом ЭДАТЭ характеризуется более высокой исходной вязкостью , чем МДАТЭ. При хранении водного раствора ЭДАТЭ в течении 3-х месяцев его вязкость повышается до 231 сек. (Рис.2), а вязкость самого ЭДАТЭ до 262 сек.



*Рис.2. Зависимость изменения вязкости 50 % ного водного раствора этилдиаминотетраэтанол при комнатной температуре от времени хранения.*

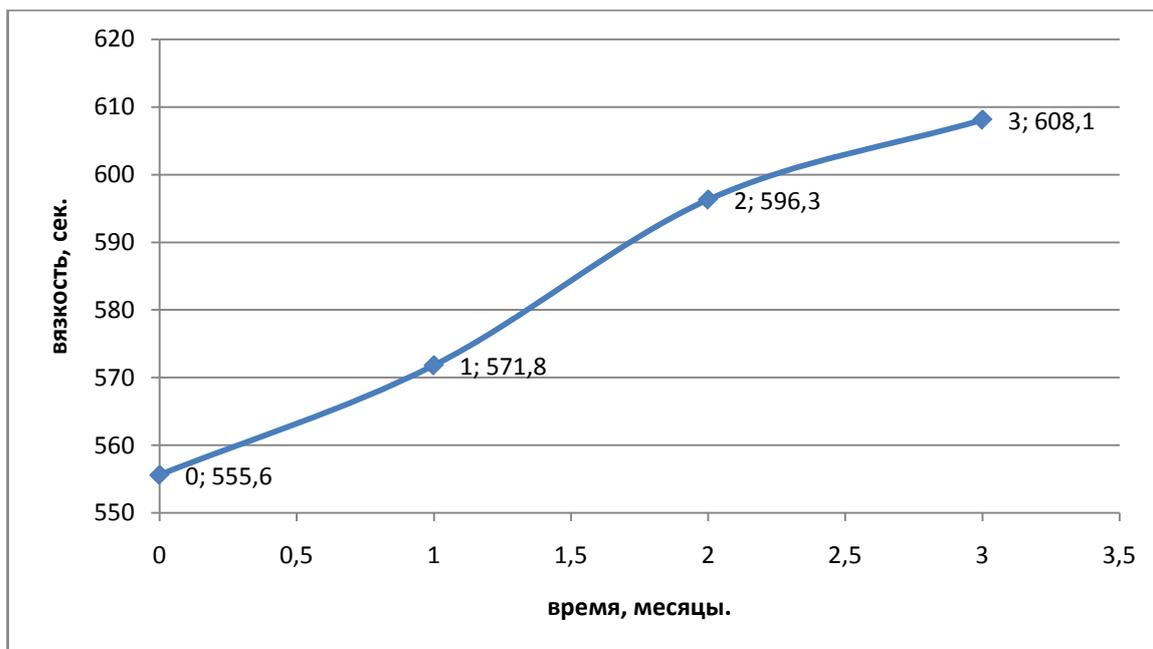
При взаимодействии двух молей диэтанолamina с изомасляным альдегидом образуется изобутилдиаминотетраэтанол (ИБДАТЭ) исходная вязкость которого больше чем вязкость МДАТЭ и ЭДАТЭ.

Так 50% ный водный раствор исходного ИБДАТЭ составляет 254,4 сек. А через 3-х месяцев хранения 292 сек. (Рис.3) Вязкость 50 % го водного раствора ИБДАТЭ выдержанного в массе через 3 месяца составляет 340 сек.



*Рис.3. Зависимость изменения вязкости 50 % ного водного раствора изобутилдиаминотетраэтанол при комнатной температуре от времени хранения.*

Наибольшую вязкость после синтеза имеет 50% ный водный раствор продукта взаимодействия 2 молей диэтанолamina с молеи фурфурола. Так 50% ный водный раствор исходного продукта – фурфурилдиаминотетраэанола (ФДАТЭ) имеет вязкость равный 555,6 сек. (Рис.4). Через 3-х месяцев хранения вязкость продукта сохраненного в массе в течении 3- месяцев составляет 989,9 сек.



*Рис.4. Зависимость изменения вязкости 50 % ного водного раствора фурфуролдиаминотетраэтанол при комнатной температуре от времени хранения.*

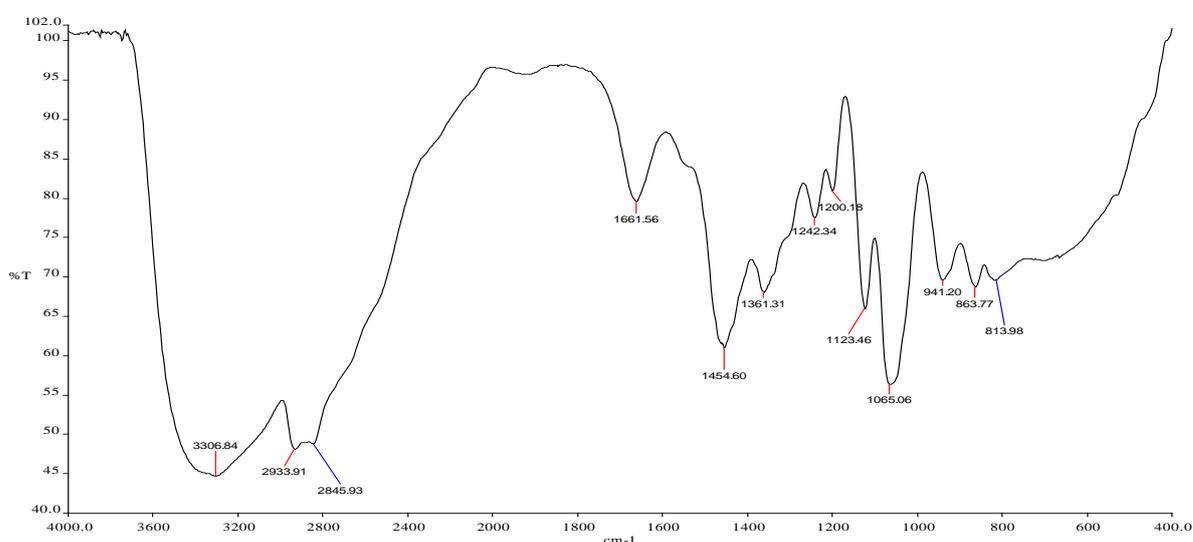
Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением размера алкильного радикала в синтезируемых продуктах, хотя их исходная вязкость и возрастает соответственно 124,8; 189; 254,4 и 555,6 сек. Но возрастание вязкости этих продуктов после хранения в течении 3-х месяцев замедляется. Так вязкость МДАТЭ через три месяца повышается в 1,322 раза, вязкость ЭДАТЭ в 1,22 раза. ИБДАТЭ в 1,14 раза , а ФДАТЭ в 1,035 раза .

Наблюдаемые по всей вероятности , объясняется возрастанием стерических препятствий по мере увеличения размера алкильного радикала.

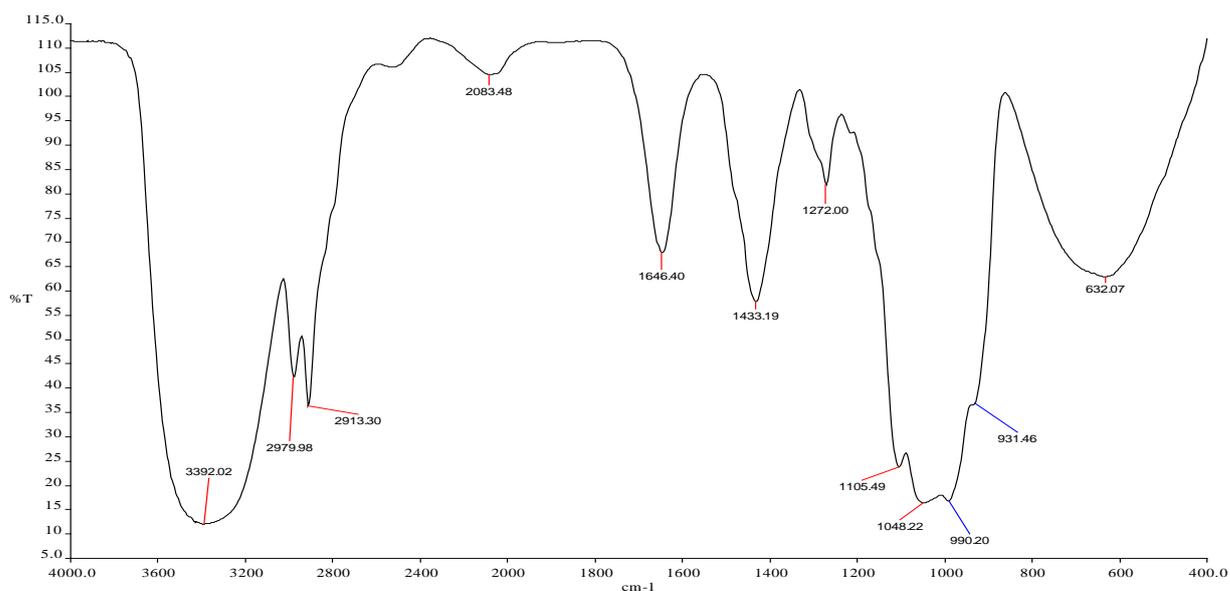
В общем обобщая результаты анализа продуктов взаимодействия 2-х молей диэтанолamina с молекулами различных альдегидов можно заметить, что реакция во всех системах не завершается и продолжается медленно в течении их хранения. Поэтому дальнейшие наши исследования были направлены на определение структуры синтезированных продуктов.

