

СИНТЕЗ УРЕТАНОВОГО ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА

¹Ширинов Шавкат Давлатович, ²Киёмов Шарифжон Нозимович

¹Старший научный сотрудник Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии

²Старший научный сотрудник Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии

e-mail: qiyomovsh@mail.ru

Аннотация. Данная научная статья содержит результаты исследования по разработки без изоцианатного способа синтеза нового уретанового олигомера на основе глицерина. Определена среднечисловая молекулярная масса синтезированного олигоуретана методов криоскопии. Установлены оптимальные температуры химической реакции стадий синтеза, а также длительность протекания каждой стадии.

Ключевые слова: синтез, уретановый олигомер на основе глицерина, молекулярная масса, криоскопия.

SYNTHESIS OF URETHANE OLIGOMER BASED ON GLYCERIN

¹Shirinov Shakat Davlatovich, ²Kiyomov Sharifjon Nozimovich

¹Senior researcher of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

²Senior researcher of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

e-mail: qiyomovsh@mail.ru

Annotation. This scientific article contains the results of a study on the development of a new urethane oligomer based on glycerol without isocyanate synthesis. The number average molecular weight of the synthesized oligourethane by cryoscopy methods was determined. The optimal temperatures of the chemical reaction of the stages of synthesis, as well as the duration of each stage, have been established.

Key words: synthesis, urethane oligomer based on glycerol, molecular weight, cryoscopy.

GLITSERIN ASOSIDAGI URETAN OLIGOMERI SINTEZI

¹Shirinov Shakat Davlatovich, ²Kiyomov Sharifjon Nozimovich

¹Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti kata ilmiy xodimi

²Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti kata ilmiy xodimi

e-mail: qiyomovsh@mail.ru

Annotatsiya. *Ushbu ilmiy maqola glitserin asosidagi yangi uretan oligomeri sintezining izosiyannatsiz usulini ishlab chiqish bo'yicha tadqiqot natijalarini o'z ichiga oladi. Sintez qilingan oligouretanning o'rtacha molekulyar og'irligi kriyoskopiya usuli yordamida aniqlangan. Sintez bosqichlarining uchun kimyoviy reaksiyasining optimal haroratlari, shuningdek, har bir bosqichning davomiyligi aniqlangan.*

Kalit so'zlar: *sintez, glitserin asosidagi uretan oligomeri, molekulyar og'irlik, kriyoskopiya.*

ВВЕДЕНИЕ

На основание разработанного механизма синтеза олигоуретана неизоцианатным методом в Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии, были получены олигомеры, содержащие уретановую группу, на основе этиленгликоля, глицерина, фталевого ангидрида, мочевины и формальдегида [1, 2]. В отличии от этиленгликоля глицерин является трехатомным спиртом, то есть с точки зрения реакционной способности у молекулы глицерина имеются три реакционноактивные функциональные группы. Глицерин был применен для получения олигоуретана с разветвленной молекулярной структурой.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Термореактивные полимеры, производимые в мире с целью повышения срока службы металлических конструкций, в том числе эпоксиуретановые полимеры, широко используются в сферах машиностроении, строительства, сельского хозяйства, нефтегазовой и лакокрасочной промышленности [3, 4]. Эпоксиуретановые полимерные используются для получения новых композитных материалов с регулируемыми физико-химическими показателями и уникальными деформационно-прочностными свойствами,

лакокрасочных покрытий с высокими показателями антикоррозионных характеристик и стойкости к химическому воздействию, деталей узлов трения с улучшенными триботехническими свойствами [5, 6].

Учитывая это, создание новых уретан-эпоксидных полимерных систем на основе без изоцианатных олигоуретанов, исследование их свойств и разработка технологий получения и применения является одной из перспективных и быстроразвивающихся направлений в этой отрасли.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

На первой стадии синтеза олигомера, содержащего уретановых групп на основе глицерина осуществляется химическая реакция взаимодействия мочевины с глицерином. Химическая реакция протекает приблизительно по нижеследующем теоретическом уравнении (рисунок 1). В результате реакции образуется диуретан на основе глицерина.

