

МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 678.66.062.582

Кимёхон Мамажонова Қобилжон қизи

**" Синтез и исследование быстро отверждающихся
фурфуриловых олигомеров "**

5A320405 – Органическая химия по отраслям

(Химическая технология высокомолекулярных соединений)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель,
доц. Низамов Т. А.

Консультант
д.х.н., проф. Магруппов Ф.А.

Ташкент-2017

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM
VAZIRLIGI

TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

Fakultet –Yoqilg'i organicbirikmalarkimyoviy texnologiyasi Kafedra – Yuqori molekulali birikmalar va plastmassalari texnologiyasi O'quvyili – 2016-2017	va	Magistrant -Mamajonova K.K Ilmiy rahbar – dots.Nizamov T.A. Mutaxassisligi -5A320405- Yuqori molekulali birikmalar kimyoviy texnologiyasi (polimelar ishlab chiqarish texnologiyasi) mutaxassisligi
--	----	---

“ Tez qotadigan yuqori molekulyar massali furfuril oligomerlarini sintez qilish
va ularni o'rganish”
mavzusidagi

MAGISTRLIK DISSERTATSIYASIGA ANNOTATSIYA

Mavzuning dolzarbligi. Hozirgi kunda kimyo-texnologiyalarining eng muhim vazifalaridan biri atmosferaga zarar yetkazmay, shuningdek, import o'rmini bosuvchi mahsulotlar yaratish, chiqindisiz texnologiyalarni joriy etish. Kimyo sanoatining asosiy xomashyosi hisoblangan tabiiy gaz va neft zahiralarini kamayib borishi sababli tabiatni o'zi tayyorlab beradigan xomashyolarni qayta ishlash asosida turli kimyoviy moddalarni yaratish ham iqtisodiy tomondan samara olib kelsa, ham yuqori molekulali birikmalar kimyosining kam o'rganilgan tarmog'i yanada rivoj topadi. Ayni vaqtda texnologik nuqtayi nazardan oson, polimerlari esa yuqori harorat va issiqbardosh, kimyoviy ta'sirlarga chidamli, yuqori fizik-mexanik xossalarga ega bo'lgan oligomerlar olish muhim. Bu boradapentozansaqlovchi furan polimerlarialohidaahamiyatkasbetmoqda.

Furan halqasi saqlovchi polimerlari boshqa termoreaktiv polimerlarga nisbatan ancha kam o'rganilgan va kam ishlatiladi. Neytralmuhitda, nisbatan past haroratlarda (120-180⁰C) tikilganholgao'taoladigan furan oligomerlarini sintez qilish ularni tikilgan holga o'tkazish mexanizmlarini o'rganishni maqsadqilib oldik.

Ishning maqsadi va vazifalari. Furfuril spirti molekulalarida gidroksil guruhlari, α va β – vodorodlar, hamda ikkita qo'sh bog'ining bo'lishi, ular asosidagi polimerlarga qator qimmatli fizik kimyoviy xususiyatlar beradi. Shulardan biri, furfuril oligomerlarini, boshqa furan birimlari asosida olingan oligomerlarini, boshqa furan birikmalari asosida olingan oligomerlarga nisbatan past haroratlarda ($140-160^{\circ}\text{C}$) va neytral muhitda tikilgan holga o'tishidir. Shuning uchun ham furfuril spirtini oligomer hosil qilish jarayonini har tomonlama chuqur o'rganib, ushbu oligomerni hosil bo'lish reaksiyalari hamda uni kimyoviy strukturasi aniqlash katta ahamiyatga ega.

Furil oligomerini biz furfuril spirt va gidroksil saqllovchi poliefirpoliolni o'zaro polikondensatsiyalab 140°C harorat ostida sintez qilib oldik. Sintez jarayoni 6 soatdan 10 soatgacha katalizator ishtirokida turli nisbatlarda olib borilib, olingan oligomerni erituvchilarda erishi, molekulyar massasi va reaksiyaga kirishmagan furfuri spirt miqdori aniqlash hamda gellanish tezligi o'rganish. Shuningdek, tomchilanish harorati orqali haroratbardoshligi aniqlash, IK-spektr tahlili va turbodiametrik tahlil qilish orqali struktura va xossalari o'rganish, ekstraksiya qilish orqali gel fraksiyasini o'rganishdan iborat.

Tadqiqot obyekti va predmeti– Gidroksil saqllovchi poliefirpoliol, furfurilspirt, ikki va uch bosqichda sintez o'tkazilib, yuqori molekulyar massali termoreaktiv furfuril oligomeri olish

Tadqiqot uslubiyati va uslublari. Furfuril spirt va gidroksil saqllovchi poliefirpoliol polikondensatsiya mahsuloti, fizik-kimyoviy tahlili, olingan yuqori molekulyar massali termoreaktiv oligomerlarning fizik-kimyoviy xossalari tadqiq qilindi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy jihatdan yangilik darajasi. Ilmiy izlanishimiz natijasi shuni ko'rsatadiki, sintez qilingan turli nisbatdagi furfuril oligomerlari furfuril spirt miqdori oshgani sayin molekulyar massasi yuqori bo'lishi isbotlandi, eruvchanligi kamayishi aniqlandi, turbodiametrik tahlili

o'rganildi va kompozitsion birikmalarni haroratbardoshligini oshirish maqsadida furfural oligomerlaridan foydalanish tavsiya etildi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati va tatbiqi. Sintez qilingan yuqori molekulyar massali oligomer xususiyatlarini tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, oligomer kompozitsion material pishiqligi va mustahkamligi, shu bilan birga haroratbardoshligini ham 2-3 marta orttiradi.

Ishni tuzilishi va tarkibi. Magistrlik dissertatsiya ishi titul varag'i, o'zbek va rus tillaridagi magistrlik dissertatsiyasining qisqacha annotatsiyasi, kirish, adabiyotlar sharhi, tadqiqot usullari bayoni, tadqiqot natijalari va ularning tahlili, xulosalar, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning hajmi titul varag'i, mundarija, adabiyotlar ro'yxati va ilovadan tashqari bet--65.

Bajarilgan ishning asosiy natijalari

Mamajonova K.Q., Magrupov F.A., Nizamov T.A., Safarov U "Tez qotadigan furfural oligomerlarini sintez qilish va ularni o'rganish" .«Умидли кимёгарлар-2017» ёш олимлар, магистрантлар ва бакалаврият талабаларининг XXVI илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. 256-257-бет. Тошкент-2017 ТКТИ

Mamajonova K.Q., Magrupov F.A., Safarov U "Furfuril spirit oligomerlarini tikilgan holatga o'tish sharoitlarini o'rganish" «Умидли кимёгарлар-2017» ёш олимлар, магистрантлар ва бакалаврият талабаларининг XXVI илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. 258-259-бет. Тошкент-2017 ТКТИ

Xulosa va takliflarning qisqacha umumlashtirilgan. Olib borilgan izlanishlar, o'tkazilgan tajribalar davomida furfuril spirt va gidroksil saqlovchi poliefirpoliol dan turli xil nisbatda polikondensatsiyasi natijasida yuqori molekulyar massali furfuril oligomerlari olindi. Olingan oligomerlarni fizik-kimyoviy xossalari aniqlandi. Tadqiqotlar natijasida olingan yuqori molekulyar massali furfuril oligomeri yuqori suyuqlanish haroratiga ega ekanligi, yuqori qovushqoqlik va

yuqori haroratbardoshligi aniqlandi. Olingan oligomerlarning gellanish tezligi o'rganilganda, furfuril oligomeri molekulyar massasi oshgani sayin gel hosil qilishi tezligi bir necha marta ortishi isbotlandi. Sintez qilib olingan oligomerlarning molekulyar massasi oddiy oligomerlarga nisbatan 5-10 marta yuqoriligi hamda eruvchanligi molekulyar massa ortgani sayin kamayishi va eng kuchli erituvchilardagina erishi kuzatildi.

Ilmiy rahbar– dots. Nizamov T.A _____

Prof. Magrupov F.A _____

Magistr Mamajonova K. Q _____

О Г Л А В Н Е И Е

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Модификация фурановых олигомеров в направлении повышения их молекулярной массы и степени отверждения	11
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Характеристика материалов.....	32
2.2 Методика синтеза гидроксил содержащих полиэфирполиолов.....	41
2.3 Методика синтеза высокомолекулярного фурфурилого олигомера	41
2.4 Методы и приборы определения физико-химических показателей	42
2.4.1. Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа в полиэфирполиоле.....	44
2.4.2. Определение температуры каплепадения по Убеллоде.....	45
2.4.3. Определение скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров.....	46
2.4.4. Определение степени отверждения.....	47
2.4.5. Исследование структуры синтезированных продуктов ИК – спектроскопическим методом.....	48
 ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	
3.1.1 Исследование влияния условий синтеза модифицированных фурфуроловых олигомеров на их выход и некоторые физико-химические свойства.....	53
3.2 Терморреактивность синтезированных олигомеров подтверждают и исследования по определению выхода гель-фракции сшитых полимеров.	67
ВЫВОДЫ	70
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	71
ПРИЛОЖЕНИЕ	82

Введение

Развитие науки и техники способствует созданию в стране новейших технологий производства изделий из местного сырья, а также изделий заменяющих импортируемые, исходя из проблем в отрасли производства. Согласно задачам, поставленным в книге Президента (1), научно исследовательским работам, проводимым в нашей стране, поставлена задача на создание новейших технологий, экономии энергетических и природных ресурсов, создание изделий производимых на основе экологически чистых технологии. В докладе первого Президента Республики Узбекистан И. А. Каримова отмечено что, самого серьезного внимания заслуживает работа по привлечению инвестиций, направляемых на реализацию проектов по модернизации, техническому и технологическому обновлению отраслей, структурным преобразованиям экономики страны. В этих целях в 2015 году было привлечено инвестиций на 15,8 миллиард долларов США. Это позволило в 2015 году завершить строительство и обеспечить ввод 158 крупных производственных объектов общей стоимостью 7,4 миллиарда долларов. В их числе – строительство парогазовой установки мощностью 370 МВт на Ташкентской ТЭС, модернизация гидрогенераторов Чарвакской ГЭС, расширение производства кальцинированной соды на Кунгирадском содовом заводе, организация производства новых сложных удобрений в АО «Самаркандкимё» мощностью 240 тысяч тонн. Среди введенных в строй объектов особо можно отметить, построенный совместно с южнокорейскими инвесторами и специалистами Устюртский газохимический комплекс на месторождения Сургиль. Этот комплекс стоимостью свыше 4 миллиардов долларов является одним из самых современных высокотехнологических и крупных производств в мире. Его ввод в эксплуатацию позволил получать ежегодно 385 тысяч тонн полиэтилена и 83 тысячи тонн полипропилена, который до этого

импортировался в республику, увеличить объём производства полиэтилена в 4,1 раза, трудоустроить более 1 тысячи высококвалифицированных специалистов.

