

УДК 678.664-405.8

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУРАНОВЫХ СООЛИГОМЕРОВ

Т.А. Низамов, к.т.н., доцент

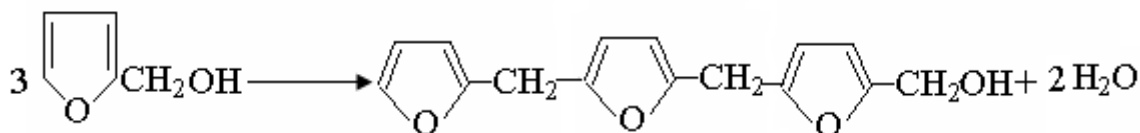
Ташкентский химико-технологический институт

Фурановые олигомеры и полимеры на их основе на сегодняшний день имеют свое прочное место в развитии химии и технологии гетероцепных высокомолекулярных соединений (ВМС). Фурановые олигомеры используют для получения замазок, клеев, лаков, химостойких покрытий, графито-, угле-, стеклопластиков, литевых стержней, а также ими модифицируют различные классы полимеров с целью повышения их теплофизических свойств [1].

Однако, на сегодняшний день имеются и ряд нерешенных проблем химии фурановых соединений, которые появляются в связи с новыми возможными областями их применения.

Фурановые соединения, в частности, их низшие представители – фурфурол, фурфуриловый спирт и их некоторые производные способны образовать чисто фурановые олигомеры. Фурфурол образует олигомеры как в щелочной, так и в кислой среде. Однако конденсация фурфурола заканчивается с образованием трехмерного полимера. Процесс не удается остановить на стадии образования растворимого плавкого олигомера. В отличие от фурфурола фурфуриловый спирт (ФС), благодаря своей полифункциональности и за счет возможности регулирования процесса при различных стадиях структурообразования является наиболее перспективным исходным соединением [2]. Причем ФС способен образовать олигомерные производные как гомополиконденсацией, так и гетерополиконденсацией с различными классами органических соединений (альдегиды, спирты, кислоты, амиды и т.д.).

Как при гомополиконденсации, так и при гетерополиконденсации ФС в начальной стадии процесса образует тримеры за счет взаимодействия гидроксильных групп одной молекулы с водородом в пятом положении другой:



Фурфуриловый олигомер (ФО)

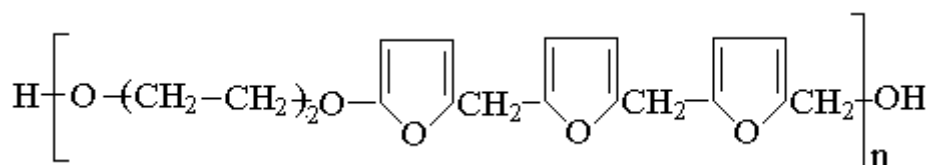
Затем скорость реакции резко замедляется и в дальнейшем образовавшиеся тримеры могут вступать во взаимодействие между собой или с другими соединениями, участвующими в реакциях гетерополиконденсации.

Чисто фурановым олигомерам и полимерам на их основе присущи высокие тепло-, термо-, огне-, и химостойкость в сочетании с хрупкостью, низкой адгезией, относительно большой усадкой. Одним из перспективных путей устранения этих недостатков является их химическая модификация. При этом удастся сочетать высокие теплофизические свойства фурановых полимеров с эластичностью, хорошей адгезией к различным поверхностям.

Сказанное в полной мере относится и к таким видам композиционных ВМС, как пенополиуретаны (ППУ) [3]. Нами ранее были получены качественные ППУ с высокими теплофизическими свойствами на основе олигомеров ФС и кубового остатка фурфурилового спирта (КОФС). Причем улучшение основных физико-механических свойств достигалось при введении в композицию небольших количеств алифатического многоатомного диола – диэтиленгликоля (ДЭГ) .

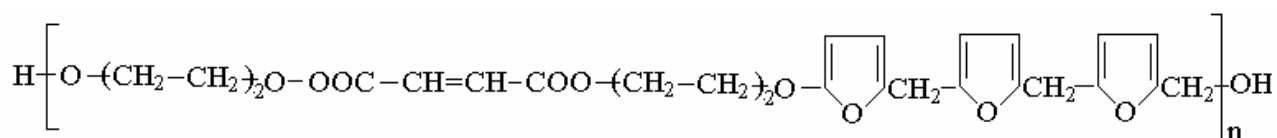
Сравнение свойств ППУ полученных на основе фурфурилового олигомера, смеси его с ДЭГ и олигомером КОФС (ОКОФС) показало, что наличие в составе последнего алифатических диолов благоприятно сказывается на прочностных свойствах пенопластов, ухудшая при этом показатели горючести. Необходимо отметить, что полученные ОКОФС, хотя и являются основой для получения ППУ, не позволили решить все проблемы, возникшие в процессе разработки технологических композиций ППУ с достаточно высокими свойствами, в частности; управление параметрами вспенивания композиции; регулирование процесса формования и физико-механических свойств ППУ.