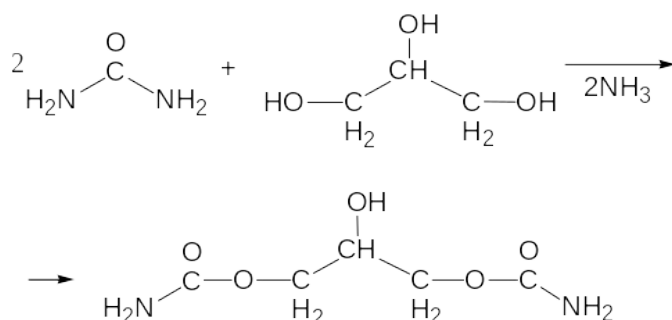


Рисунок 1. Уравнения химической реакции синтеза диуретана на основе глицерина

На второй стадии синтеза уретанового олигомера, на основе глицерина проводится реакция, ранее полученного диуретана с формальдегидом. Химическая реакция конденсации формальдегида протекает по нижеследующей схеме (рисунок 2).

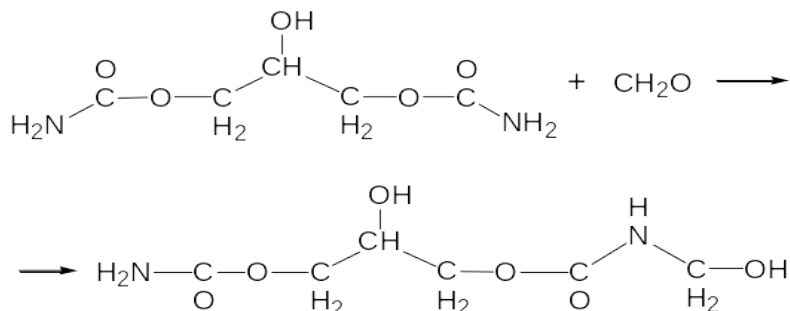
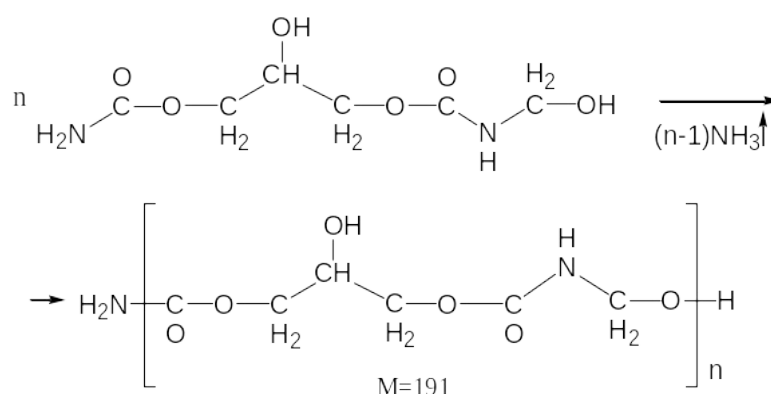


Рисунок 2. Химическая реакция взаимодействия глицерин диуретана с формальдегидом

Третья стадия синтеза олигоуретана на основе глицерина. При правильном подборе условий химической реакции поликонденсации появится возможность получения уретансодержащего олигомера на основе глицерина, мочевины и формальдегида. На рисунке 3 показана уравнения химической реакции поликонденсации олигоуретана на основе глицерина.



n – степень поликонденсации; M – молекулярный вес звена.

Рисунок 3. Уравнения химической реакции поликонденсации олигоуретана на основе глицерина

Четвертая, последняя стадия синтеза олигоуретана на основе глицерина. Добавление мочевины в реакционную массу приведет к отщеплению разветвленных олигомеров. На рисунке 4 показана приблизительная схема химической реакции образованного уретанового олигомера на основе глицерина с дополнительной мочевиной. Разветвление уретанового олигомера на основе глицерина возможно происходит по вторичной гидроксильной группе глицерина.