Поставлена задача обеспечить в 2016 году прирост ВВП на уровне 7,8 процента, объемов производства в промышленности – 8,2 процента, в сельском хозяйстве – 6,1 розничного товарооборота – 14 и услуг – 17,4 процента, сохранить инфляцию в пределах 5,5-6,5 процента обеспечить рост реальных доходов населения на 9,5 процента, средней заработной платы, пенсий, стипендий и пособий с учетом предоставляемых налоговых льгот на 15 – процентов.

Актуальность темы. Одним из перспективных путей в технологии полимеров является – переработка реакционноспособных олигомеров переходящих в плавкое состояние при низких температурах. Это дает возможность получать полимеры с заранее заданными свойствами.

Наряду с этим необходимо отметить, что запасы нефти и газа используемых в основном как топливо истощаться через 30-40 лет.

Поэтому использование воспроизводимого природой сырья в производстве химических соединений имеет большое научное и практическое значение.

Цель и задачи исследования. В настоящее время большое значение приобретают работы по получению олигомеров и полимеров на основе воспроизводимого природой сырья. Поэтому в данной работе поставлена цель получения высокомолекулярных термореактивных олигомеров на основе фурфурилового спирта, который получается из воспроизводимого природой пентозансодержащего сырья.

Объекты и предмет исследования. Фурфуриловый спирт, гидроксилсодержащие полиэфирполиолы, условия синтеза, двухстадийный способ, высокомолекулярные термореактивные олигомеры.

Методы исследования. В работе условия взаимодействия фурфурилового спирта с гидроксилсодержащими полэфирполиолами, структура синтезируемых олигомеров исследованы физико-химическими методами, условия перехода олигомеров в сшитое состояние определением скоростей гелеобразования и выходе гель-фракций, определенных методом экстракций на приборе Сокслета.

Степень научной новизны результатов исследований. В данной магистерской диссертации, на основании анализа исследований проводимых в различных странах, в отличие от этих исследований в результате совершенно нового подхода удалось получить термореактивные олигомеры молекулярная масса которых превосходит молекулярную массу обычных олигомеров в 5-10 раз.

Практическое значение и применение результатов исследований. Использование синтезированных высокомолекулярных олигомеров, позволит увеличить прочности композиционных полимерных материалов на их основе в 2-3 раза.

Структура и содержание работы. Магистерская диссертация состоит из титульного листа, краткой аннотации работы на узбекском, русском и английском языках, введения, литературного обзора, описания методов исследований, результатов исследований и их обсуждения, выводов и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 81 страниц, 9 таблиц, 9 рисунков.

Результаты исследований работы.

Мамажонова К.Қ., Магруппов Ф.А., Низамов Т.А., Сафаров У “Tezqotadigan furfural oligomerlarin isintez qilish va ularni o’rganish” .«Умидли кимёгарлар-2017» ёш олимлар, магистрантлар ва бакалаврият талабаларининг XXVI илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. 256-257-бет. Тошкент-2017 ТКТІ

Мамажонова К.Қ., Мағрупов Ғ.А., Сафаров У “Furfuril spirit oligomerlarini tikilgan holatga o'tish sharoitlarini organish” «Умидли кимёгарлар-2017» ёш олимлар, магистрантлар ва бакалаврият талабаларининг XXVI илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. 258-259-бет. Тошкент-2017 ТКТІ.

Краткая обобщенная форма выводов и предложений.

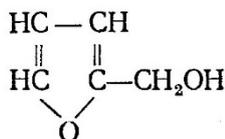
Результаты проведенных исследований показали, что на основе фурфурилового спирта и гидроксилсодержащих полиэфирполиолов возможна получение высокомолекулярных термореактивных олигомеров со скоростями отверждения близкими к скоростям отверждения обычных термореактивных олигомеров.

І.ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Модификация фурановых олигомеров в направлении повышения их молекулярной массы и степени отверждения

Термореактивные олигомеры или полимерные продукты конденсации фурфурола, фурфурилового спирта и их смесей друг с другом или с различными соединениями представляют собой твердые аморфные или жидкие темноокрашенные вещества. Механизм и глубина протекания реакций, приводящих к образованию и отверждению смол, а следовательно, структура и свойства последних на различных стадиях получения зависят не только от типа и соотношения исходных компонентов, но и от природы и количества катализатора и условий проведения.

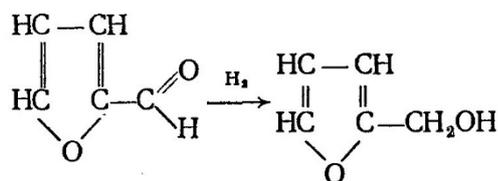
Исходным сырьем для производства фуриловых полимеров является фуриловый спирт



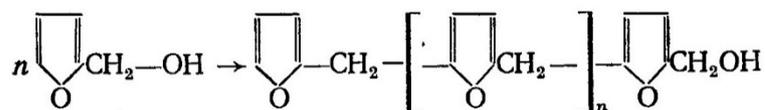
Он представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 171—172°C и плотностью 1129 кг/м³. Фуриловый спирт хорошо растворим в воде, спиртах и других органических растворителях (спирте, ацетоне, диоксане). При хранении на воздухе и при перегонке он частично осмоляется.

Наиболее интенсивно развивающийся в настоящее время Китай продолжает оставаться крупнейшим в мире производителем потребителем фурфурилового спирта ФС [1]. Так на Китай в 2010 году приходилось 80% мировой мощности по производству ФС

В промышленности фуриловый спирт получают гидрированием фурфурола



Гомополиконденсация фурилового спирта протекает с выделением воды по схеме



Технологические процессы получения фуриловых олигомеров различных марок в общем сходны и различаются лишь рецептурой исходной смеси и режимами. Типичным терморезистивным фуриловым олигомером является ФЛ-2, получаемый поликонденсацией фурилового спирта в присутствии воды и малеинового ангидрида. Процесс производства смолы состоит из трех стадий: конденсации, нейтрализации и сушки.

Большую группу гетероцепных высокомолекулярных соединений, составляют образующихся из реакционноспособных мономеров фурана и его производных. Сырьем для их получения является фуриловый спирт — продукт гидрирования фурфурола. Обширная и дешевая сырьевая база (отходы сельскохозяйственного производства, из которых получают фурфурол), высокая химическая стойкость в кислотах и щелочах, теплостойкость (до 300—500 °С), хорошая адгезия к металлам, бетону, керамике и другим материалам — все это предопределяет перспективность фурановых смол в качестве материалов для защитных покрытий. Наличие двухненасыщенных двойных связей в цикле, карбонильной и винильной групп в боковой цепи позволяет осуществлять реакцию поликонденсации фурфурола или фурилового спирта с другими мономерами и получать обширную гамму фурфурольных или фуриловых смол с фурановыми кольцами в молекулярной цепи. Наиболее широкое распространение получили фурфуролацетоновые мономеры ФА, ФАМ, 2ФА, ФА. Их отверждение осуществляется с помощью ароматическихсульфокислот или

сульfoxлоридов, например паратолуолсульfoxкислоты или паратолуолсульfoxлорида, а также серной кислотой. Большая усадка при отверждении порождает необходимость сочетать фурановые мономеры и олигомеры с другими смолами (фенолоформальдегидными, поливинилбутиралем и др.) при изготовлении покрытий и различных композиционных материалов [2-5].

Производится ряд фурфууролацетоновых смол, получивших название ФА, ФАМ, которые применялись совместно с эпоксидными смолами и отвердителем ПЭПА [5]. Однако не существует точных литературных данных об изучении реакции конденсации ацетона с фурфууролом современными спектроскопическими методами, влиянии состава фурфууролацетоновой смолы на вязкость и об отверждении композиций эпоксидных смол с фурановыми активными разбавителями в присутствии кислот Льюиса.

Мономер ФА при нормальной температуре представляет жидкость желтовато-коричневого цвета с температурой кипения 160— 240°C, нерастворимую в кетонах, сложных эфирах и эфирах этиленгликоля.

Основные свойства мономера ФА:

Плотность, кг/м ³	1090—1170
Кислотность (в пересчете на серную кислоту), не более, %	0,1
Растворимость в ацетоне	Полная
Вязкость при 20°C, не более, Па·с	0,5
Влажность, не более, %	2,5
Время желатинизации на плитке при 170— 180°C в присутствии 3% бензолсульfoxкислоты, с	30-110

Отделение воды от продукта реакции производят путем отстаивания в течение 1—3 ч с последующим ее сливанием. Сушку мономера ФА осуществляют при нормальном давлении и нагревании в течение 40— 70 мин. Высушенный мономер охлаждают и сливают из реактора в тару.

По описанной технологической схеме можно получить и твердые олигомеры (например, ФА-15), проводя реакцию поликонденсации фурфурола с ацетоном в присутствии гидроокиси бария в качестве катализатора.

Неотвержденные фурановые смолы на основе фурфурола, фурфурилового спирта и фурфурол-ацетоновых мономеров хорошо совмещаются с пластификаторами, термопластичными полимерами, реакционноспособными олигомерами и термореактивными смолами, каучуками, асфальтами и пеками. Их сочетание с мономерными, олигомерными и полимерными добавками (как правило, реакционноспособными), а также синтез в присутствии этих добавок широко используют для модификации фурановых смол. Наиболее часто модификацию проводят конденсацией фурфурола с фенолами и формальдегидом, фурфурилового спирта или фурфурол-ацетоновых мономеров с метилольными производными фенолов и меламина, фурфурилового спирта с ксилитом, тетраэтоксисилоном и другими полифункциональными мономерами.

В последние годы все больше публикуются работы по синтезу и использованию олигомеров фурфурилового спирта в различных отраслях. В этом аспекте фурфурил-формальдегидные олигомеры (ФФО) как близкие по скорости формирования сшитых полимеров к феноло-формальдегидным олигомерам, но отличающихся от их сшитых полимеров высокой коррозионной и термической стойкостью, представляют большой интерес [7-8].