Химия, технология ППУ дают возможность в широких пределах варьировать их физико-механические свойства химической модификацией полимеров. С этой целью синтезированы фурфурил-алкиленовые олигомеры гетерополиконденсацией ФС с ДЭГ [4]. При этом изучено влияние основных технологических параметров (концентрация катализатора, температура и продолжительность реакции) на физико-химические свойства олигомеров. Показано, что варьируя условия синтеза можно получить олигомерные продукты с широким спектром свойств. Выявленные закономерности, резкое снижение концентрации свободного ФС, гидроксильных групп на начальной стадии и затем замедленное снижение этих показателей позволяет предположить о том, что гетерополиконденсации предшествует гомополиконденсация ФС. Образовавшиеся олигомеры ФС затем реагируют с ДЭГ. В дальнейшем увеличение молекулярной массы происходит за счет реагирования аддуктов из олигомеров ФС и ДЭГ между собой с образованием олигомеров следующей структуры:



Фурфурил-диэтиленгликолевый олигомер (ФДО)

Другим перспективным путем химической модификации фурановых олигомеров является синтез сложноэфирных предполимеров (ПП) с концевыми гидроксильными группами и их конденсация с ФС. В этом случае варьируя условия синтеза сложноэфирных ПП и создавая олигомеры ФС с требуемым строением можно управлять формированием структуры и физико-химических свойств олигомеров. Синтез указанных олигомеров осуществлялся в две стадии: первая – образование гидроксилсодержащих сложноэфирных ПП из малеинового ангидрида (МА) и ДЭГ при двухкратном избытке ДЭГ по общепринятой методике; вторая – поликонденсация полученных ПП с ФС при температуре 140⁰С, мольном соотношении ФС:ПП=4:1моль/моль. в присутствии каталитических количеств МА. Выявлено, что варьирование условий проведения реакции как ПП, так и олигомеров ФС позволяет синтезировать фурановые олигомеры с широкой гаммой свойств. Подтвержденное физико-химическими и спектральными методами анализа строение олигомера имеет следующий вид:



Олигодиэтиленмалеинатфуранол (ОДЭМФ)

Проведенными нами исследованиями синтезированы гидроксилсодержащие гетероцепные фурановые олигомеры с активными функциональными группами. В целях выявления зависимости структура фурановых олигомеров – свойства композиционных ВМС были разработаны ППУ на их основе. При этом для получения ППУ были использованы минимально необходимое количество составляющих композиции, что позволяет легче выявить влияние структуры олигомеров и других факторов на кинетические параметры формования и свойства ППУ.

Физико-механические свойства ППУ на основе гидроксилсодержащих фурановых олигомеров приведены в таблице:

Таблица

ПОКАЗАТЕЛИ	ППУ на основе				
	ФО	ФО+ДЭГ	ОКОФС	ФДО	ОДЭМФ
Кажущаяся плотность, кг/м ³	100	100	100	100	100
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,3	0,89	0,9	0,62	0,86
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	0,4	0,56	0,7	0,63	1,4
Ударная вязкость. кДж/м ²	0,03	0,28	0,16	0,38	0,5
Водопоглощение, кг/м ²	0,3	0,2	0,16	0,31	0,13
Горючесть (огневая труба) потеря массы, %	48	50	64	64	62

Таким образом данные таблицы показывают, что ППУ на основе ФО характеризуются наименьшими прочностными показателями. Механическая смесь этих олигомеров с алифатическими диолами (ФО+ДЭГ, ОКОФС) позволяет повысить эксплуатационные свойства ППУ.

Введение в цепь олигомеров между фурановыми кольцами гибких, подвижных фрагментов, т.е. получение сегментированных олигомеров (ФДО, ОДЭМФ) позволяет резко улучшить прочность при изгибе, ударную вязкость ППУ, что свидетельствует о приобретении межузловыми цепями полимер-основы значительной подвижности. Сравнение свойств ФДО и ОДЭМФ показывает, что удлинение алифатической цепочки в структуре олигомера позволяет значительно повысить прочность при изгибе, ударную вязкость ППУ на их основе. Это открывает возможность в большом диапазоне варьировать физико-механические показатели ППУ в зависимости от природы фурановых полиолов.

Список литературы:

1. Маматов Ю.М. Фурановые смолы/ –М.: ОНТИТЭНмикробиопром, 1974, -100 с.
2. Магруппов Ф.А., Алимухамедов М.Г., Магруппов А.Ф., Низамов Т.А., Раджабова З.Ф., Адилов Р.И., Жураев А.Б. Особенности механизма образования сшитых фурфуроловых полимеров// Журнал “Пластические массы”, 2014, №3-4, -с.11-14.
3. Mihail Ionescu. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane. «Rapra Technology Limited»/ London, 2005,-605p.
4. Низамов Т.А. Синтез и исследование фурфурил-алкиленовых олигомеров// «Пластические массы», 2011, №3, -с.41-44.