### 3.2 ИК- спектроскопическое исследование продуктов взаимодействия диэтанолamina с альдегидами

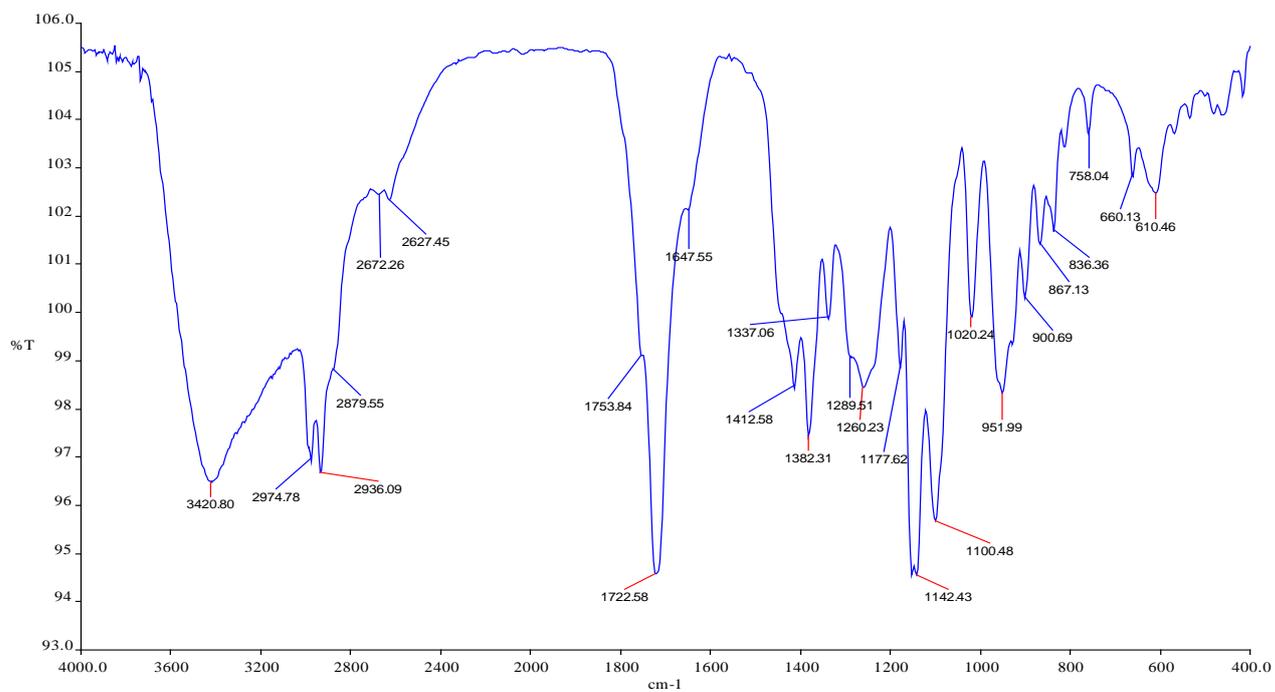
Для исследования ИК-спектров полученных соединений, сначала мы провели исследование ИК- спектров исходных мономеров . Так как, не было прибора для исследования соединений в газообразном состоянии, то ИК- спектр формальдегида была снята в виде его водного раствора , т.е формалина. Остальные мономеры перед снятием ИК- спектров были хорошо очищены вакуум перегонкой. На рис.5 приведены ИК- спектры всех исследованных мономеров.



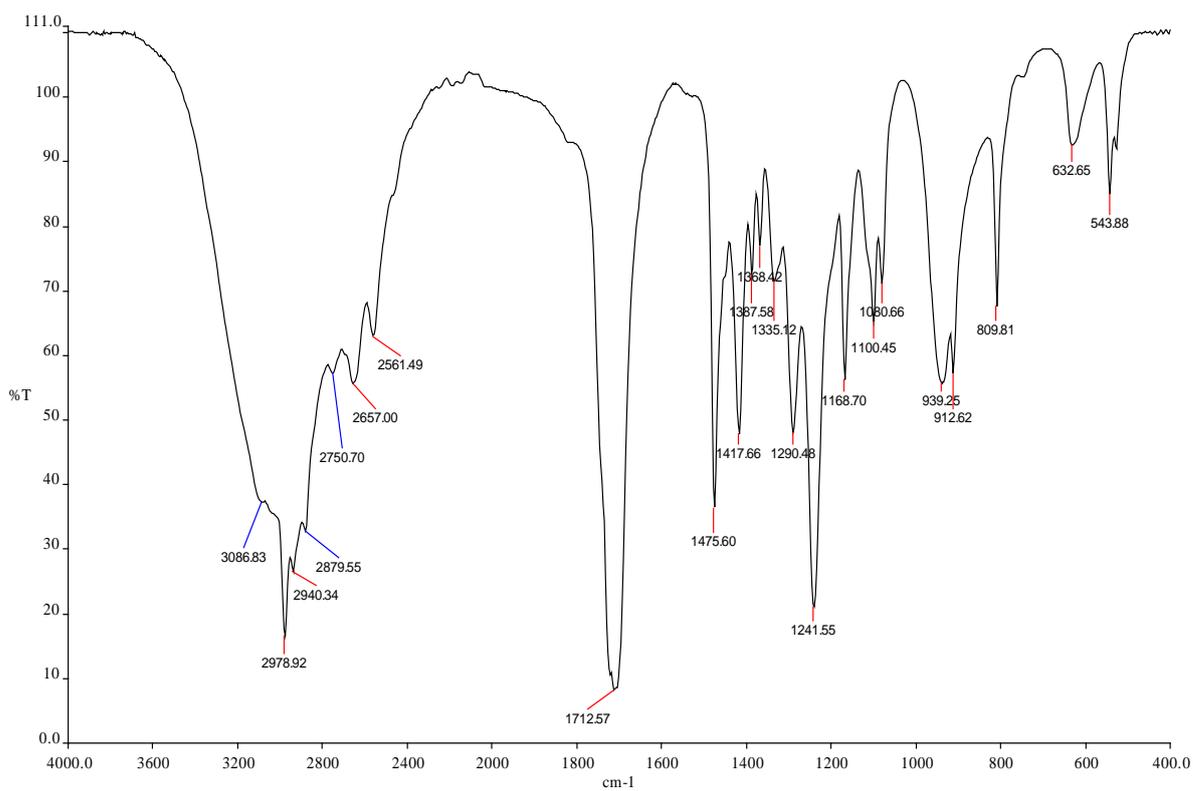
a)



б)



B)



Γ)

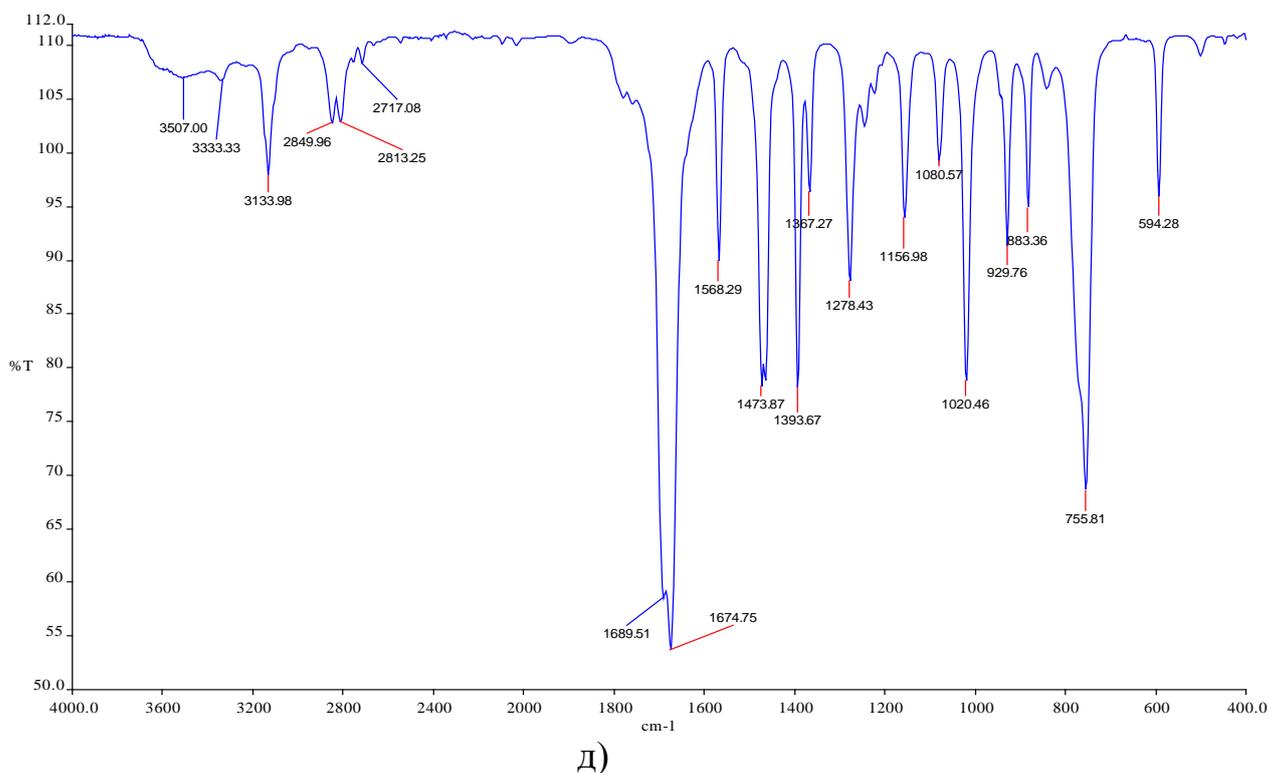


Рис.5. ИК спектры: а) ДЭА б) формальдегид в) уксусный альдегид г) изомаляный альдегид д) фурфурол