Несмотря на это, до недавнего времени многие исследователи занимались в основном синтезом и использованием ФФО при производстве различных пластических масс. Производят также смешанные феноло-фурфуро-формальдегидные олигомеры, модифицированные фурфуриловым спиртом.

Среди др. технически важных олигомеров применения О. требуют новолачные феноло-формальдегидные смолы, к-рые отверждаются гексаметилентетрамином, параформом или эпоксидными олигомерами, и кремнийорганич. олигомеры, отверждающиеся алкоксисиланами. В отверждении могут участвовать т. наз. активные растворители ,напр, фурфурол и фуриловый спирт для феноло-формальдегидных смол или ненасыщенные мономеры (стирол, метилметакрилат, диметакрилаты гликолей, эфиры аллилового спирта и др.) для ноли-алкиленгликольмалеинатов и олигоэфиракрилатов. Количество О. определяется числом функциональных групп в олигомере и отвердителе. Для систем, отверждающихся по механизму поликонденсации, оно обычно близко к стехиометрическому [9].

При этом выдвигались различные предположения по превращению олигомеров в сшитое состояние и структуре сшитых фурфурил-формальдегидных полимеров (ФФП). Причиной этого является то, что до недавнего времени и механизм образования самых ФФО не был экспериментально изучен. Мнения по механизму образования ФФО были противоречивы. Так, многие исследователи ограничивались изучением кинетики и механизма начальных стадий поликонденсации и считали, что образовавшиеся в структуре начальных продуктов конденсации диметиленэфирные и оксиметиленгликолевые связи распадаются в процессе образования олигомеров [10].

Приведены результаты исследований по синтезу соолигомеров фурфурилового спирта с гликолями. На ход поликонденсации оказывает влияние температура, продолжительность реакции, концентрация катализатора. Температуру проведения реакции выбрали по данным. В качестве катализатора использовали малеиновый ангидрид (МА). В отсутствие катализатора конденсация фурфурилового спирта с алифатическими многоатомными спиртами протекает слишком медленно.

При этом реакционная способность алифатических спиртов по отношению к ФС снижается в ряду этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), глицерин (Гл). Так, на снижение концентрации гидроксильных групп реакционной смеси до (17-20%), свободного ФС до (85-95%) и выделение (5-12) мл конденсационной воды затрачивается 60, 90 и 120 минут соответственно при реакции ФС с ЭГ, ДЭГ и Гл. Введение в реакционную смесь МА и увеличение его содержания ускоряет конденсацию [11,12].

При псевдокатионной полимеризации фурфурилового спирта (ФС) в среде метилхлорида, инициируемой йодом, получен окрашенный, аморфный, разветвленный полимер, структура которого идентична структуре поли-ФС, полученного при использовании в качестве инициатора кислот Бренстеда и Льюиса. Изменение условий полимеризации не меняет линейную структуру поли-ФС, а увеличение концентрации йода или повышение температуры приводит к образованию сшитого полимера. Методом ДСК показано, что остаточные группы поли-ФС способны к дальнейшим экзотермическим реакциям и сшиванию полимера [13].

Изучали изменение изгибной прочности при термообработке (ТО) слоистых композитов, полученных на основе ткани из волокна кевлар и смол фурфурилового спирта (ФС), $<600^{\circ}$. Слоистый композит (СК), содержащий 39 об.% волокна проявляет почти одинаковое значение изгибной прочности, как и матричная смола. Изучали влияние волокна ткани на изгибную прочность при ТО в пределах $200-500^{\circ}$. СК реагирует на изгибную нагрузку особенным образом. Так, изгиб не приводит к внезапному разрушению $<400^{\circ}$ [14].

Полимеризацией фурфурилового спирта в присутствии амфифильных соединений с двойными связями и в качестве КТ малоновой или фосфорной кислот получают сферические частицы в виде агрегатов с

максимальным размером 2,6 нм. Кальцинированием при 1000° в N частицы превращают в ламеллярный уголь с расстоянием по длине несколько мкм, состоящий из углеродных слоев толщиной 0,4 нм. При последующем кальцинировании в Ar при 2800° частицы переводят в высокоупорядоченные структуры. Сделан вывод, что присутствие амфифильных соединений с двойными связями при полимеризации фурфуролового спирта позволяет при дальнейшем кальцинировании неграфитированных фурановых полимеров получать структурно модифицированный уголь [15]. С целью повышения каталитич. активности реактора, содержащего монокристаллическую основу и металл (Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ru, Re), на него наносят покрытие. Для получения покрытия используют раствор полимера (или форполимера) в фурфуроловом спирте. При использовании реактора, содержащего Pd, например, при гидрогенизации нитробензола наблюдают повышение скорости образования анилина [16].

Использованием в качестве модификатора фурфуролового спирта получены водостойкие карбамино- и/или меламиноформальдегидные смолы конденсацией карбамида и/или меламина с формальдегидом при нагревании в среде с переменной кислотностью. Причем спирт вводят до стадии концентрирования в количестве 0,5-6,0% от массы формальдегида, крахмал вводят перед началом доконденсации в количестве 0,5-5,0 мас.% от общего количества карбамида и/или меламина и выдерживают при 70-90° в течение 5-20 мин, а конечное мольное соотношение карбамида и/или меламина и формальдегида регулируется в пределах 1:0,95-1,1 [17]. Представлены результаты применения новой стержневой смеси на основе карбамидофурановой смолы взамен применяемой ранее КФ-90. Разработанная смола Фирар-12Л с отвердителем НМ обеспечивает повышенную термостойкость стержней и внедрена в производство для отливок из высокопрочного чугуна [18].

Бионаноконпозиты (НК) со связующим на основе полифурфурилового спирта (ПФС) изготавливали *in-situ* полимеризацией фурфурилового спирта с использованием природного или органомодифицированного монтмориллонита (ММТ) или целлюлозных нитевидных кристаллов (НТК) в качестве катализатора (КТ) и модификатора связующего, обеспечивающих повышенные термические характеристики. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием показала образование в зависимости от КТ гамма-дикетонсв, которые получались от расщепления фурановых колец вдоль цепи ПФС ТГА показал, что НК на основе ПФС имеют заметное повышение температуры начала разложения, по сравнению с чистым ПФС Более высокая термостабильность 30ВММТ-ПФС по сравнению с NaММТ-ПФС, относилась к блокированию кислотных участков Брэнстеда на поверхности глины остатками орг модификатора. Однако более высокую термостабильность наблюдали содержащих наноцеллюлозные НТК даже при более низких нагрузках. Кроме того, НК с целлюлоз ним и НТК обладали улучшенной ударной вязкостью [19].

Из гомогенных смесей фурфурилового спирта и $ZnCl_2$ получены пористые композиты ZnO-углерод. ZnСв, выступающий в роли кислоты Льюиса, промотирует полимеризацию фурфурилового спирта при 60-70°. При постепенном повышении температуры от 80 до 600° в атмосфере N_2 , содержащей -1000 м.д. вязкая матрица превращается в черное твердое тело-углеродистую матрицу с вкрапленными микрокристаллами ZnO. При нагреве до 800 фаза ZnO исчезает, Zn испаряется и остается пористым углерод (порыямки от исчезнувших микрокристаллов ZnO [20].

Получена композиция из окиса графита (ОГ) и фурфурилового спирта. Сухую порошкообразную ОГ вносят в 20%-ный раствор фурфурилового спирта (ФС) в бензоле, перемешивают 72 часа, осадок сушат в атмосфере N_2 24 часа при 80°С и получают порошок с 49% масс. ФС. Комплекс ФС с

ОГ нагревают до 900°C в атмосфере N₂ со скоростью 0,2°C /мин до 300°C для предотвращения вспышки и 5°C/мин. до 900°C. Таким образом комплекс значительно более термостабилен, чем графитизированные образцы исходных компонентов, что объясняется наличием трехмерной оболочки на поверхности двумерных ламелей окиси графита [21].

Композиционный материал (КМ) получают используя в качестве полимерного связующего поликонденсат моно-, ди- или олигомеров фурфурилового, кониферилового или синапилового спирта, оксипропилфенола, линолевой кислоты и ее пр-ных, а в качестве наполнителя - натуральные волокнистые материалы в различной форме, длиной от 10 мкм до 100 мм, причем масса матрицы составляет 1-1000 (предпочтительно 3-500)% от массы волокон [22].

Полимеризация олигомерного фурфурилового спирта (ФС) достигнута с хлористоводородной кислотой (ХВК) в качестве КТ при двух различных режимах: 1) при воздействии ХВК-паров на открытую ПВ капилляров, содержащих чистый свежий дистиллированный ФС и 2) путем барботирования смеси сухого N₂ и паров ХВК-раствора через объемную массу ФС. Полимеризация в капиллярных трубках дает окрашенные олигомерные чешуйки, которые падают вниз под действием силы тяжести, тогда как чешуйки, генерируемые по второму процессу не падают даже при центрифугировании. Оптически абсорбционные спектры этих олигомеров чувствительны к условиям обработки и диаметра капилляра. При капиллярной полимеризации образуются олигомеры с низким молекулярным весом, при этом полоса поглощения при 932 нм отсутствует. Новая полоса оптич. поглощения при 345 нм появляется в спектре: она связана с продуктом реакции с водой. Результаты показывают, что капиллярная полимеризация является способом, которым можно регулировать МВР сопряженного олигомера [23].

Сложные полиэфиры на основе фурана получены полиэтерификацией 2,5-фурандикарбоновой кислоты с этиленгликолем и 1,4-бутандиолом. На основании кинетических исследований показано, что в данной реакции реакционная способность этиленгликоля ниже, чем 1,4-бутандиола. Исследован состав и изучены термические свойства полиэфиров. Показано, что термические свойства зависят от мольного соотношения гликолей в полиэфире [24].

Гидрогенизацию 5-гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ) проводили в моно- и двухфазной системах под давлением Нг 28 кг/см² в присутствии катализаторов Ru, Pd и Pt на носителях и определяли выход 2,5-гидроксиметилтетрагидрофурана (ДГМТГФ) и 2,5-дигидроксиметилфурана и др. продуктов. Макс. выход ДГМТГФ (88—91%) получен в кислотной водной среде при использовании Ru-катализатора, нанесенного на носитель с высокой изоэлектрической точкой (Mg—Zr, γ -Al₂O₃). Основными побочными продуктами гидрогенизации ГМФ являются C₆-полиолы [25].