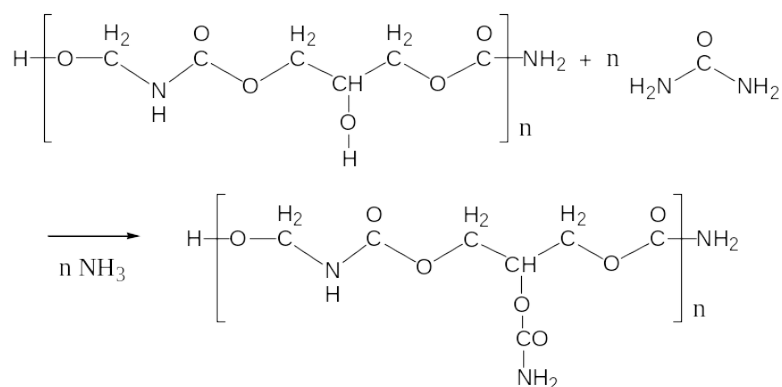


Рисунок 4. Схема химической реакции образованного уретанового олигомера на основе глицерина с дополнительной мочевины

Превышение температуры протекания химической реакции приводит к взаимодействию первичных и вторичных гидроксильных групп с крайними уретановыми группами уретанового олигомера. Таким образом олигомеры с малой молекулярной массой, прореагировав с другими олигомерами, увеличивают среднюю молекулярную массу олигоуретана на основе глицерина. После завершения химической реакции осуществляют выдержку светло-коричневой вязкой жидкости при температуре 60 °С в течение 30 – 40 минут. Полученный олигомер, содержащий уретановую группу, представляет собой высоковязкую жидкость (смола) темно-коричного цвета. Данный уретановый олигомер растворяется в полярных растворителях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая стадия синтеза олигоуретана на основе глицерина (процесс синтеза диуретана на основе глицерина). В колбу, снабженную лабораторной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром помещают 133,6 грамм мочевины. В колбу подключают нагрев, настроенный под 105 °С и мешалку с скоростью вращения 120 оборотов в минуту. При перемешивании мочевины добавляют 100 грамм глицерина с температурой 145-150 °С. При добавлении горячего глицерина температура реакционной массы поднимется до 125-130 °С. Глицерина необходимо добавит такой скоростью, чтобы температура реакционной массы была не ниже 120 °С и не выше 130 °С. После вливания всего назначенного количества глицерина, температуру реакционной системы поднимают до 140 °С. При достигнутой температуре процесса химическую реакцию проводят 90 минут. В протяжении процесса химической реакции наблюдается выделения газа аммиака из реакционной массы. Выделение аммиака можно определить с помощью влажной лакмусовой бумаги. В конце процесса реакции взаимодействия мочевины и глицерина снижается выделения аммиака. После завершения реакции, медленно снижают температуру до 60

°C и осуществляют выдержку светло-коричневой вязко-жидкой массы при температуре 55 - 60 °C в течение 30 – 40 минут.

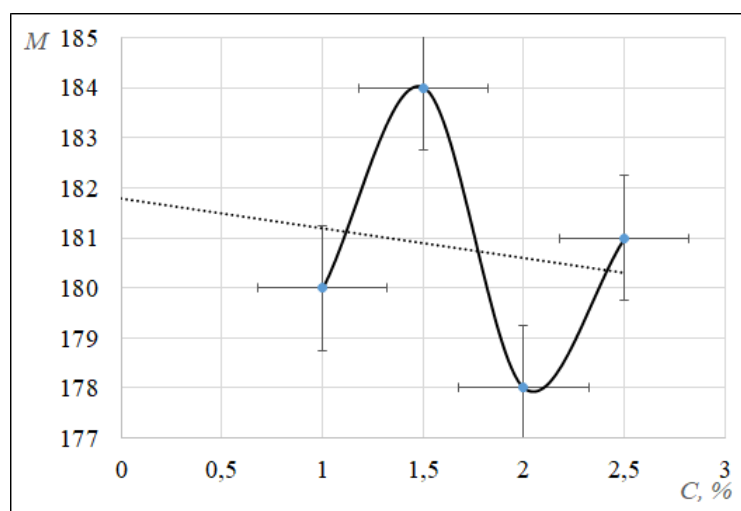
Определены криоскопические показатели растворов полученного диуретана на основе глицерина. По полученным результатам при криоскопическому методу исследования составлена таблица 1. В таблице показана изменения температуры кристаллизации растворов полученного диуретана на основе глицерина с концентрациями 1, 1,5, 2 и 2,5, а также его молекулярная масса M . По полученным данным построен график зависимости молекулярной массы M от концентраций соответствующих растворов для определения среднего значения молекулярной массы (Рисунки 5).