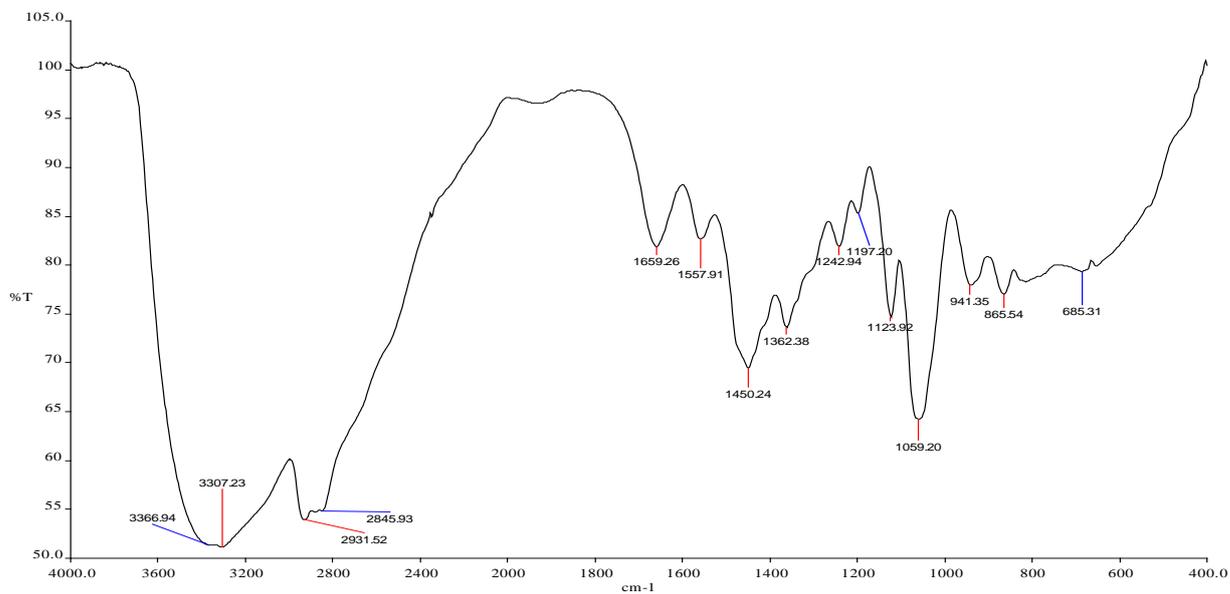
Как видно из данных ИК-спектра диэтанолamina (Рис.5.а) в ИК-спектре имеется широкая полоса пропускания в области  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  с пиком при  $3307\text{ см}^{-1}$  характерная для гидроксильных групп полоса пропускания при  $2934-2846$  относящиеся метиленовым группам, а в области  $1661\text{ см}^{-1}$  наблюдается полоса пропускания характерная для третичных аминов.

Так как формалин (Рис.5.б) является водным раствором и в водных растворах при комнатной температуре формальдегид находится в виде метиленгликолей, то в ИК- спектре наблюдается широкая полоса пропускания при  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  с пиком при  $3392\text{ см}^{-1}$ , характерная для гидроксильных групп. как сказано выше т.к формальдегид находится в виде метиленгликолей, то в ИК- спектре (Рис.5,б) так же наблюдается полосы пропускания метиленовых групп в областях  $2980\text{ см}^{-1}$  и  $2913\text{ см}^{-1}$ .

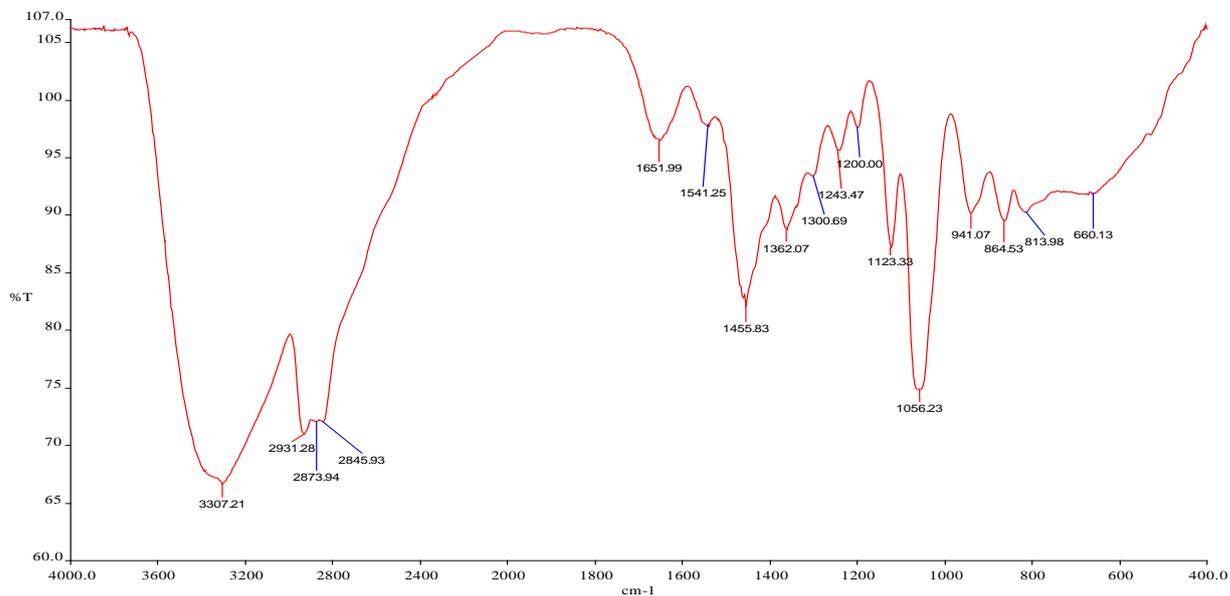
В ИК- спектрах изомаляного альдегида в области  $1722\text{ см}^{-1}$  (Рис.5,в) для уксусного альдегида и в области  $1713\text{ см}^{-1}$  (Рис.5, г) для

изомасляного альдегида наблюдаются полосы пропускания характерные для карбонильных групп альдегида.

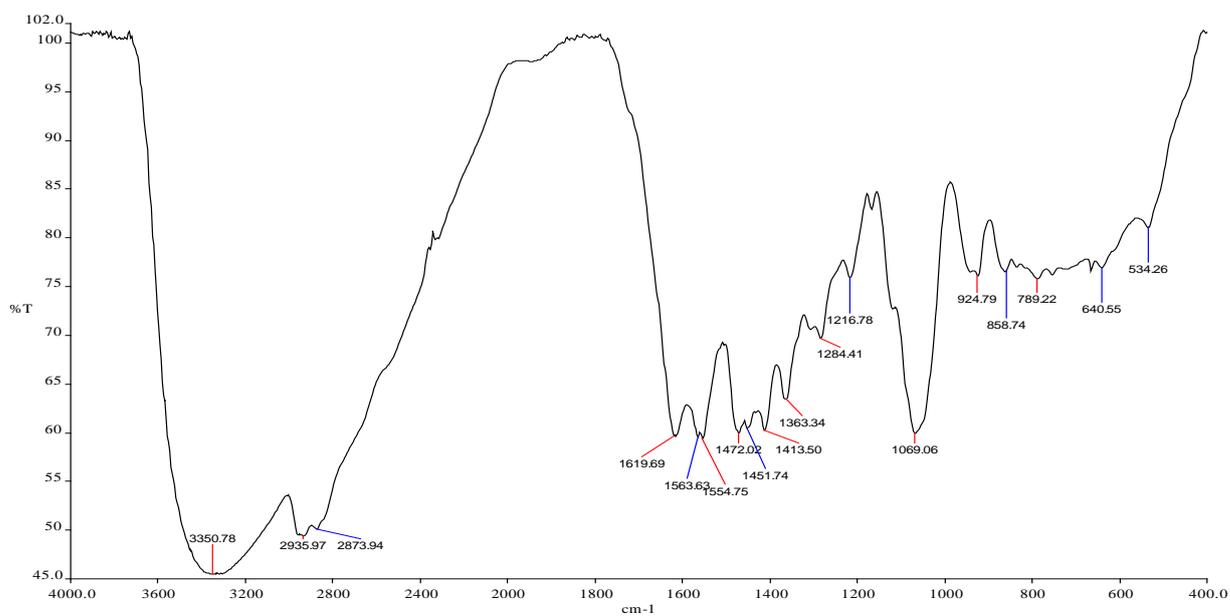
В ИК- спектре фурфуrolа (Рис.5,д) пик альдегидной группы смещается в области  $1675\text{ см}^{-1}$ .