Предложено использование олигомеров фурановой смолы в качестве добавки к основному связующему при производит. Приведены результаты оценки физико-механических характеристик однослойных ДСП на основе лиственных и хвойных пород древесины при введении различной доли добавки фурановой смолы в клеевые составы на основе ФФСМ и карбамидоформальдегидной [26].

С помощью дешевого процесса кислотно катализируемой дегидратации богатых пентозанами сахарами отходов сельскохозяйственного или деревоперерабатывающего производства производят фурфурол (2-фуран карбальдегид), в дальнейшем восстанавливаемый в фурфуриловый спирт. Современные разработки позволяют получать на основе фурфурола и фурфурилового спирта связующие для полимерных композиционных материалов, успешно

конкурирующие со связующими на основе традиционных эпоксидных и ненасыщенных полиэфирных смол [27].

Экспериментально установлено, что предварительная обработка кокосового волокна фурфуроловым спиртом увеличивает его адгезионное взаимодействие с эпоксидно-фенольной полимерной матрицей. Вследствие этого образцы композита на основе эпоксидно фенольной смолы модифицированного кокосового волокна отличаются более высокими механическими свойствами [28].

Найдены стехиометрические коэффициенты реакций фенольных антиоксидантов (эллаговой и галловой кислот, сиреневого альдегида, ванилина и кониферальдегида) и фурановых альдегидов (фурфурала и 5-гидроксиметилфурфурала) коньяка с электрогенерированными бромом и гексацианоферрат(3)-ионами. Установлено, что гексацианоферрат(3)-ионы окисляют только галловую и эллаговую кислоты с участием 4 электронов. В реакции с электрогенерированными окислителями вступают гидроксильные группы в структуре молекул исследуемых соединений. В случае электрогенерированного брома помимо реакций окисления возможны реакции электрофильного присоединения по кратным связям и замещения в ароматическом кольце. Предложены соответствующие схемы реакций. Определение исследуемых соединений проведено в модельных растворах. Величина относительного стандартного отклонения не превышает 0.03 [29].

Рассмотрен механизм ионной полимеризации мономера фурананацетона (ФА) при нагревании в присутствии кислотного катализатора. Показано, что в результате протонизации атома кислорода карбонильной группы происходит нарушение сопряжения и раскрытие фурановых циклов. Одновременно протекают процессы ионной полимеризации по двойным связям сопряженной системы с образованием сетчатого полимера. Приводится структура густосетчатого полимера,

которая хорошо согласуется со свойствами фурановых смол в отвержденном состоянии. В заключение рассмотрена возможность модификации фурановых смол биополимерами природного происхождения с целью повышения качества смолы как связующего материала и улучшения ее экологических свойств, а также возможность применения этой смолы наряду с фенолоформальдегидными и мочевиноформальдегидными свойствами, но с улучшенными экологическими показателями [30].

Методом ДСК исследовали кинетику отверждения смолы на основе полифурфурилового спирта при 7 скоростях нагрева в присутствии 2-6% катализатора. В присутствии 2; 4 и 6% катализатора значение энергии активации (E_a) до точки желатинизации составило соотв. 115; 95 и 80 /моль. Наиболее предпочтительное количество катализатора составляет 4%. Выделены 3 стадии отверждения биомассы: начальная стадия, в которой E_a возрастает вследствие накопления промежуточных продуктов реакции, основная стадия, при которой E_a снижается из-за повышения вязкости и затруднения мобильности полимерных цепей и конечная стадия, в которой E_a быстро снижается в результате образования жесткой молекулярной сетки, ограничивающей процессы, диффузии [31].

Для получения высокоплотных графитов использованы фурановая смола и новолачная ФФС. В качестве наполнителя использовали графит МПГ с размером частиц <90 мкм. Связующий материал наносили на наполнитель из раствора смолы в ацетоне. Доля связующего в композиции составила 17%. Полученный пресс-порошок прессовали в глухой матрице с обогревом, конечная температура 250°, при давлении 100 МПа в течение 60 мин. Технология нанесения связующего из раствора с последующим горячим прессованием позволила получить образцы тонкозернистого графита плотностью от 1,74 до 1,82 г/см³, минуя цикл «пропитка-обжиг».

Наибольшая плотность и макс, прочность при сжатии получена на образцах с ФФС новолачного типа [32].

Вместо токсичного формальдегида при производстве феноло-формальдегидных смол предлагается фурфурол. Полученные фурановые смолы модифицируют добавлением наночастиц и используют в качестве покрытия для металлов. Изучено влияние типа наночастиц на химические свойства фурановых смол [33].

Результаты обработки ели с использованием уксусного ангидрида и фурфурола. Исследованы особенности процесса и изменения свойств еловой древесины Picea abies при высокой влажности 91,9-99,9%, обработке с использованием уксусного ангидрида и фурфурола. Отмечено отсутствие влияния капиллярной конденсации на степень поглощения воды образцами древесины. Рекомендованы оптимальные условия производства деревянных изделий высокого качества [34].

Конверсию целлюлозы в 5-гидроксиметилфурфурол осуществляли в среде ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий- хлориде в присутствии в качестве катализатора под действием микроволнового облучения. Исследовали влияние дозы облучения, температуры и времени реакции, количества катализатора на выход 5-гидроксиметилфурфурола. Установлено, что в ионной жидкости превращение целлюлозы в 5-гидроксиметилфурфурол происходит быстро и эффективно с выходом 55% [35].

Представлена разработанная методика и экспериментальные результаты оценки содержания свободного ацетона в клееных древесных материалах (фанере и древесных плитах), произведенных с применением фурановых олигомеров [36].

Мезопористые углеродные материалы получают с использованием в качестве матрицы гетероструктур пористой глины и фурфурилового спирта в качестве донора углерода. Гетероструктуры пористой глины

получают на основе аминов C8, C10 и C12. Исследовано влияние на характеристики углеродных материалов условий проведения циклов импрегнирования и полимеризации доноров углерода, температуры карбонизации до 700° и требований к предварительному алюминированию поверхности. Во всех углеродных материалах зафиксировано образование двух доменов пористости [37].

Для выделения фурфурала из пальмового масла разработан метод паровой дистилляции. Собранные дистилляты анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с *rit* но матричным детектированием при 284 нм. Метод применим также для анализа свежего пальмового масла без обычного процесса экстракции. При анализах пальмового, оливкового, кокосового, подсолнечного, соевого и кукурузного масел фурфураль обнаружен только в пальмовом масле [38].

В работе [39] контролировали содержание фурфуралей в процессе получения подвергнутого старению винного уксуса *Aceto Balsamico Tradizionale di Modena* из исходного сырого материала в конечный продукт для контроля качества и надежности пищи. Для снижения концентрации фурфуралей оптимизировали процесс нагревания исходного виноградного сока. Результаты определений 5-гидрок-симетилфурфурала и фурфурала методом высокоэффективной жидкостной хроматографии подтвердили снижение содержания фурфуралей в сваренном сусле. Содержания 5-гидроксиметил-фурфурала и фурфурала определяли также на фазе старения уксуса и в конечных продуктах, предназначенных на продажу.

С целью лучшей совместимости с полимерной матрицей волокна кокосовой пальмы окисляли в водной среде ClO₂ и затем прививали на них фурфуриловый спирт с образованием покрытия. ClO₂; окисляет главным образом фенольные группы сиригильных и гваяциловых звеньев с образованием хиноновых структур, что доказано методами Фурье-ИКС и УФ- и видимой спектроскопии. Степень прививки фурфурилового спирта

к окисленным волокнам была достаточно высокой и составляла 17,7% (к неокисленным волокнам присоединялось только 2,2%). Поверхностная модификация волокон снижает их гидрофильность. Исследованы термические и мех. свойства окисленных и модифицированных волокон кокосовой пальмы [40].

Разработан способ получения пластификатора из лимонной кислоты и тетрагидрофурурилового спирта. Спирт получали гидрованием фурфуурола, продукта гидролиза пентозансодержащего сырья ("кукурузные початки, овсяная и рисовая шелуха, соль при давлении 100атм, температуре 160С, в присутствии катализатора никеля Ренея. Этерификацию лимонной кислоты проводили в орто-ксилоле при нагревании в присутствии катализатора с отгонкой выделяющейся воды. Полученный продукт ацилировали уксусным ангидридом. Полученный сложный эфир лимонной кислоты в смеси с эмульсионным ПВХ показал хорошие пластифицирующие свойства [41].

Получен ряд ионообменных полимеров и изучены их основные физ.-хим., сорбционные и комплексообразующие свойства. Иониты получены на основе фурфурора, произведенного из отходов лесозаготовок и растительного сырья (отходов хлопкоочистительного, сельскохозяйственного производства, таких как - хлопковая шелуха, гузапая, стержни кукурузных початков, камыша и т. д.) [42].

Рассмотрены свойства клеев, полученных на основе различных измерены лигнина и фурфуурола. Рассмотрено влияние переиодатов на свойства клеев, полученных при различной концентрации фурфуурола [43].

Для получения 5-гидроксиметилфурфуурола (5-ГМФ) с высоким выходом на первой стадии осуществляли гидролиз ЦЛ до глюкозы в 1-этил-3-метилимидазолийхлориде с небольшим добавлением воды в присутствии сильнокислотной катионообменной смолы. Выход глюкозы

составил >80%. На второй стадии смолу отделяют от реакционной массы, вводят C_6Cl_3 и превращают глюкозу в 5-ГМФ с выходом 73% [44].

Приведена количественная оценка отработанного агента сушки на фурфурол и формальдегид в производственных условиях и показана степень воздействия на окружающую среду рабочей и жилой зоны [45].

Исследовано влияние оптимальных параметров переработки (температура головки, скорость вытягивания, температура и время доотверждения, тип и содержание наполнителя) на свойства материала (прочность на изгиб, модуль упругости при изгибе, ударная прочность по Изоду с надрезом, температура стеклования, динамический модуль упругости при сдвиге, коэффициент усадки и шероховатость). Результаты показали, что композиты имели различные оптимальные скорости вытягивания при разных температурах. На основе ДСК-диаграмм можно определить коэффициент набухания и механические свойства композитов, оптимальную температуру головки. Механические свойства и температура стеклования возрастали при подходящей температуре и времени доотверждения. Кроме того, свойства которые снижаются из-за разложения композитов в течение длительного времени доотверждения будут обсуждены. Механические свойства композитов достигали макс, значения при разном содержании наполнителей - талька и CaCO_3 , а затем снижались. Когда наполнители добавляли к фурфуроловому спирту, усиленному стекловолокном коэффициенту усадки становился меньше, а поверхность композита гладкой [46].

