

УДК 678.375.6.21

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУРФУРИЛ-АЛИФАТИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ И ИХ СВОЙСТВА

Б.У.Сайитов, Т.А.Низамов, М.Г.Алимухамедов, Ф.А.Магруппов
Ташкентский химико-технологический институт

Фуран, его производные способны образовывать высокомолекулярные соединения как полимеризацией, так и поликонденсацией. Однако, высокая аморфная структура чисто фурановых полимеров обусловили повышенную хрупкость, низкую адгезию к различным поверхностям при относительно большой усадке. Для устранения этих недостатков фурановые олигомеры (ФО) модифицируют или синтезируют новые различные классы фурансодержащих полимеров путем введения в структуру полимер-основы гибких эластичных фрагментов, позволяющих синтезировать фурановые полимеры для которых присущи вязкоупругие свойства и наличие высокоэластического состояния [1].

В этой связи в эмпирическом ряду фурановых мономеров наиболее доступным и «удобным» является фурфуриловый спирт (ФС), благодаря своей полифункциональности и возможности регулирования процесса при различных стадиях. Синтезированные до сегодняшнего дня фурфурил-формальдегидные, фурано-эпоксидные, имидо-, амидофурановые, фурано-уретановые олигомеры и полимеры на их основе позволили частично решить вышеуказанные проблемы [2].

Наряду с этим выявлено, что гетерогенная упорядоченная структура фурфуриловых высокомолекулярных полимеров придает им ряд специфических свойств, по сравнению со свойствами гомополимеров или их механических смесей. Так сочетание в основной цепи имидных и фурановых блоков позволяет получить сополимеры со специфическими, в частности жидкокристаллическими свойствами. При этом показано, что в процессе образования имидофурановых полимеров в начале в присутствии олигоамидокислоты прот гомополиконденсация ФС, с образованием олигомера, который в дальнейшем этерифицируется олигоамидокислотами. Введением в состав полиамидов и полиимидов, а также модификацией сложных полиэфиров фурановыми гетероциклами синтезированы волокнообразующие полимеры.

Перспективным направлением синтеза гидроксилсодержащих высокомолекулярных (ФО) может быть синтез из олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами и (ФС). Одним из путей получения олигоэфиров является реакция химической деструкции вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) [3]. Варьируя условия алкоголиза ПЭТ можно целенаправленно изменять структуру и физико-химические свойства продуктов алкоголиза, а также получаемых на их основе ФО.

Одним из основных параметров процесса гликолиза является температура процесса. Предварительные опыты показали, что заметное изменение внешнего вида, агрегатного состояния ПЭТ наблюдается начиная с 180⁰С. По этому все исследования процесса гликолиза проводились при температуре 180⁰С и выше. Изучение процесса гликолиза ПЭТ отходов в присутствии диэтиленгликоля (0,72 моль на 1 моль) показало, что с повышением температуры от 180⁰ до 200⁰С происходит повышение гидроксильных групп от 6,4 до 7,8%, кислотного числа от 2,2 до 4,3 мгКОН/г, понижения эфирного числа от 480 до 440 мгКОН/г, среднечисловой молекулярной массы продуктов от 550 до 420. Дальнейшее повышение температуры реакционной системы до 220⁰ и 240⁰С приводит к росту концентрации гидроксильных групп до 8,8%, кислотного числа до 6,8 мгКОН/г, снижению значения эфирного числа 395 мгКОН/г, среднечисловой молекулярной массы продуктов реакции 360.

Повышение значения кислотного числа реакционной массы с увеличением температуры, по-видимому, связано с частичным образованием осколков макромолекул, содержащих концевые карбоксильные группы. Наличие карбоксильных групп увеличивает вероятность протекания поликонденсации и роста молекулярной массы продуктов алкоголиза. По этому для предотвращения поликонденсации, дальнейшие исследования проводили при температуре 220⁰С.

Другим параметром влияющим на физико-химические свойства продуктов алкоголиза полиэтилентерефталата (ПАПЭТ) является количество деструктирующего агента – диэтиленгликоля, взятого для гликолиза. Так как по всей вероятности варьируя количество диэтиленгликоля становится возможным регулировать молекулярную массу, концентрацию концевых функциональных групп ПАПЭТ. Это позволит синтезировать ПАПЭТ с заранее заданными свойствами для конкретной области применения. При этом с целью получения продуктов частичного и полного алкоголиза ПЭТ диапазон варьирования концентрации диэтиленгликоля выбрали в соотношении ПЭТ:ДЭГ = 1:0,72 (продукт 107), 1:1,8 (продукт 118), 1:4 (продукт 140) г-экв/г-экв.

В силу того, что один и тот же эффект снижения молекулярной массы ПЭТ можно достигнуть как регулированием количества ДЭГ, так и продолжительности процесса, химическую деструкцию проводили при фиксированных временах процесса.

Проведенные нами комплексные исследования позволили получить ПАПЭТ с концевыми гидроксильными группами, имеющие различную молекулярную массу.

Синтез гидроксилсодержащих ФО проводили реакцией ПАПЭТ с ФС. При этом на свойства получаемых ФО прямое влияние оказывает структура и свойства ПАПЭТ, т.е. продолжительность, температура этерификации и соотношение исходных мономеров. Конденсацию ПАПЭТ с ФС проводили при мольном соотношении исходных компонентов ПАПЭТ:ФС=1:4,

температуре от 125 до 180⁰С и общей продолжительности 10 часов в три стадии.

Образование линейных высокомолекулярных ФО свидетельствует по проявлению эффекта Вайссенберга (т.е. «наползание» реакционной массы на мешалку с образованием конуса и повышение вязкости реакционной массы вследствие распрямления макромолекул). Полученный олигомер представляет собой однородную мягкую массу черного цвета.

Свойства линейного фуранового олигомера полученного при оптимальных условиях приведены в таблице:

Таблица

ПОКАЗАТЕЛИ	ЗНАЧЕНИЯ
Гидроксильное число, мгКОН/г	45
Эфирное число, мгКОН/г	155,5
Молекулярная масса по концевым группам	2490
Температура плавления, °С	155-160
Растворимость: диметилформаид в обычных растворителях	растворим при 80-90°С частично растворим при нагревании

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы и изучены олигоэфиры состоящих из чередующихся этилентерефталатфуриловых блоков в виде длинной молекулы. Показано, сочетая или варьируя гибкие алифатические фрагменты различной природы, длины и функциональности с жесткими фрагментами, состоящими из соединенных преимущественно метиленовыми группами фурановых гетероциклов возможно получение фурано-алифатических высокомолекулярных олигомеров со специфическими характеристиками.

Список литературы:

1. Иржак В.И. Топологическая структура полимеров. Казань, Изд-во КНИТУ, 2013. – 520 с.
2. Магруппов Ф.А. Закономерности образования и свойства полимеров гидроксилсодержащих фурановых соединений/ Автореф. дисс. ... д.х.н., Киев, ИХВС АН УССР. 1982. – 42 с.
3. Sunain Katoch. Kinetics study of Unsaturated Polyester synthesized from waste PET // Asian Journal of advanced basis sciences. 2013. №1. – p. 87-92.