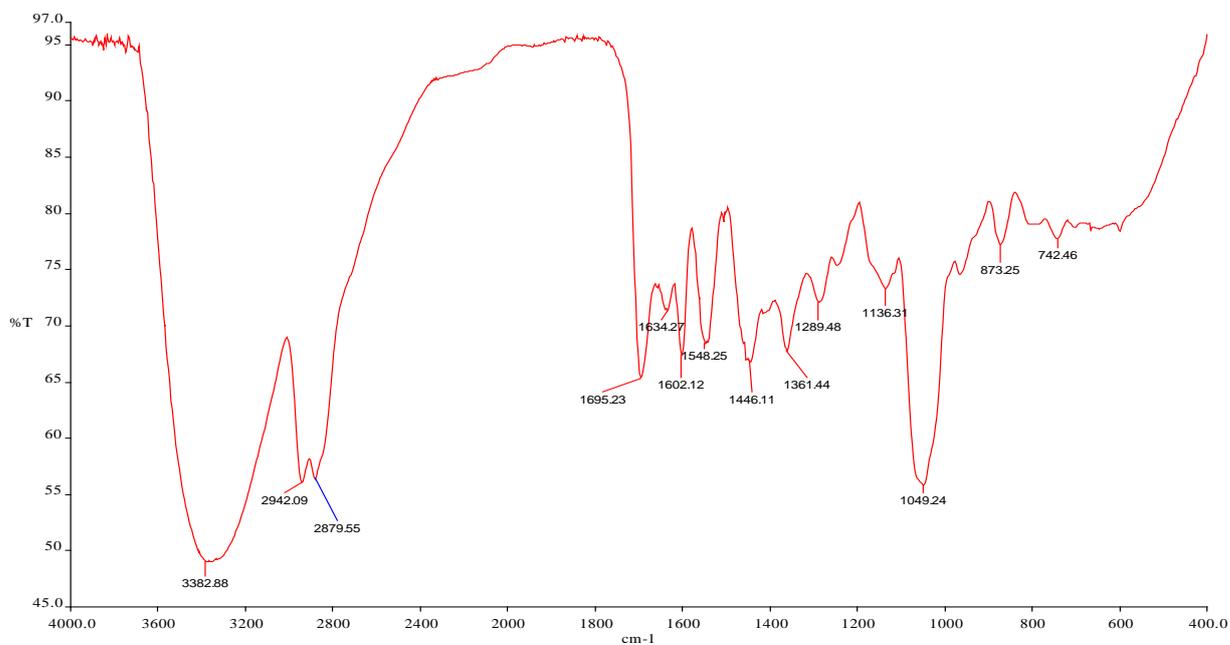
а)



б)



В)



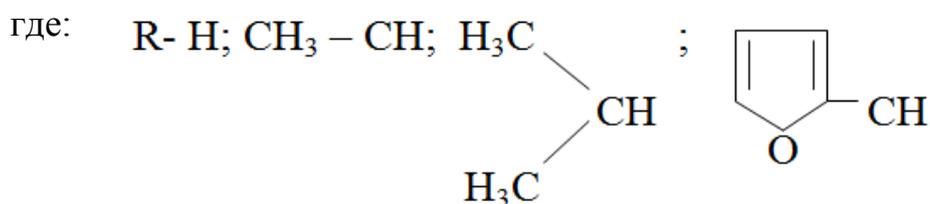
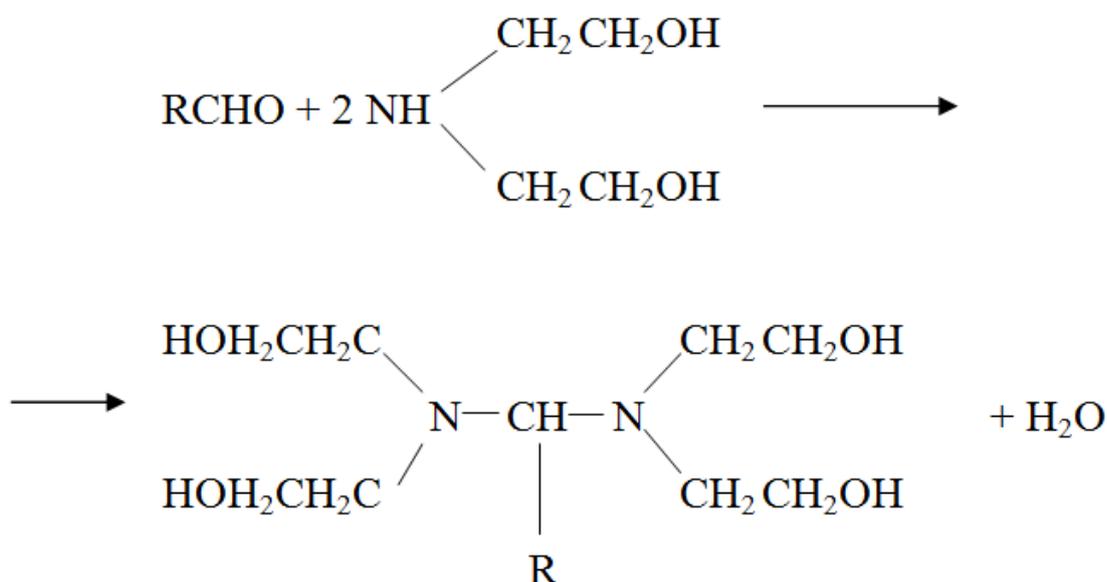
Г)

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

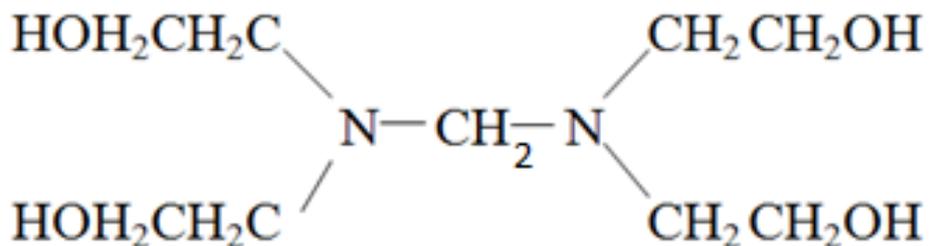
На ИК- спектрах всех синтезированных соединений (Рис.6) наблюдаются широкая полоса в области 3600-3200 см<sup>-1</sup> характерная для гидроксильных групп. Пик этих полос пропускания в ИК- спектрах МДАТЭ и ЭДАТЭ приходится в области 3307 см<sup>-1</sup>, а в спектрах ИБДАТЭ в область 3351 см<sup>-1</sup>, (Рис.6,в) ФДАТЭ 3382 см<sup>-1</sup>. На ИК- спектрах всех

синтезированных соединений имеются, также полосы пропускания в областях  $2932-2942\text{ см}^{-1}$  и  $2846-2880^{-1}$  характерные для метиленовых групп. На ряду с этим в ИК спектрах всех синтезированных соединений отсутствуют полосы пропускания карбонильных групп альдегидов в области  $1722-1713\text{ см}^{-1}$  (Рис.6,а,б, в) и в области  $1675\text{ см}^{-1}$  (Рис.6,г). Отсутствие этих пиков свидетельствует о том, что альдегиды с диэтаноломином вступает в реакцию за счет альдегидных групп.

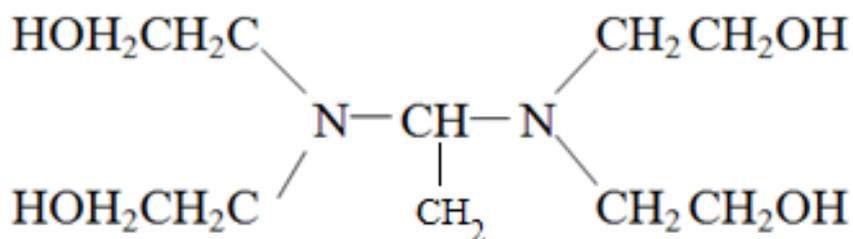
На основании этих данных реакцию образования алкилдиаминотетраэтанолов можно представить в следующем виде.