Путем поликонденсации стирола, фурфуrolа в присутствии полиэтиленполиамина (ПЭПА), с последующим сульфированием получен амфотерный ионит. Исключая метод полимераналогичных превращений, совместной поликонденсацией натриевой солипостиролсульфоукислоты с фурфуролом в присутствии ПЭПА получен другой амфотерный ионит

содержащей наряду с сульфогруппами также аминогруппы. Достоинством данного метода является получение ионита в одну стадию [47].

Производные фурана являются идеальным сырьем для зеленой химии, поскольку их получают из несъедобной биомассы. На основе биомассы рассмотрено получение из производных фурана оксабициклических дикарбоновых ангидридов и их полимеризация с оксидолами до полиоксабициклатов. Химическую структуру полиоксабициклатов исследовали методами ¹H-ЯМР и времяпролетной МС с применением лазерной десорбции/ионизации при участии матрицы. На основе полиоксабициклатов, синтезированных с использованием 1,3-пропандиола или 1,4-бутандиола, методом прессования из расплава можно получать эластичные высокопрозрачные пленки. Испытание пленок на растяжение показало высокую эластичность пленок. Для получения макс. выхода полифенолов из кожуры экстрагирование проводили по;пшспсинной уроанизацией местности и потреблением угля для производства электроэнергии и теплоснабжения [48].

Произведена оптимизация составов эпоксидных композитов с использованием плана Коно, состоящего из 9 экспериментов. Выявлены эффективные составы композитов на основе эпоксидной смолы, содержащие фурфуролацетоновую смолу в качестве пластификатора. Получены композиты с высокими прочностными показателями и достаточным модулем упругости [49].

Представлены методики оценки содержания и эмиссии вредных веществ из древесно-стружечных плит, изготовленных с применением клеевого состава на основе фуранового олигомера. Приведены результаты экспериментальных исследований экологических параметров древесно-стружечных плит, изготовленных на основе фурфуролацетонического мономера ФА. Установлено, что данные плиты по содержанию и эмиссии

вредных веществ удовлетворяют нормативно-техническим требованиям [50].

Предложено применение олигомеров фуранового ряда для модификации фенолформальдегидных смол, применяемых в плитном производстве, с целью повышения эксплуатационных свойств готовой продукции. Приведены результаты оценки физико-механических характеристик плит на основе лиственных и хвойных пород древесины при использовании фенолформальдегидного клея с различной долей добавки фурфуролацетонного мономера ФА [51].

Получение гидроксиметилфурфура (ГМФ) из лигноцеллюлозного материала исследовали в водной среде, в среде растворителя, в двухфазной среде и в ионной жидкости. Получение ГМФ в водной среде дает низкий выход ГМФ на уровне 50-60% при использовании в качестве сырья фруктозы, что объясняется образованием побочных продуктов и разложением ГМФ. Более высокий выход ГМФ получен в двухфазной системе, однако использование этой системы связано с регенерацией растворителя, сложностью технологического процесса и экологическими проблемами, что затрудняет практическую реализацию этого процесса. Уникальные свойства ионных жидкостей делают их перспективными растворителями для получения ГМФ из полисахаридов. В данном обзоре рассмотрено влияние различных параметров (катализаторов, среды, условий процесса) на получение ГМФ из разных источников сырья, а также технология очистки ГМФ после его получения. Выход ГМФ при получении его в среде ионной жидкости при использовании в качестве сырья фруктозы составляет >80%, а при использовании ЦЛ или др. полисахаридов ~50%. Однако применение ионных жидкостей усложняется необходимостью регенерации ионных жидкостей и экологическими проблемами. Основное внимание в обзоре уделено промышленным способам получения ГМФ [52].

Изучено влияние фурановой обработки на свойства углеродных волокнистых наполнителей. Использование фурановой обработки повышает прочность элементарных углеродных волокон на 26-32 %. Фурановый аппрет образуется на поверхности и углеродных волокон из состава АПИ-3 непосредственно в процессе синтеза олигоимида и его отверждения [53].

Использовали фурфурол для получения полимерная композиция, содержащую эпоксидную диановую смолу, фурфурол, отвердитель аминного типа и сланцевый модификатор. Композиция имеет диановая ЭС 100, фурфурол 70-100, отвердитель аминного типа 15-40, сланцевое масло 50-120 [54].

Получают карбамидофурановые связующие для холоднотвердеющих песчано-смоляных смесей, используемых при изготовлении литейных стержней и форм. Для снижения гигроскопичности стержней и форм и предотвращения их разупрочнения при выдержке в условиях повышенной относительной влажности воздуха на второй стадии двухстадийной конденсации карбамида, формальдегида и фурфурилового спирта одновременно с фурфуриловым спиртом вводят тетрагидрофуран из расчета 0,02-0,04 моля тетрагидрофурана на 1 моль фурфурилового спирта, или 1,5-3% тетрагидрофурана на массу фурфурилового спирта [55].

С целью повышения каталитической активности реактора, содержащего монолитную основу и металл (Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ru, Re), на него наносят покрытие. Для получения покрытия используют раствор полимера (или форполимера) в фурфуриловом спирте. При использовании реактора, содержащего Pd, например, при гидрогенизации нитробензола наблюдают повышение скорости образования анилина [56].

Описан метод приготовления покрытых углеродом монолитных подложек на основе фурфурил спиртовых полимеров, которые предварительно подвергали карбонизации [57].

Исследованы механические свойства наполненных композиций на основе эпоксидно-фурановых смесевых связующих и трехфракционного наполнителя (от 30% и более наполнителя по объему). В качестве крупного наполнителя применялись фракции габбро-диабазы с размером частиц 1-2,5 мм, в качестве среднего наполнителя - кварцевый песок с размером частиц 0,2-0,3 мм, а в качестве мелкого наполнителя - маршаллит с размером частиц 3-5 мкм. Наблюдаются в высоконаполненных композициях, содержащих 75-85% наполнителя по объему, повышенные значения прочности при испытаниях при сжатии, растяжении и изгибе в области 50-75% содержания эпоксидного компонента в связующем [58].

Изучали изменение изгибной прочности при термообработке (ТО) слоистых композитов, полученных на основе ткани из волокна кевлар и смол фурфуролового спирта (ФС), <600°. Слоистый композит (СК), содержащий 39об.% волокна проявляет почти одинаковое значение изгибной прочности, как и матричная смола. Изучали влияние волокна ткани на изгибную прочность при ТО в пределах 200-500°. СК реагирует на изгибную нагрузку особенным образом. Так, изгиб не приводит к внезапному разрушению <400° [59].

Нанокompозиты со слоистыми глинами в полимерной матрице получают смешением глин с полимерами (поливинилиденфторид) в бифункциональных растворителях (фурфуроловый и тетрагидрофурфуроловый спирты); содержащиеся в растворителях органофильные и гидрофильные группы придают растворимость полимерам и возможность взаимодействия с глинами. Смешение проводят в контролируемой атмосфере, предпочтительно в присутствии стабилизаторов и суперкритических количеств CO₂ [60].

Авторами работы [61] исследован процесс полимеризации тетрагидрофурана с использованием кислых цеолитных катализаторов. Полимеризацию тетрагидрофурана с образованием монодисперсного

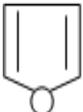
политетраметиленоксида с молекулярной массой 500-200 проводили на Y-цеолитах в присутствии ангидридов карболовых кислот, обычно уксусного, при температуре $<100^{\circ}\text{C}$.

Для получения сшивающих агентов для полимерной композиции осуществлено блокирование 2-изоцианатные группы (4,4'-, 2,4' и/или 2,2'-дифенилметилдиизоцианат) с фурфуроловым спиртом в количестве 60-90 мол.% на гидроксильную группу, моноспирта в количестве 2 мол.% на общее количество гидроксильных групп [62]. Получают полностью блокированный полиизоцианат с незначительной кристалличностью. Применяют блокированные полиизоцианаты в качестве сшивающих агентов, особенно, в электроосаждаемых лаках (окувание), возможно в многослойных материалах.

Таким образом, проведенный краткий анализ опубликованных литературных источников показал, что фурановые олигомеры и полимерные материалы на их основе являются одним из ярких представителей термореактивных полимерных композиционных материалов (ПКМ) с широкой гаммой свойств. Процесс полимеризации и/или отверждения чисто фурфуроловых олигомеров и фурфуроловых олигомеров модифицированных различными реагентами с целью повышения их молекулярной массы, позволяет существенно улучшить технологические и эксплуатационные характеристики готовых ПКМ. Это и предопределило цель и задачи данной диссертационной работы.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика материалов

Фурфуриловый спирт  **CH₂OH** моноатомный спирт

производное фурана, представляет собой ядовитую, подвижную, прозачную, иногда желтоватую (до темокоричневого), со временем краснеющую на воздухе жидкость. Фуриловый спирт — продукт гидрирования фурфуурола. Фурфуриловый спирт получают восстановлением фурфуурола в присутствии катализаторов или щелочей по реакции Канницаро. Фурфуриловый спирт — бесцветная или светло-желтая жидкость, плотностью 1,13 г/см³. Легко растворяется в большинстве полярных органических растворителей. Способен растворяться в воде, образуя нестабильные соединения.

Вступает в характерные для спиртов реакции. Фурановое кольцо фурфурилового спирта обладает ароматичностью, поэтому он может вступать в реакции, характерные для бензальдегида. При контакте с сильными неорганическими кислотами, щелочами и кислотами Льюиса фурфуриловый спирт способен к взрывной полимеризации.

Фурфуриловый спирт используется при синтезе различных видов органических веществ: клеев, карбамидо-фурановых и феноло-фурановых смол, в качестве растворителя нитроцеллюлозы, при изготовлении лаков антикоррозийного назначения, защитных водоотталкивающих, антикоррозийных покрытий, а также для повышения плотности и непроницаемости кислотоупорных растворов. Применяется при производстве отдельных видов ракетного топлива, синтетического волокна, резины, ядохимикатов, в литейном производстве и др.

Характеристика фурфуролого спирта

Таблица 1.