Таблица 1

Результаты расчетов криоскопического метода анализа для производной реакции взаимодействия глицерина с мочевиной

m1	m2	C, %	T _{кр} , °C	T _{ко} , °C	ΔT	M
0,2	20	1	-0,102	0	0,102	182
0,3	20	1.5	-0,152		0,152	184
0,4	20	2	-0,209		0,209	178
0,5	20	2.5	-0,251		0,251	185

Обозначения: m1 – масса растворяемого олигоуретана, г; m2 – масса растворителя, г; C – концентрация раствора, %; T_{ко} – температура кристаллизации растворителя, °C; T_{кр} – температура кристаллизации раствора, °C; ΔT – температурная депрессия; M – молекулярная масса уретансодержащего олигомера.

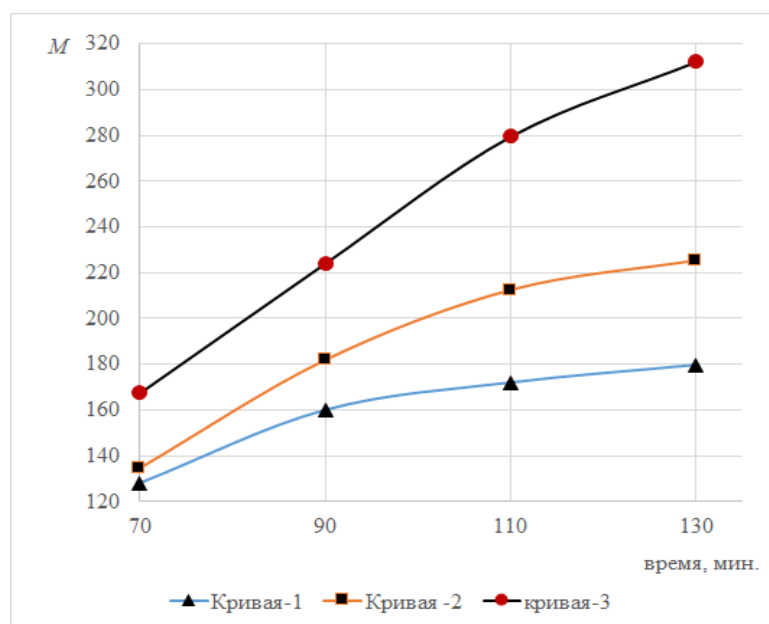


M – молекулярная масса; C – концентрация раствора, %.

Рисунок 5. Зависимость молекулярной массы растворенного производной реакции взаимодействия глицерина с мочевиной от концентрации раствора

Из построенного графика можно видеть, что линия, определяющая среднего значения чисел оси ординаты кривой зависимости молекулярной массы от концентрации, показывает на 181,8. Это значит, что молекулярная масса уретанового олигомера, полученного по первому методу составляет 181,8. Полученный результат близок к теоретической молекулярной массой диуретан глицерина, получаемого по уравнению химической реакции из рисунка 1.

Для определения оптимального температурно-временного условия химической реакции взаимодействия глицерина с мочевиной, проведены химические реакции при температурах 130 °С, 140 °С и 150 °С. Образцы из этих реакционных систем получены через 70, 90, 110 и 130 минут от начала реакции. Для полученных образцов определены молекулярные массы криоскопическим методом. Построена диаграмма зависимости молекулярных масс образцов диуретана глицерина, полученных при температурах 130 °С, 140 °С и 150 °С от времени истечения химических реакций (рисунок 6).



M -молекулярная масса; кривая-1 – образец, полученный при 130 °C; кривая-2 – образец, полученный при 140 °C; кривая-3 – образец, полученный при 150 °C;

Рисунок 6. Диаграмма зависимости молекулярной массы диуретана глицерина от времени истечения химической реакции

Диаграмма зависимости молекулярных масс образцов диуретана глицерина от времени истечения химической реакции из рисунка 6 можно видеть, что показатели кривой 1 при 130 минут и кривой 2 при 90 минут достигают наиболее сходные величины M с теоретической молекулярной массой диуретан глицерина, получаемого по уравнению химической реакции, показанного на рисунке 1. Величина молекулярного веса образца, полученного при 150 °C ниже чем теоретической в 70 минут, но затем наблюдается заметный рост величины M в интервале времени от 90 до 130 минут (кривая-3). Это связано с тем, что при высокой температуре происходила химическая реакция уретановых групп с вторичной гидроксильной группой глицерина. Такое возрастание величины M наблюдается и у кривой-3 в интервале времени от 90 до 130 минут.