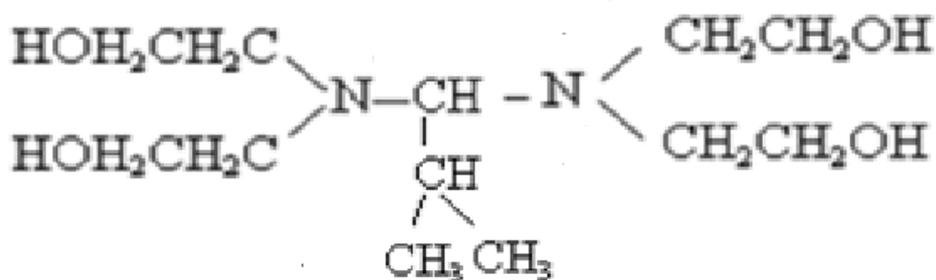
Исходя из этой схемы реакций, строения продукта взаимодействия формальдегида с диэтаноломином можно представить в следующем виде:



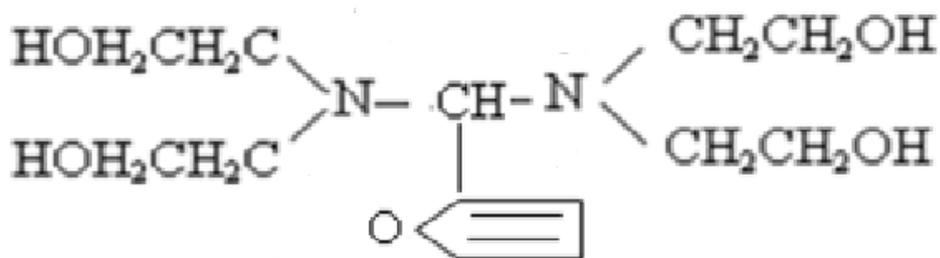
Строение продукта взаимодействия уксусного альдегида с диэтаноломином :



Строение продукта взаимодействия изомасляного альдегида с диэтаноломином:



Строение продукта взаимодействия фурфурола с диэтаноломином:



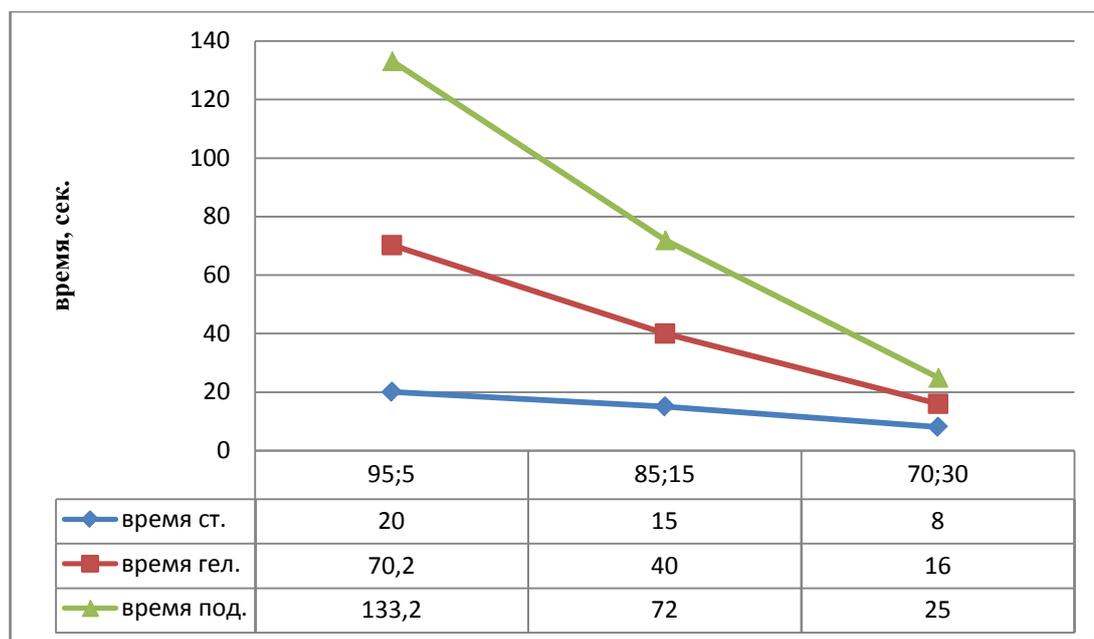
Таким образом заключая обсуждения результатов по синтезу и исследованию структуры алкилдиаминотетраэтанолов можно отметить что в результате проведенных исследований получены четыре новых гидроксилазотсодержащих соединений-метилдиаминотетраэтанол, этилдиаминотетраэтанол, изобутилдиаминотетраэтанол и фурилдиаминотетраэтанол.

### **3.3. Получение и исследование жестких пенополиуретанов на основе синтезированных алкилдиаминотетраэтанолов**

На основе синтезированных метилдиаминотетраэтанола (МДАТЭ) и этилдиаминотетраэтанола (ЭДАТЭ), используя их в качестве катализаторов сшивающих агентов получили компонент «А» пенополиуретановой композиции. При этом в качестве объекта исследования выбрали самую распространенную рецептуру компонента «А» относящая к ЖПУ-307. В этом компоненте мы заменяли традиционно используемый лапрамол – 294.

Как видно из данных Рис.7 замена в рецептуре ЖПУ-307 лапрамол-294 на МДАТЭ приводит к резкому ускорению технологических параметров вспенивания композиции. Если в традиционной композиции при соотношении лапрол-805: лапрамол-294 равное 70:30 время старта

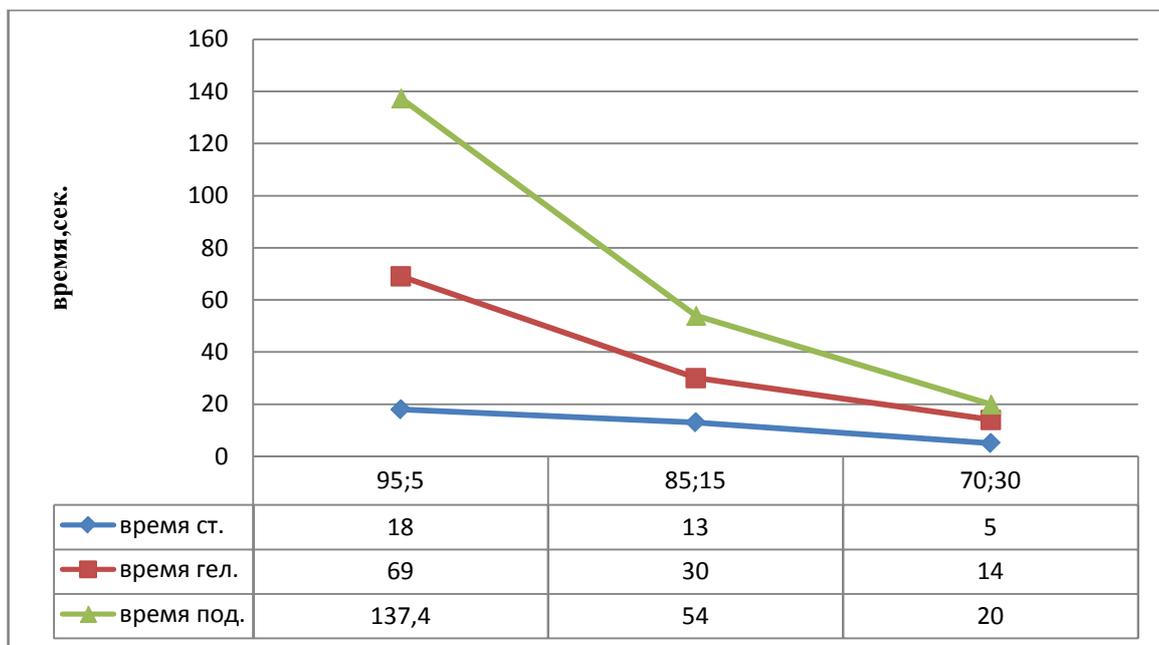
составляет 28 сек., время гелеобразования 214,8 сек., и время подъема пены 362,4 сек.



*Рис.7. Зависимость технологических параметров вспенивания ППУ от соотношения Лапрол 805:МДАТЭ, в составе композиции.*

При аналогичном соотношении Лапрол 805:МДАТЭ (70:30) время старта составляет 8 сек., время гелеобразования 16 сек. и время подъема пены 25 сек. (рис.7). Из данных этого рисунка видно, что даже при соотношении лапрол 805:МДАТЭ равной 95:5 технологические параметры вспенивания происходит быстрее чем у традиционной композиции.

Почти аналогичные технологические параметры имеют и композиции на основе ЭДАТЭ (Рис.8) при соотношениях Лапрол 805:ЭДАТЭ равной 70:30 и 95:5 композиции имеют время старта 5 и 18 сек., время гелеобразования 14 и 69 сек. , время подъема пены 20 и 137,4 сек. соответственно исходя из этих данных технологические параметры за оптимальную рецептуру приняли соотношение лапрол 805:ЭДАТЭ равное 95:5 и подвергли физико-механическим испытаниям жесткие полиуретаны полученные по этим рецептурам.



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

№	Рецептура	Мас.ч	Время старта, сек.	Время гелеобразования, сек.	Время подъема, сек.	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Горючесть (метод свободного горения) потеря массы, %
1	Лапрол 805 Лапрамол 294 Н <sub>2</sub> О КЕП 2 ПИЦ	70 30 1,5 1 152,6	28	214,8	362,4	38	62	0,2	77
2	Лапрол 805 МДАТЭ Н <sub>2</sub> О КЕП 2 ПИЦ	95 5 1,5 1 126,5	20	70,2	133,2	34	48	0,6	57
3	Лапрол 805 ЭДАТЭ Н <sub>2</sub> О КЕП 2 ПИЦ	955 1,5 1 125,7	18	69	137,4	32	46	0,2	51,6

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

Как показывают данные Табл.1 даже при такой рецептуре композиция быстрее вспенивается чем традиционная композиция, а физико-механические показатели полученных жестких пенополиуретанов аналогичны. Разработанные жесткие пенополиуретаны по всей вероятности характеризуются более однородной структурой, так как они приблизительно в 1,3 раза меньше поглощают воздух, чем пенополиуретан полученный по традиционной рецептуре. Кроме того разработанные жесткие пенополиуретаны в 1,35-1,5 раза меньше теряют веса при горении.