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Прозрачная однородная жидкость от бесцветного или желтоватого цвета до темно-коричневого
Массовая доля фурфуролого спирта, не менее	98,5
Массовая доля фурфуrolа, %, не более	0,6
Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту, %, не более	0,03
Растворимость в воде (свежеперегнанного спирта)	Полная
Плотность при 20° С, г/см ³	1,130-1,135
Показатель преломления (η^{20}_D)	1,4850-1,4875
Точка помутнения, °С, не более	10,0

Получается методом каталитического гидрирования технического фурфуrolа в реакторе под высоким давлением или в реакторе низкого давления в паро-газовой среде с последующей ректификацией на 2-х колонной установке, где обезвоживается и отделяется от примесей фурфуrolа. Предельно допустимая концентрация фурфуролого спирта в

воздухе рабочей зоны производственных помещений - 0,5 мг/м³. Спирт относится к 2-му классу опасности по ГОСТ 12.1.005. Пары фурфурилового спирта в воздухе рабочей зоны определяются газохроматографическим методом.

Производственный персонал должен быть обеспечен специальной одеждой и индивидуальными средствами защиты (фильтрующий противогаз марки А, респираторы ШБ-1 «Лепесток» Ф-62Ш или У-2К по ГОСТ 12.4.028). Производственные помещения, в которых проводят работы с фурфуриловым спиртом, должны быть оборудованы обменной приточно-вытяжной и местной вытяжной вентиляцией. Защита окружающей среды должна быть обеспечена герметизацией технологического оборудования и транспортной тары, устройством вентиляционных отсосов в местах возможного выделения продукта, обработкой загрязненных сточных вод на очистных сооружениях.

Фурфуриловый спирт заливают в чистые сухие стальные сварные бочки типа 1 по ГОСТ 6247 вместимостью 200 или 275 дм³ или типа 1 по ГОСТ 13950 вместимостью 200 дм³. Бочки с продуктом должны быть герметично закрыты и опломбированы. Упаковка, транспортировка и хранение.

Фурфуриловый спирт, упакованный в бочки, транспортируют автомобильным транспортом в крытых транспортных средствах в соответствии с правилами, действующими на данном виде транспорта. Фурфуриловый спирт перевозят наливом в цистернах грузоотправителя (грузополучателя) в соответствии с правилами перевозки грузов. Фурфуриловый спирт хранят в герметично закрытых емкостях или железнодорожных цистернах потребителя (изготовителя). Фурфуриловый спирт, поставляемый в бочках, хранят в упаковке предприятия-изготовителя (потребителя) в крытых, хорошо вентилируемых помещениях или открытых складах потребителя (изготовителя),

защищенных от воздействия солнечных лучей и атмосферных осадков. Фурфуриловый спирт хранят отдельно от кислот и щелочей. Гарантийный срок хранения фурфурилового спирта - один месяц со дня изготовления. Для фурфурилового спирта, используемого на предприятиях электроугольной промышленности и в литейном производстве, гарантийный срок хранения - один год с момента изготовления

Полиэфирполиол (ПЭП) – синтезировали из адипиновой кислоты (АДК) и диэтиленгликоль (ДЭГ) при их молярных соотношениях 1:1.1 моль/моль $M_{ПЭП}=1500$

Адипиновая кислота – $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ двухосновная предельная карбоновая кислота. Легко этерифицируется в моно- и диэфиры. С гликолями образует полиэфиры. Молекулярная масса 146,14 г/моль, плотность 1,36 г/см³, динамическая вязкость 4,54 МПа·с (160⁰С), Т плавления 153С, Т. кип. 265⁰С, Тразл 210-240⁰С, Энтальпия плавления -16,7 кДж/моль, Энтальпия кипения 18,7 кДж/моль.

Диэтиленгликоль (ДЭГ) $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ безцветная вязкая жидкость, без запаха жгуче сладкого вкуса. Гигроскопичен смешивается с водой, ацетоном и этиленгликолем. Растворим в эфире, не растворим в бензине, хлорформе и четырех хлористом углероде. т. кип. 247⁰С, температура плавления -8⁰С плотность 1180 кг/м³. Молекулярная масса – 106,2. Коэффициент преломления $n_D^{25} = 1.4475$ Диэтиленгликоль является прозрачной белой вязкой жидкостью. Гигроскопичен, обладает сладковатым вкусом. Растворим в воде, низших спиртах, ацетоне, анилине, феноле и хлорформе. Ограниченно растворим в бензоле, диэтиловом эфире и четырёххлористом углероде. Плохо растворим в минеральных и растительных маслах

Наличие в молекуле диэтиленгликоля двух спиртовых групп приводит к образованию внутри- и межмолекулярных связей — с другими веществами, содержащими электроотрицательный атом (вода, амины).

Диэтиленгликоль склонен к автоокислению. Автоокисление значительно ускоряется при наличии примесей пероксидных соединений (пероксиды, гидропероксиды) и замедляется при добавлении ингибиторов (хиноны, гидрохиноны).

Диэтиленгликоль проявляет свойства как гликолей, так и сложных эфиров. С карбоновыми кислотами, их ангидридами и хлорангидридами образует сложные моно- и диэфиры, с альдегидами и кетонами в присутствии катализатора — фосфорной кислоты — соответствующие циклические ацетали.

Диэтиленгликоль является сырьём в промышленном получении сложных эфиров, полиуретанов, олигоэфиракрилатов. Он служит пластификатором, эффективным экстрагентом ароматических веществ в процессах риформинга. Диэтиленгликоль используется как осушитель газов, в качестве основного компонента антифризов, гидравлических и гидротормозных жидкостей, как растворитель нитратов целлюлозы и полиэфирных смол.

Малеиновый ангидрид — кристаллическое вещество (иглы) с т. пл. 52,6° С, перегоняется при 202° С под атмосферным давлением. Он легко растворим в хлороформе и ацетоне; растворяясь в воде, maleиновый ангидрид превращается в maleиновую кислоту.

Характеристика Малеиновый ангидрида

Таблица 2.

C₄H₂O₃	
Молекулярная масса	98,06
Плотность ρ_4^{45}	0,934
Температура плавления, ° С	54
Температура кипения, ° С	202; 122 (10мм рт.ст)

Белый кристаллический порошок с резким запахом. При нагреве сублимируется. Растворимость в 100 граммов воды при 30°C 16,3 грамм малеинового ангидрида. Растворим в бензоле, ацетоне, хлороформе и четыреххлористом углероде.

В технике малеиновый ангидрид используется как один из главных исходных продуктов для получения полиэфирных смол для лаков и пластических масс (стеклопластиков).

Малеиновый ангидрид является характерным реактивом на системы сопряженных двойных связей, чрезвычайно легко образуя продукты присоединения (аддукты) с веществами, содержащими такие связи. Эта реакция была открыта Дильсом и Альдером (1928), а впоследствии изучена и распространена ими на широкий круг веществ. Она получила название «диенового синтеза» и широко применяется для получения циклических соединений, особенно с мостиковыми связями.

Цинка ацетат $Zn(CH_3COO)_2$ - бесцв. кристаллы тетрагон. раств. в воде (28,5% по массе при 20 °C при 30,9% при 100 °C), метаноле, ацетоне, анилине, пиридине. Получают цинка ацетат взаимодействием ZnO или $ZnCO_3$ с уксусной к-той. Используют как фиксатор при крашении тканей, консервант древесины, противогрибковое ср-во в медицине, катализатор в орг. синтезе.

Характеристика Цинка ацетат

Таблица 3.

$Zn(CH_3COO)_2$	
Молекулярная масса	183,46
Плотность г/см ³	1,77
Температура плавления, °C	236

Ацетон — органическое вещество, имеющее формулу $\text{CH}_3\text{—C(O)—CH}_3$, простейший представитель насыщенных кетонов. Своё название ацетон получил от лат. *acetum* — уксус.

Ацетон — бесцветная подвижная летучая жидкость (при н.у.) с характерным резким запахом. Во всех соотношениях смешивается с водой, диэтиловым эфиром, бензолом, метанолом, этанолом, многими сложными эфирами и так далее.

Характеристика ацетон

Таблица 4.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	
Молекулярная масса	58,08
Плотность кг/м ³	791,00
Температура кипения °С	56
Температура плавления °С	-95

Циклогексанон — органическое соединение, алициклический кетон, бесцветная маслянистая жидкость с запахом ацетона и мяты.

Типичный представитель кетонов, который при взаимодействии с кислородом или HNO_3 окисляется до адипиновой кислоты и низших моно- и дикарбоновых кислот.

Характеристика циклогексана

Таблица 5.

Циклогексанон	
	
Общие	
Хим. формула	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$

Физические свойства	
Молярная масса	98,14 г/моль
Плотность	0.9478 г/см ³
Энергия ионизации	9,14±0,01 эВ ^[1]
Термические свойства	
Т. плав.	-16,4 °С
Т. кип.	155,7 °С
Т. восп.	111±1 °F ^[1]
Пр. взрв.	1,1±0,1 об.% ^[1]
Давление пара	5±1 мм рт. ст. ^[1]

Диметилформамид –(ДМФА)-органическое соединение с формулой $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$. Бесцветная довольно вязкая жидкость со слабым специфическим “рыбным ” запахом изза наличия продукта разложения- диметиламина. В чистом виде практически без запаха.

Характеристика диметилформамида

Таблица 6.

Систематическое наименование	N,N-Диметилформамид
Сокращения	DMFA, ДМФА
Хим. формула	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Рац. формула	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$
Физические свойства	

Состояние	прозрачная жидкость
Молярная масса	73.09 г/моль
Плотность	0,9445 г/см ³
Динамическая вязкость	0,92 мПа·с (20 °С)
Энергия ионизации	9,12±0,01 эВ ^[1]
Термические свойства	
Т. плав.	-61 °С
Т. кип.	153 °С
Т. всп.	59 °С
Пр. взрв.	2,2±0,1 об.% ^[1]
Мол. теплоём.	148,37 Дж/(моль·К)
Энтальпия образования	192 кДж/моль
Удельная теплота испарения	42,3 Дж/кг
Давление пара	3±1 мм рт. ст. ^[1]
Химические свойства	
Растворимость в воде	∞
Растворимость в в спирте	∞

Камфора— терпеноид, кетон терпенового ряда Камфора систематическое наименование 1,7,7-триметилбицикло- [2.2.1]-гептан-2-он

C₁₀H₁₆O	
Молекулярная масса	152,23
Температура плавления	175°C
Плотность кг/м	990,00
Название ИЮПАК	1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one
Температура кипения	204°C

Бесцветные легколетучие кристаллы с характерным запахом; плохо растворима в воде, хорошо — в малополярных органических растворителях, в том числе в спиртах

2.2. Методика синтеза гидроксил содержащих полиэфирполиолов.