Вторая стадия синтеза олигоуретана на основе глицерина (химическая реакция конденсации формальдегида с полученным диуретаном). Для проведения химической реакции конденсации

формальдегида с полученным диуретаном на основе глицерина снижают температуру реакционной системы от 140 °С до 65 °С. В колбу, где проводилась первая стадия синтеза уретанового олигомера на основе глицерина, медленно вливают 157,5 грамм раствора формальдегида с концентраций 20 % через капельную воронку. Затем вливают 30 мл раствор аммиака в воде с концентраций 10 %. Раствор формальдегида добавляют так, чтобы температура реакционной массы не снизилась от 65 °С. Скорость вращения мешалки увеличивают от 120 до 280 оборотов в минуту. Реакция при таком техническом условии продолжается 120 минут. После завершения химической реакции из реакционной массы отгоняют воду с помощью вакуум насоса при 60 °С в течение 40 минут (*третья стадия синтеза олигоуретана на основе глицерина*).

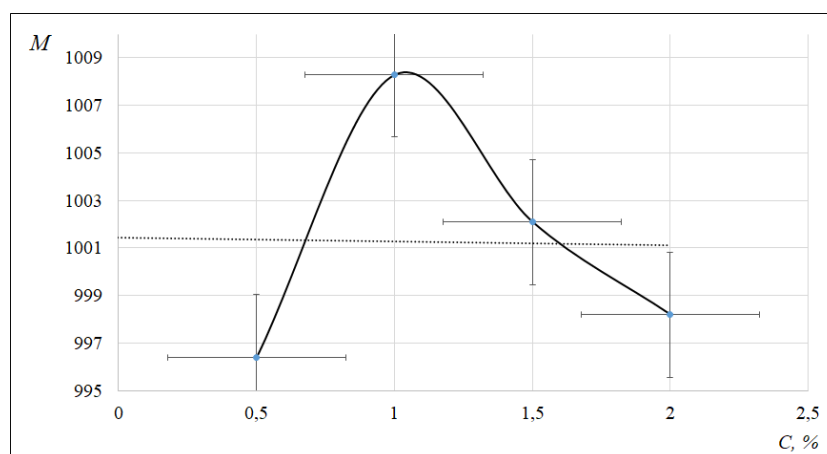
Четвёртая стадия синтеза олигоуретана на основе глицерина (Процесс поликонденсации). После завершения процесса отгонки воды из реакционной массы, начинают проведение химической реакции поликонденсации. для этого температуру реакционной массы поднимают до 140 °С. Скорость вращения мешалки настраивают под 80 оборотов в минуту. При таких условиях реакция продолжается в течение 190 минут.

Для образца олигоуретана, полученного на четвертой стадии определены степень поликонденсации (рисунок 3) и молекулярная масса по криоскопическому методу. Молекулярная масса полученного производного вычислена по криоскопическому методу. По полученным результатам при криоскопическому методу исследования составлена таблица 2. В таблице показана изменения температуры кристаллизации растворов, полученного неразветвленного уретанового олигомера основе глицерина, с концентрациями 0,5, 1, 1,5 и 2 а также его молекулярная масса M . По полученным данным построен график зависимости молекулярного веса M от концентраций соответствующих растворов для определения среднего значения молекулярного веса (Рисунки 7).

Таблица 2. Результаты расчетов криоскопического метода анализа для производной реакции взаимодействия глицерина с мочевиной

m1	m2	C, %	T _{кр} , °C	T _{ко} , °C	ΔT	M
0,3	20	1,5	-0,028	0	0,028	996,4
0,4	20	2	-0,037		0,037	1008,3
0,5	20	2,5	-0,046		0,046	1002,1
0,6	20	3	-0,056		0,056	998,2

Обозначения: m1 – масса растворяемого олигоуретана, г; m2 – масса растворителя, г; C – концентрация раствора, %; T_{ко} – температура кристаллизации растворителя, °C; T_{кр} – температура кристаллизации раствора, °C; ΔT – температурная депрессия; M – молекулярная масса уретансодержащего олигомера.