Следовательно, синтезированные нами новые катализаторы – сшивающие агенты по каталитической активности намного превосходят традиционно используемые лапрол 294, а пенополиуретаны полученные на основе новых катализаторов – сшивающих агентов отличаются от традиционных повышенной водостойкостью и пониженной горючестью.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены условия синтеза алкилдиаминотетраэтанолов на основе альдегидов и диэтанолamina.
2. Выявлено, что процесс взаимодействия альдегидов с диэтанолamiном не завершается на стадии образования алкилдиаминотетраэтанолов, а постепенно, но очень малой скоростью продолжается о чем свидетельствует возрастание вязкости алкилдиаминотетраэтанолов.
3. ИК-спектроскопическим методом исследований установлены структуры синтезированных алкилдиаминотетраэтанолов.
4. Выявлено, что алкилдиаминотетраэтанолы характеризуются высокой каталитической активностью по сравнению традиционными аналогичными катализаторами, а пенополиуретаны полученные на основе разработанных катализаторов отличаются малой горючестью и высокой водостойкостью.

## 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. [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
4. Дж. Х. Саундерс, К.К. Фриш., «Химия полимеров», Москва, 1968г. с.11
5. В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская. «Технические свойства полимерных материалов». Профессия. 2005г.
6. Райт П., Камминг А.. «Полиуретановые эластомеры ». Химия. 1973
7. Zimmerman R.L. Presented at the Utech 2000 Conference.
8. Н.И Кольцов, В.А Ефимов «Полиуретановые технологии», №2,2005.
9. Anon. "Load-bearing properties of flexible urethane foam"; Plast. Tech. 1962, 8/4, P.26-32
10. Mack G.P. "Effect of tin catalysts on physical properties of cellular urethane"; Mod. Plast. 1964,42/4 P. 148-160
11. Sandridge R.L., Gemeinhardt P.G., Saunders 3.H. "Effect of catalysts concentrations on one-shot polyether flexible urethane foams"; SPE Trans. 1964,3/2 P.1 17-122
12. *Журнал «Полимеры-Деньги», Ю.Н. Низельский, д.х.н. Киев 2006г. <http://newchemistry.ru/>*
13. Патент на изобретение №2462482. 2006. <http://ru-patent.info/>
14. Патент США 6194475. Оpubл. 2000; <http://www.uspto.gov/>
15. Патент Великобритании 1332700.; <http://www.findpatent.ru/>
16. Патент №4136046 США Оpubл. 2006; <http://www.findpatent.ru/>

17. Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Горбушина Г.А., Доронина И.В., Лодыгина В.П., Стовбун Е.В. «Влияние ассоциации гидроксильных групп олигомеров на кинетику реакции полиуретанообразования Высокомолекул. соед. N 8, 2001, т.43, стр.1321-1330. РЖХ 02.01-19С.377
18. DEebski Kazimierz, Magiera Janusz, Pielichowski Jan, «Wplyw struktury sztywnych pianek poliuretanowych spienianych poroforem wEeglowodorowym na wartosc zastEepczego wspolczynnika przewodnictwa ciepla» Polimery N 9, 2001, т.46, стр.631-637 РЖХ 02.18-19С.204
19. Prociak Aleksander, Figura Marcin , «Rigid polyurethane foams moulded with new generation blowing agents» Polimery N 7-8, 2003, т.48, стр.565-567 РЖХ 04.13-19С.223
20. Chang Li-Chung, Xue Yu, Hsieh Fu-Hung «Comparative study of physical properties of water-blown rigid polyurethane foams extended with commercial soy flours» , J. Appl. Polym. Sci. N 1, 2001, т.80, стр.10-19 РЖХ 03.17-19С.220
21. Wiles G. L., Yilgor I., Aneja A., Yurtsever E. , «Influence of lithium chloride on the morphology of flexible slabstock polyurethane foams and their plaque counterparts», Polymer N 3, 2003, т.44, стр.757-768 РЖХ 04.08-19С.134
22. Silva Ana L., Bordado Joao C ., «Recent developments in polyurethane catalysis. Catalytic mechanisms review» J. Catal. Rev.: Sci. and Eng. N 1, 2004, т.46, стр.31-51 РЖХ 04.18-19С.391
23. Ю.Г. Богданова. Смачивающее действие поверхностно-активных веществ: синергетический эффект. *Сб. тез. докл. науч. конф. "Ломоносовские чтения". Секция "Химия"*, pages 10–11. Изд-во Моск. ун-та Москва, 2002
24. Тезисы докладов 1 Кирпичниковских чтений "Деструкция и

- стабилизация полимеров. Молодые ученые-третьему тысячелетию", Казань, 22-24 февр., 2000, 2000, стр.106-107. РЖХ 02.13-19С.405
25. Заявка 102007010160 , Германия , МПК С 08 L 75/04 (2006.01), С 08 J 9/00 (2006.01). Lanxess Deutschland GmbH, Hansel Jan-Gerd, Tebbe Heiko. № 102007010160.2, Заявл. 02.03.2007, Опубл. 04.09.2008. Нем. РЖХ 10.08-19Т.157П.
  26. Moleru C., de Lucas A., Rodrigus J.F. «Activities of octoate salts as novel catalysts for the transesterification of flexible polyurethane foams with diethylene glycol ». Polim.Degra and Stab. 2009. 94, № 4, с 533-539. АНГЛ. РЖХ 09.18-19Т .163
  27. Lubguban Arnold Tu Yuan –Chan , Lozada Zuleica R., Hsieh Fu-Hung, Suj Galen J. Noncatalytic polymerization of ethylene glycol and epoxy molcul for rigid polyurethane foam applications. J. Polym. Sci. 2009. 112, № 4, с.2185-2194. Б. 22. АНГЛ. РЖХ 10.24-19Т. 130.
  28. N.Malwitz, S.Wong, K.C Frisch and P.A. Manis, J.Cell, Plastics,23. 2003.p 461.
  29. Mack G.P., J. Fibres Plastics № 21, 342 , 1960;
  30. Morton M., Deitz M.A. , Paper presented at the American Chemical Society Meeting ,Sept.,1956
  31. Baker J.W. , Bailey D.N. , J. Chem.Soc., , 4649, 4652,4663, 1957.
  32. Alzner B.G., Frisch K.C. "Effect of catalysts on urethane foam properties" Ind. Eng. Chem. 2001, 51/5, P.715-716.
  33. Malwitz N., Manis P.A., Wong S.W., Frisch K.C. "Amine catalysis of polyurethane foams"; Proceedings of the SPI-30" Annual polyurethane technical/marketing conference; Technomic, Lancaster, Pa., 1986, P.338- 353
  34. N. Malwitz, J.E. Kresta, Polyurethanes World Congress , September 29-October 2, 1987.
  35. Патент РФ № 2054012, МКИ С08G 18/69, Опубл. 1996. <http://ru-patent.info/>

36. Evonik Goldschmidt GmbH, Terheiden Annegret, Hubel Roland , Landers Ridiger, Schloens Hans-Heinric. № 102007046860. Заявл. 28.09.2007, Опу́бл. 09.04.2009. нем. РЖХ 11.01-19Т.243П.
37. Zarzyka Iwona. Polmery. 2013. 58 №3, с 195-203. Библ. 13. Англ.
38. Патент № США 4122038 Опу́бл. 1999; <http://www.findpatent.ru/>
39. Патент № США 4368278 Опу́бл. 2010; <http://www.findpatent.ru/>
40. Патент № США 4510269 Опу́бл. 2005; <http://www.findpatent.ru/>
41. Патент РФ № 2376322 Опу́бл. 20.12.2009 ; <http://ru-patent.info/>
42. Клименко А. В., Какорина М. В., Панов Ю. Т., «Получение особо мягкого пенополиуретана с использованием специальных каталитических систем» ,Изв. вузов. Химия и хим. технол. N 5, 2002, т.45, стр.34-37, 174-175 РЖХ 03.02-19С.384
43. Kaushiva Bryan D., Wilkes Garth L. « Influence of diethanolamine (DEOA) on structure-property behavior of molded flexible polyurethane foams» J. Appl. Polym. Sci. N 1, 2000, т.77, стр.202-216 РЖХ 03.13-19С.166
44. Wang Xiu-Li, Yang Ke-Ke, Wang Yu-Zhong, «Physical and chemical effects of diethyl N,N'-diethanolaminomethylphosphate on flame retardancy of rigid polyurethane foam» J. Appl. Polym. Sci. N 2, 2001, т.82, стр.276-282 РЖХ 03.23-19С.203
45. И. Н., Шагидуллин Р. Р., Аввакумова Л. В, Демченко И. Г., Зенитова Л. А., « Влияние структуры молекул оксипропилированных гидроксилсодержащих соединений на реакцию гликозила пенополиуретана» . Ж. прикл. химии N 3, 2003, т.76, стр.483-486 РЖХ 03.24-19С.271
46. Пат. МКИ С 08 G 18/28 (США), E. Frederick, J. Balley ; Physical properties of polyurethane foams using tertiary amino alkyl amide catalysts. Заявл. 06.01.2003. Опу́бл. 06.07.2004. Англ.
47. Пат. МКИ С 08 G 18/28 (США) Tertiary amino alkyl amide