В четырёх горлую колбу снабжённую мешалкой, обратным холодильником, термометром, капилляром для ввода инертного газа, вводим 1,1 моль диэтиленгликоля. После добавлении 0,18 % от общей массы реакционной среды цинк ацетата $Zn(CH_3COO)_2$ производим его растворение в диэтиленгликоле при 80 °С. После этого добавляем 1 моль адипиновой кислоты. Вся масса при 160 °С равномерно растворяется. После достижения температуры 190 °С начинается выделение воды. Реакция проводится при постоянном пропускании инертного газа (азот). Реакцию проводили 6 часов при 190 °С. После завершения реакции остаток воды отгоняли вакуум перегонкой.

2.3. Методика синтеза высокомолекулярного фурфурилового олигомера

Двухстадийный способ. В четырехгорлую колбу снабженную мешалкой, обратным холодильником с ловушкой Дина-Старка, термометром загружали ФС в необходимом количестве (30-70 моль)

после чего производили растворение в нем 1 молья гидроксилсодержащего полиэфирполиола (ММ-1500). В вышеописанную колбу загружали необходимое кол-во ФС и ГСП, температуру поднимали до 90-100 °С и загружали первую порцию катализатора малеиновый ангидрид. Температуру реакционной массы поднимали до 140 °С и после выдержки в течении заданного времени, опять снижали до 100 °С, вводили в реакционную среду дополнительное количество катализатора затем температуру поднимали до 140 °С и при постоянном перемешивание выдерживали в течении 8-10 часов. После окончания синтеза в вакууме при температуре 120-140 °С производим отгонку остатков воды и свободного фурфуролового спирта.

2.4. Методы и приборы определения физико-химических показателей

Определение различных функциональных групп в высокомолекулярных соединениях позволяет охарактеризовать полученные продукты. По изменению содержания функциональных групп в процессе поликонденсации можно изучить кинетику процесса.

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 оттирывают 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;

V_2 - 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.

2.4.1. Определение среднечисловой молекулярной массы криоскопическим методом

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления ($T_{пл}$) или кристаллизации ($T_{кр}$) растворов по сравнению с теми же величинами для чистого растворителя. Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа (K), показывающая понижения ($T_{пл}$) или ($T_{кр}$) чистого растворителя при растворении 1 моля исследуемого вещества в 1000 растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой ($T_{пл}$) такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомеры:

	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	K
Фенол.....	43,0	72,0
Бензойная кислота.....	122,5	87,88
Камфора.....	178,4	40,0

Использование этих веществ в качестве растворителей не требует специальных высокочувствительных термометров типа термометра Бекмана.

Определить ($T_{пл}$) чистого растворителя. Заполнит капилляр тонкоизмельченным порошком вещества, выбранного в качестве растворителя (диаметр капилляра не должен превышать 2 мм). Порошок уплотнить так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5мм. Капилляр прикрепить к термометру 1, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на ртутном шарике термометра. Термометр с

капилляром поместить в пробирку 3, которую вставить колбу 4, заполненную глицеринном или кремнийорганической жидкостью ВМ-5. Повышать температуру со скоростью 2°С/мин. Порошок сначала оплавляется с поверхности, а затем по всему объёму столбика. За ($T_{пл}$) принимается температура, при которой расплав вещества в капилляре образует мениск. Для повышения точности определения прекратить нагревание и охладить капилляр до начала кристаллизации вещества, затем снова нагревать 2°С/мин и определить температуру появления мениска. Взять среднее значение из нескольких определений.

Определить понижение ($T_{пл}$) вещества после растворения исследуемого компонента в нем.

В пробирке взвесить 0,1-0,2 г исследуемого компонента (с точностью до 0,0001г), добавить 2-4 г растворителя и сплавить смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре 20°С выше ($T_{пл}$) растворителя 2-5 мин. Пробирку охладить, сплав извлечь, растереть в порошок на часовом стекле, заполнить капилляр и определить ($T_{пл}$) сплава, как описано выше. Тщательно избегать контакта исследуемых веществ с влагой.

Рассчитать среднечисловую молекулярную массу исследуемого компонента по формуле

$$M_n = \frac{K * m_1 * 1000}{m_2 * \Delta T}$$

Где K - молекулярная депрессия растворителя; m_1, m_2 — навески растворителя и исследуемого вещества соответственно; ΔT - разность температур плавления чистого растворителя и раствора.

2.4.2. Определение температуры каплепадения по Убеллоде.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса. Температуру каплепадения

определяют в приборе Уббеллоде. Прибор Уббеллоде состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашечку с отверстием в дне. Чашечка приклеплена к термометру с помощью металлической гильзы. Термометр с чашечкой укрепляют в пробирке так, чтобы между дном пробирки и чашечкой оставался некоторый промежуток. Пробирку, в свою очередь, укрепляют в колбе с глицерином для равномерного нагрева. Перед определением стеклянную чашечку вынимают из гильзы, ставят на стекло и вливают в нее расплавленный полимер. В расплавленный полимер помещают термометр, и чашечку закрепляют в обойме гильзы. Как только проба хорошо застынет, собирают прибор и повышают температуру со скоростью 1° в минуту. Температура, при которой полимер вытекает из чашечки, иногда принимают за температуру текучести. Этот метод пригоден только для полимеров сравнительно низкого молекулярного веса (до 10 000).

2.4.3. Определение скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров

Одним из важнейших технологических свойств термореактивных олигомеров является жизнеспособность — время, в течение которого олигомер сохраняет способность к переработке в вязкотекучем состоянии после введения в него соединений, вызывающих отверждение. Для жидких олигомеров и их растворов жизнеспособность характеризуется временем гелеобразования (желатинизации).

Желатинизация (жизнеспособность) — переход жидких (легкоподвижных и вязкотекучих) микрогетерогенных или гомогенных систем в твердообразное состояние геля. Желатинизация обусловлена возникновением в объеме жидкой системы пространственной фазовой, или молекулярной, сетки (каркаса), которая лишает систему текучести и придает ей некоторые свойства твердого тела (эластичность, пластичность, хрупкость, прочность).

В химии и технологии полимеров желатинизацией (гелеобразованием) принято называть превращение реакционной смеси в процессе полифункциональной поликонденсации из вязкой жидкости в нерастворимый студнеобразный продукт. Момент, когда система внезапно теряет текучесть, называют точкой гелеобразования. При этом происходит сшивка растущих полимерных цепей и возникает трехмерная молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси. После достижения необходимой температуры включали реле, для того чтобы поддерживать данную температуру. Затем в одну из ячеек полимеризационной плиты наливали перемешанный с катализатором олигомер в количестве примерно $0,5 \div 1$ г. И одновременно включали секундомер для фиксации времени гелеобразования (желатинизации). Затем при помощи скальпеля тщательно перемешивали, при этом периодически поднимали скальпель вверх, для того чтобы увидеть вязкость олигомера, т.е. как только образующиеся тонкие нити олигомера начинали рваться или олигомер начинал превращаться в комочки. Это и есть время гелеобразования (желатинизации). При этом необходимо зафиксировать время гелеобразования (желатинизации) при данной температуре.

2.4.4. Определение степени отверждения

Отверждение — процесс, при котором жидкие (или используемые в виде расплавов и растворов) реакционноспособные олигомеры необратимо превращаются в твердые, нерастворимые и неплавкие трехмерные полимеры.

Ряд работ посвящен методикам экстракционного анализа.

Аппаратура и реактивы : Аппарат Сокслета, ацетон.

Порядка 1 г олигомера помещаем в тигел, который выдерживается в термошкафу при заданной температуре и времени. После этого образец охлаждаем в эксикаторе. Отвержденный образец

измельчаем, затем завернут в фильтровальную бумагу экстрагируем подходящим растворителем (ацетоном) в эксикаторе Сокслета. После высушивания экстрагированных образцов определяем выход геля – фракции.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности проходящего через дисперсную систему света.

Турбидиметрия и нефелометрия при благоприятных условиях по точности не уступают колориметрическим методам и обладают высокой чувствительностью. Однако используются они гораздо реже; обычно в тех случаях, где это возможно, пользуются колориметрическим способом. Седиментационная турбидиметрия - заключается в измерении оптической плотности разбавленных суспензий по мере оседания частиц в гравитационном поле.

В турбидиметрии определяют количество света, поглощенного коллоидной суспензией .

В турбидиметрии применяются приемы работы и приборы, обычно используемые в фотометрии растворов, чаще всего метод калибровочного графика.

В турбидиметрии свет, поглощенный раствором или прошедший через него, обычно измеряют таким же способом, как и в случае окрашенных растворов.

2.4.5. 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.

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Олигомеры гомополиконденсации фурфурилового спирта в отличие от олигомеров полученных на основе фурфуурола имеют ряд преимуществ:

Это во первых образование олигомеров при более мягких, легко регулируемых температурах в присутствии небольших количества катализаторов. Во вторых относительно мягкие условия перехода фурфуриловых олигомеров в шитое состояние.

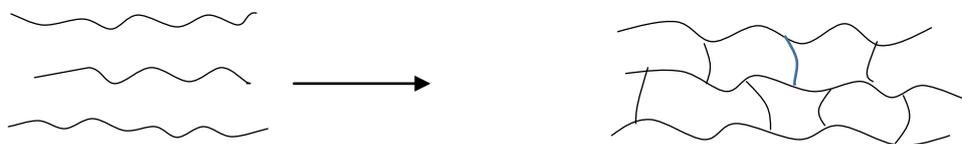
Так фурфурольные олигомеры (чистые фурфурольные, фурфуролацетоновые и т.д.) переходят в шитое состояние при длительном воздействии высоких температур (240-280⁰С) и в прсутствии больших количеств сильных кислотных катализаторов [63,64].

В то же время фурфуриловые олигомеры способны хотя и медленно переходит в шитое состояние начиная с температуры 160⁰С в нейтральной среде [64].

Причины и новые механизмы перехода в шитое состояние, фурфуриловых олигомеров подробно рассмотрены в работах [65]. А в работах гетерополиконденсацией фурфурилового спирта с формальдегидом получены терморезистивные олигомеры скорость перехода в шитое состояние которых намного короче чем у олигомеров фурфурилового спирта.[66,67].