M – молекулярная масса; C – концентрация раствора, %.

Рисунок 7. Зависимость молекулярного веса, растворенного неразветвленного уретанового олигомера на основе глицерина от концентрации раствора

Из построенного графика можно видеть, что линия, определяющая среднего значения чисел оси ординаты кривой зависимости молекулярного веса от концентрации, показывает на 1001,4. Эта значит, что молекулярная масса уретанового олигомера, полученного по первому методу составляет 1001,4. Если молекулярный вес одного звена – M (рисунок 3) равен 191, то степень полимеризации – n будет (рисунок 3) равна 5,24.

Пятая стадия синтеза олигоуретана на основе глицерина (Процесс разветвления олигоуретана). После завершения четвёртой стадии, в реакционную систему добавляют 36 грамм мочевины и поднимают температуру реакционной массы от 140 до 160 °С. После этого реакция продолжает еще 40 минут.

Дополнительная мочевины добавляется с целью получения разветвленных макромолекул олигоуретана (рисунок 8). Через 40 минут переключают температуру нагрева со 160 на 60. Со снижением температуры реакционной массы, скорость вращения мешалки постепенно замедляют до 30 оборотов в минуту. Образовавшейся вязко-текучую жидкость темно-коричневого цвета переливают из колбы в лабораторный стакан. В стакане осуществляют выдержку полученного продукта в течение 40 минут при медленном перемешивании и при температуре 55-60 °С. Полученный уретановый олигомер на основе глицерина представляет собой высоковязкую массу темно-коричневого цвета.

В таблице 3 приведены параметры процесса получения олигомера, содержащего уретановых групп, на основе химической реакции взаимодействия глицерина, мочевины и формальдегида.

Таблица 3. Параметры проведения синтеза уретанового олигомера на основе глицерина

Этапы	Параметры проведения синтеза				
	Время, минут	Температура, °С	Давление, атм.	рН среда	Механическое воздействие
1. Синтез диуретана на основе глицерина	90	140	Атмосферное	8,0-8,5	Перемешивание, 120-140 об./мин
2. Реакция конденсации формальдегида	120	65	Атмосферное	8,5-9,0	Перемешивание, 280-300 об./мин
3. Отгонка остаточной воды	40	65	-0,8 атм.	7,5-8,0	Перемешивание, 140-

					150 об./мин
4. Поликонденсация	190	140	Атмосферное	8,0-8,5	Перемешивание, 70-80 об./мин
5. Разветвление олигомера	40	160	Атмосферное	8,0-8,5	Перемешивание, 70-80 об./мин

ВЫВОДЫ

Таким образом, по полученным результатам работы можно делать вывод, что по разработанному без изоцианатному способу синтеза уретанового олигомера на основе глицерина даст возможность получить олигоуретана со средней молекулярной массой 900-1050. Установлены оптимальные температуры химической реакции стадий синтеза, а также длительность протекания каждой стадии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киёмов Ш.Н., Соттикулов Э.С., Джалилов А.Т. / Синтез уретансодержащего диола // «Композиционные материалы» Научно-технический и практический журнал №4/2018. С. 34-36.
2. Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т. / Уретановый олигомер ОУ-400 / Научный журнал «Universum» №7(76) 2020. С. 68-71.
3. Осипчик В. С., Костромина Н. В. Разработка термореактивных полимерных связующих для композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами //Актуальные вопросы теории и практики применения композитной арматуры в строительстве. – 2016. – С. 10-14.
4. Shen J. et al. Effects of cross-link density and distribution on static and dynamic properties of chemically cross-linked polymers //Macromolecules. – 2018. – Т. 52. – №. 1. – С. 121-134.
5. Мухаметов Р. Р., Петрова А. П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) //Авиационные материалы и технологии. – 2019. – №. 3 (56). – С. 48-58.
6. Thakur V. K., Thakur M. K., Kessler M. R. (ed.). Handbook of Composites from Renewable Materials, Physico-Chemical and Mechanical Characterization. – John Wiley & Sons, 2017. P. 653.