- polyurethane catalysts derived from long chain alkyl and fatty carboxylic acids. Заявл. 03.01.2003. Оpubл. 13.07.2004. Англ.
48. Пат. 2376322 Россия, МПК С 08 G 18/18 (2006.01) Дау глобал технолоджиз Инк. Драмрайт Рэй Э., Прандж Роббин, Касати Франсуа М. № 2006126630/04; Заявл. 22.12.2004 ; Оpubл. 20.12.2009. Рус.
  49. Pielichowski Jan, Prociak Aleksander, Michalowski Slawomir, Bogdal Dariusz. Polimery. 2010. 55. № 10 с. 757-764. Библ.13. Пол.; рез. Англ.
  50. Пат. № 04788439.0 МПК С 08 G 101/00 (1990 01) Tosoh Corp. Tokumoto Katsumi, Tamano Yutaka. Каталитические системы для получения жестких ППУ, возможно модифицированных изоциануратами, и композиции, их содержание. Заявка. 1669383 ЕПВ. Заявл. 28.09.2004. Оpubл. 14.06.2006.
  51. Air Products and Chemical Inc. Andrew Gary Date, Burdeniuc Juan Jesus, Zarkov Goran. «Полиуретановые материалы с повышенной гидролитической стабильностью на основе полиэфирполиолов» № 08009505.2, Заявл. 23.05.2008, Оpubл. 26.11.2008. Англ. РЖХ 10.08-19Т.151П.
  52. Bayer Material Science LLC, Lee Bin, Mitesser Richard W. «Получение пенополиуретана с использованием воды в качестве вспенивающего агента» ; №08003855.7. Заявл. 01.03.2008.; Оpubл. 17.09.2008. англ. РЖХ 10.08-19Т. 156П.
  53. Zarzyka Iwona. Polimery. 2011, 56, №3, с 196-203, англ. РЖХ 11.08-19Т.253
  54. Тэннант Д. /Общая органическая химия. Азотсодержащие соединения// Москва "Химия", 1982, Т.3, с. 347
  55. Tennant D. /The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond// ed. S. Patai, Interscience, New York, 1970, p. 143.
  56. И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмулин. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Уч. пособ. Казань. 2002 год. с.32

57. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Академия. 2003 год.
58. Li Song-ming, Zhang Guang-cheng, Mi Xing-yu, Yingyong huagong. Appl.Chem.Ind. 2010 . 39. № 11, с 1703-1706, 1712. Библ. 7. Кит. РЖХ 11.08.19Т.255
59. Диссертация Тасанбаева Н.Е. «Синтез, исследование продуктов реакции альдегидов с моноэтаноламином и разработка пенополиуретана на их основе», 1986г.
60. Торопцева А. М. Бесгородская К.В .Бондеренко В.М. «Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений» Л.: Химия .1989.

# **ПРИЛОЖЕНИЕ**

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА  
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ,  
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**



**«Ўзбекистонда ёқилғи – минерал хом  
ашёларини кимёвий йўл билан комплекс  
кайта ишлаш ютуқлари ва истиқболлари»**

**Республика илмий-техника анжуманининг  
мақолалар тўплами**

**Тошкент 2013**

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ АМИНАЭТАНОЛОВ.

Адилов Р.И., Мирзаахмедова Д.А  
ТХТИ, г. Ташкент, тел. 2746764, dilbar87@inbox.ru

Потребление полимерных изделий имеет крайне высокий потенциал. Полимерная продукция является фундаментом для конкурентоспособности товаров упаковочной, автомобильной и авиастроительной промышленности, дорожного, жилищного и коммерческого строительства, а также многих других ключевых отраслей.

Все более широкое распространение среды полимерных материалов получают пенополиуретаны, широко применяющихся в авиации, автомобилестроении, строительстве, в производстве холодильников и т.д.

Композиция для производства пенополиуретанов содержит гидроксилсодержащие олигоэфиры, изоцианаты, воду, катализаторы, эмульгаторы, а также при необходимости красители, антипирены.

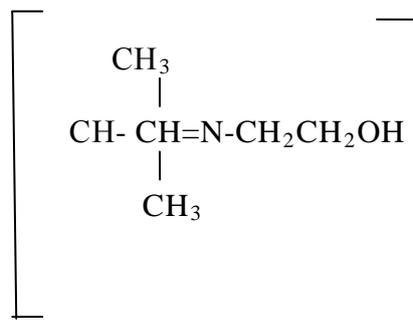
Большинство реакций, протекающих при получении ППУ, в отсутствие катализаторов идут слишком медленно. Для ускорения процессов и установления необходимого баланса между скоростями отверждения и пенообразования применяются, как правило катализаторы.

В качестве катализаторов в композициях для получения пенополиуретана чаще всего используют третичные амины. Однако со временем они испаряются из состава пенополиуретана. Амины очень вредные соединения. Поэтому испаряющиеся из состава пенополиуретана амины приводят к загрязнению воздуха, а также амины оказывают серьезное воздействие на человека. Используемые на производстве амины могут вызывать как острые, так и хронические отравления.

В последнее время в производстве пенополиуретанов широко используются азотсодержащие простые олигоэфиры. Благодаря наличию третичного азота и гидроксильных групп в этих олигомерах, они могут служить одновременно катализаторами уретанообразования и сшивающими агентами которые взаимодействуя с изоцианатными группами связываются в структуре пенополиуретанов. Поэтому на их основе созданы композиции, обладающие высокой реакционной способностью и не содержащие токсичных летучих аминов.

Нами были проведены исследования взаимодействия моноэтанолamina с альдегидами в соотношении 1 ÷ 1. С целью синтеза новых гидроксил – азот содержащих соединений [1,2] После этого провели исследование на ИК-спектор.

ИБАЭ является гидроксилсодержащим азометином. На его ИК-спекторах имеются полосы поглощения азометиновых, гидроксильных, метиленовых а также изопропильных групп. (рис.1). на ИК-спектрах продукта ИБАЭ уменьшились интенсивность пиков хлорметильных групп при 1310 и 1425 см<sup>-1</sup>, в то же время появились пики поглощения азометиновых связей при 1630 см<sup>-1</sup>, простых эфирных связей при 1150 см<sup>-1</sup>, ассоциированных первичных и вторичных гидроксильных групп при 3400-3200, 1050, 1020 см<sup>-1</sup>, а также –СН-N<sup>+</sup>- при 1680, 1480 см<sup>-1</sup>. В свет изложенного строение ГАО на основе ИБАЭ можно представить следующим образом:



Экспериментально определенный и теоретический рассчитанный элементный состав синтезированного ГАО (%): С – 51,98/52,05; Н-8,70/8,67; О-15,30/15,42 ; N – 6,80/6,75; Cl-17,00/17,40, что соответствует брутто формуле  $\text{C}_{45}\text{H}_{90}\text{O}_{10}\text{N}_5\text{Cl}_5$ . Удовлетворительна совпадение экспериментально определенного и теоретически вычисленного элементного состава исходя из приведенной формулы, в сочетании с результатами физико-химических исследований, по видимому, свидетельствует о правильности предложенной структуры ГАО.

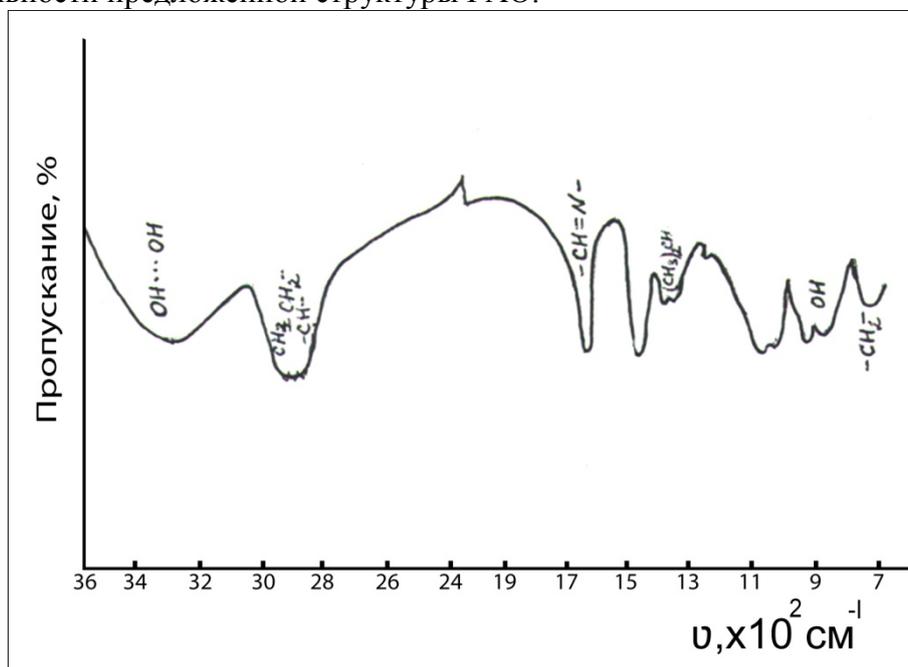


Рис.1. ИК-спектры изобутилиденаминоэтанола.

Следовательно при взаимодействии моноэтаноламина с альдегидами (в частности с изомасляным альдегидом) образуются кислород, азот содержащие соединения, которые широко применяются как катализаторы сшивающие агенты при производстве жестких пенополиуретанов.

#### Литература:

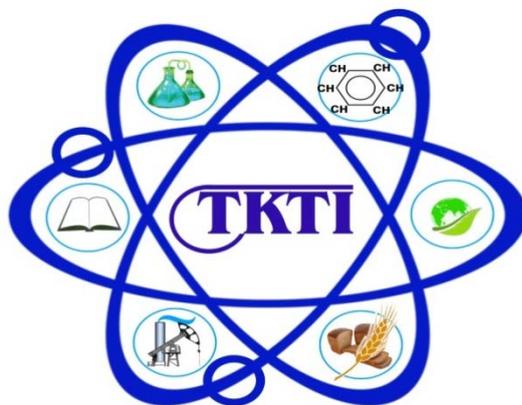
1. Гафаров А.Н., Пунегова Л.Н, Логинова Э.И., и др. Конденсация моноэтаноламина с формальдегидом. «Известия АН СССР, сер.химическая.» 1978г., № 9, с.2189
2. Гафаров А.Н., Пунегова Г.А., Марченков Г.А., и др. Нитрование продуктов конденсации моноэтаноламина с формальдегидом в присутствии нитрата аммония. «Журнал органической химии», том XVII, Выпуск 4, 1981г., с 716-718.

# «Умидли кимёгарлар-2014»

ЁШ ОЛИМЛАР, МАГИСТРАНТЛАР ВА БАКАЛАВРИАТ  
ТАЛАБАЛАРИНИ XXIII - ИЛМИЙ-ТЕХНИКАВИЙ  
АНЖУМАНИНИНГ МАҚОЛАЛАР ТЎПЛАМИ

## ТРУДЫ

XXIII - НАУЧНО- ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, МАГИСТРАНТОВ И СТУДЕНТОВ  
БАКАЛАВРИАТА



1 том

ТОШКЕНТ 2014

## ИК- СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЭТАНОЛАМИНА С АЛЬДЕГИДАМИ.

д.х.н.,проф Магруппов Ф.А.,Адиллов Р.И., Мирзаахмедова Д.А  
ТХТИ, г. Ташкент, тел. 2746764, [dilbar87@inbox.ru](mailto:dilbar87@inbox.ru)

Исследование реакций взаимодействия моноэтанолamina с альдегидами представляет большой интерес, так как при этом образуются в основном гидроксил-азот содержащие азометины [1], а в случае использования в качестве альдегида – формальдегида циклические соединения – N,N',N''- трис (-β-оксиэтил-) гексагидро-S-триазин [1]. Эти соединения из-за наличия в структуре гидроксильных групп и третичного азота находят широкое применение в различных отраслях и в особенности при производстве жестких пенополиуретанов как катализаторы- сшивающие агенты [2].

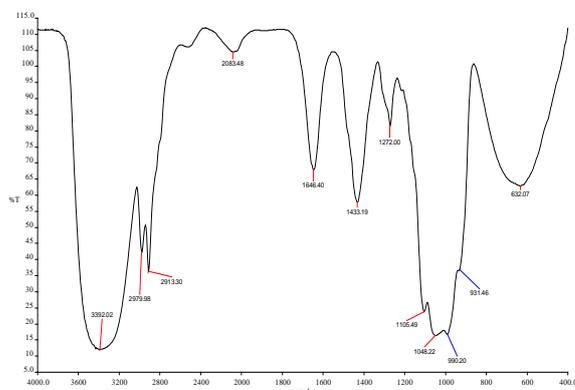
С этой точки зрения продукты взаимодействия диэтанолamina с альдегидами как соединения с большей функциональностью как по гидроксильным, так и по третичному азоту представляют также большой интерес. Поэтому в данном исследовании нами изучены продукты взаимодействия диэтанолamina с некоторыми альдегидами ИК- спектроскопическим методом исследований.

Как видно из данных Рис.1 (кр.в) в ИК спектре диэтанолamina имеются полосы пропускания в области  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  с пиком при  $3306\text{ см}^{-1}$  характерная для ассоциированных первичных гидроксильных групп, в областях  $2934-2846\text{ см}^{-1}$  для метиленовых  $-\text{CH}_2$  групп, в области  $-\text{CH}-\text{CH}-\text{N}-$  связей.

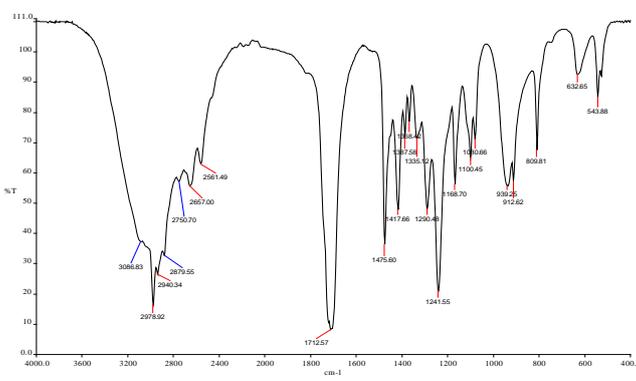
В ИК- спектрах Рис.1 изомаляного альдегида (кр.б) имеются полоса поглощения при  $1713\text{ см}^{-1}$  относящаяся к альдегидной группе. Аналогичном снимке формалина этой полосы нету, т.к формальдегид находится в виде водного раствора, то она проявляется как первичные гидроксильные группы при  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  с пиком при  $3392\text{ см}^{-1}$ .

В ИК- спектрах метилдиаминотетраэтанол (кр.г) и изобутилдиаминотетраэтанол (кр.д) пик при  $1713\text{ см}^{-1}$  полностью отсутствует, но отличие от ИК- спектров альдегидов появляются полосы поглощения при  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  (с пиками при  $3307\text{ см}^{-1}$  для МДАТЭ и  $3350\text{ см}^{-1}$  для ИБДАТЭ), характерные для первичных гидроксильных групп ДАЭ а. а полосы пропускания  $-\text{CH}-\text{CH}-\text{N}-$  связей в ИК- спектре МДАТЭ ла сдвигается до  $1659$  и  $1556\text{ см}^{-1}$ , а в ИК- спектре ИБДАТЭа сдвигается до  $1620, 1564, 1555\text{ см}^{-1}$ .

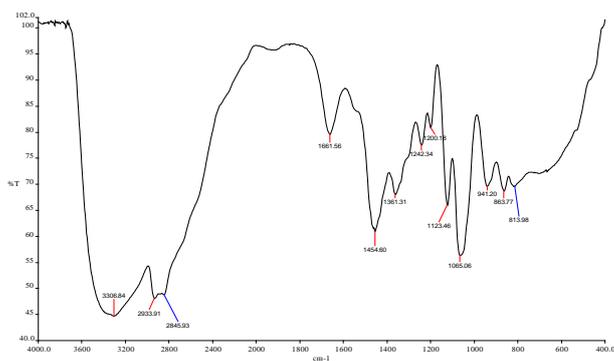
Это свидетельствует о том что при взаимодействии альдегидов с диэтанолaminом при их мольных соотношений 1:2 образуются алкилдиаминотетраэтанолы.



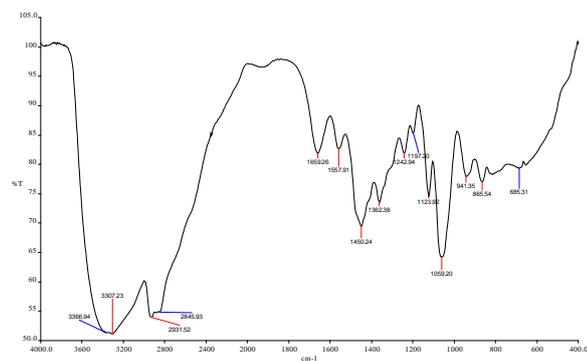
а)



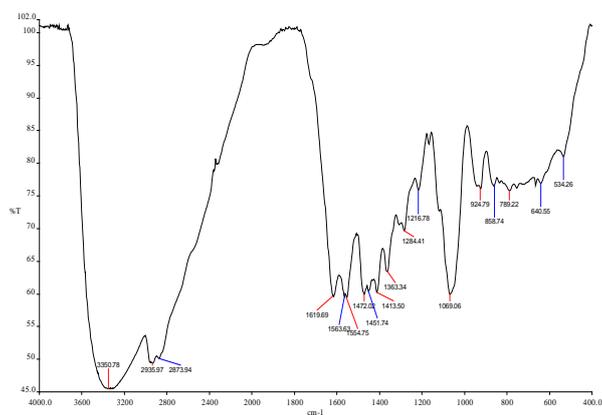
б)



в)



г)



д)

Рис.1. ИК спектры: формалина (а); изомаляного альдегида (б); диэтанолamina(в); метилдиаминотетраэтанолa(г); изобутилдиаминотетраэтанолa(д).

### Литературы:

1. Тасанбаева Н.Е, Синтез , исследование продуктов реакции альдегидов с моноэтанолaмином и разработка пенополиуретанов на их основе. Дисс .. к.х.н. Алма-Ата, ИХН АН Коз ССР, 1987-170с.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М:ИЛ, 1957, 444с.

# **ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**