Объяснены механизмы образования и перехода в шитое состояние этих олигомеров [67]. Необходимо отметить, что, фурфуриловые и фурфуролформальдегидные олигомеры из-за образования плотно сшитых полимеров характеризуются наряду с положительными (высокая тепло- и термостойкость, химическая, радиационная стойкость) также и некоторыми отрицательными (хрупкость, большие усадки при отверждении и т.д.т) свойствами. Причем эти недостатки присущи в различной степени и для других терморезистивных олигомеров.

Причиной этого является то, что из-за относительно низкой молекулярной массы терморезактивных олигомеров (400-700) при переходе в сшитое состояние их объем резко уменьшается из-за усадки. Схематический это можно представить следующим образом



Это приводит к резкому ухудшению адгезии терморезактивного полимера к другим материалам и кроме того возникновение больших внутренних напряжений в сшитых полимерах и является причиной низких прочностных показателей терморезактивных полимеров.

Для улучшения прочностных показателей терморезактивных олигомеров в частности фурфуроловых олигомеров их смешивают с различными алифатическими дигликолями или проводят совместную поликонденсацию фурфуролового спирта с этими дигликолями.

Так синтетическую смолу получают на основе 1 моля левоглюкозана и 6 молей фурфуролового спирта в сначала в присутствии щелочи при 140⁰С в течении 1 часа затем вводя 0,02 моля малеинового ангидрида продолжают реакцию . При этом получают олигомер с молекулярной массой 600-785 и временем желатинизации 300-600 сек при 250⁰С [68].

Этими же авторами получены олигомеры из 6 молей фурфуролового спирта и одного моля ксилита , сначала в щелочной , а затем в кислой среде . Молекулярная масса полученных олигомеров составляет 520-700 [69]. Другой работе [69] эти же авторы подвергали поликонденсации 6 молей фурфуролового спирта с 1,06 молям этиленгликоля в присутствии 0,03 моля малеинового ангидрида. При этом получены олигомеры с ММ-540-550.

Во всех трех работах с 6-ю молями фурфуролового спирта в присутствии малеинового ангидрида в реакции поликонденсации

участвуют различные гликоли отличающихся друг от друга функциональностью. Во всех олигомерах ММ колеблется от 520-785 и все олигомеры отверждаются при 240-250⁰С.

Полученные из этих олигомеров сшитые полимеры хотя и характеризуются некоторой эластичностью по сравнению с чистыми фурфуроловыми полимерами, однако и в данных случаях из-за больших усадок при отверждении полученные полимеры характеризуются низкими прочностными показателями. Кроме того эти олигомеры имеют очень низкие скорости отверждения при очень высоких температурах (240-250⁰С).

В работе американских ученых получены олигомеры из фурфуролового спирта и полиэфиров с ММ -300-1000 (имеющих в некоторых олигомерах свободные ОН группы, а в других свободные карбоксильные группы, предпочтительно с свободными карбоксильными группами) получены олигомеры. При этом молярное соотношение фурфуролового спирта относительно полиэфиров составляет от 0,1 до 3 молей [70]. В этой работе фурфуроловый спирт вступает как модифицирующая добавка гидроксил или карбоксилсодержащих полиэфиров.

Аналогичная работа но с большим содержанием фурфуролового спирта проведена узбекскими учеными [71]. В этой работе к гидроксилсодержащий полиэфирополиол полученный из 2 молей многоатомных спиртов и 1 моля дикарбоновой кислоты подвергают сополиконденсации с 2-8 молями фурфуролового спирта в присутствии малеинового ангидрида катализатора. Но во всех рассмотренных случаях образуются терморезистивные олигомеры с ММ 300-800, что хотя и изменяет их некоторые свойства в конце концов не приводят к каким либо существенным изменениям; скорости перехода в сшитое состояние, прочностных показателей сшитых полимеров.

Эти недостатки по всей вероятности возможно устранить путем использования гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с более высокой молекулярной массой (1500-4500) и сополиконденсацией этих полиэфировполиолов с большим молярным количеством фурфурилового спирта.

Так в работах магистров кафедры “Технология высокомолекулярных соединений и пластмасс” [71-72] показано, что на основе гидроксилсодержащих полиэфирполиолов и фурфурилового спирта при их соотношениях 1:2; 1:4; 1:6; 1:10; 1:14; 1:20; и 1:30 моль/моль возможно получение соолигомеров, скорость отверждения которых возрастает по мере увеличения молярной доли фурфурилового спирта.

Исходя из этого мы в своих исследованиях поставили цель получения модифицированных фурфуриловых олигомеров при молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер (ГСО) фурфуриловый спирт (ФС) 1:30; 1:40; 1:50; 1:70 моль/моль. Синтезы при молярных соотношениях 1:30 были поставлены с целью проверки воспроизводимости результатов исследований.

3.1 Исследование влияния условий синтеза модифицированных фурфуриловых олигомеров на их выход и некоторые физико-химические свойства.

Проведенные ранее на кафедра исследования показали, что при синтезе модифицированных фурфуриловых олигомеров, количество и ратность добавляемого катализатора , время поликонденсации и другие факторы оказывают большое влияние на выход и свойства синтезируемых олигомеров. Поэтому в первую очередь нами были проведены исследования по выявлению условий синтеза, на количество вступившего в реакцию фурфурилового спирта (ФС), выход, молекулярную массу синтезируемых олигомеров.

Так синтез фурфурилового олигомера (ФО) при молярных соотношениях ГСО: ФС -1:30 моль/моль в две стадии: в первой стадии с 0.32% малеинового ангидрида (МА) в течении 3 часов и затем во второй стадии с 0.34% МА в течении 5.5 часов привело к 89.5% ному выходу олигомера в структуру которого по результатам отгонки свободного ФС (3.19моль) входит 96.8 моль ФС. Теоретически рассчитанная исходя из этого молекулярная масса (не учитывая количество ФС оставшегося в составе олигомера) равняется 3936. Как видно из данных табл.1 это цифра больше, чем практически определенная молекулярная масса этого олигомера, которая равняется 3537, Это разница на 399 единиц вполне понятно, так как в составе олигомера имеется некоторое количество свободного не отогнанного ФС.

При переходе на синтез при молярных соотношениях ГСО: ФС -1:40 моль/моль в аналогичных условиях синтеза (двухстадийный ввод катализатора в тех же количествах относительно реакционной массы) количество не вступившего в реакцию (отогнанного) ФС составило 7,5 молей, а выход олигомера составил 85% (табл 1). Теоретически и рассчитанная и практически определенная молекулярная масса олигомера составляют 4736 и 3883 соответственно. Относительно низкий выход олигомера чем при 1:30 и большая разница теоретически рассчитанной и практически определенной молекулярных масса равное 853 (при 1:30 разница была 399) свидетельствуют о том, что в аналогичных условиях синтеза как при соотношении 1:30 количество не вступившего в реакцию поликонденсации ФС увеличивается до 7,5%. Следовательно в этом случае по всей вероятности изменяет условия проведения синтеза так, чтобы максимальное количество ФС взятого для синтезе вступило в реакцию поликонденсации.

Сказанное подтверждается данными полученными при синтезе ФО при молярных соотношениях ГСО: ФС -1:50 моль/моль. При этом

соотношении были проведены три синтеза . Первый синтез проводили двухстадийные способо добавлением в первой стадии 0,22 % МА и проведенем синтеза в течении 3 часов, во второй стадии добавлением ещё 0,4 моля МА с продолжением синтеза в течении ещё 3 часов продлжительность. При этих условиях получен олигомер из которого отогнан 10 моль свободного ФС и в составе которого также имеется большое количество не вступившего в реакцию ФС . О сказанном свидетельствует низкий выход олигомера -80% и большая разница между теоретически рассчитанной (5536) и практически определенными (4262) молекулярными массами олигомера -1274 (табл8,3А). И выход данного образца относительно низкая- 80%.

Увеличение количества катализатора малеинового ангидрида (МА) на первой стадии до 0,32 моля, второй стадии 0,4моля при общей продолжительности синтеза 7 часов приводит к увеличению количества вступившего в реакцию ФС до 42,5 моля снижению разницы между теоретически расчитанным и практически определенными молекулярными массами до 932 и увеличению выхода олигомера до 84% (табл8, 3Б).

Дальнейшее увеличение времени общей конденсации до 8,5 часов при тех же условиях синтеза приводит к дальнейшему увеличению количества вступившего в реакции ФС до 44 моля снижению разницы и снижению между теоретически расчитанной и практически определенной молекулярными массами до 737.

Полученные данные показывают, что по мере увеличения молярного количества ФС относительно ГСО, чтобы добытся увеличения количества ФС вступившего в поликонденсацию необходимо увеличения количества катализатора и времени поликонденсации.

Зависимость количества вступившего в реакцию ФС, выхода и молекулярной массы олигомера от молярного количества ГСО:ФС при двухстадийной и трехстадийной поликонденсации.

Таблица 8.

п/п	Соотношение ГСО:ФС моль/моль	Количество вступившего в реакцию ФС, моли	Количество не вступившего в реакцию ФС, моли	Теоретически рассчитанная молекулярная масса исходя из вступившего в реакцию ФС	Выход олигомера, %	Практически определенная Молекулярная масса олигомера
1	1:30	26.808	3.192	3936	89.47	3537
2	1:40	32.5	7.5	4736	85	3883
3А	1:50	40	10	5536	80	4262
3В	1:50	42.5	7.1	6180	84	5248
3С	1:50	44	5.7	6400	88	5663
4	1:70	57.54	10.3	7136	80	5708

При этом также нужно учесть экзотермическую реакцию и катализатор необходимо добавлять порциями. Поэтому олигомер ФО при соотношении ГСО:ФС =1:70 синтезировали в трех стадиях . В первой стадии количество МА брали 0,32% , продолжительность синтеза 3 часа, во второй стадии количество катализатора 0,22% продолжительность синтеза 3 часа и в третьей стадии количество катализатора 0,22% продолжительность синтеза 2 часа. Общая продолжительность синтеза 8 часов. Как показывают данные табл. 8 (образ 4) в этих условиях синтеза из 70 молей ФС в реакцию вступило 57,5 моля ФС, отогнано 10,3 моля ФС в составе олигомера остался 2,2 моля ФС. Выход олигомера 80%. Разница между теоретически рассчитанной и практически определенной молекулярными массами равняется 1428 (7136-5708). Следовательно и в этом случае необходимо искать оптимальные условия синтеза.

Следовательно проведенные исследования позволили установить общие приблизительные закономерности получения модифицированных фурановых олигомеров.

Необходимо отметить, что по мере возрастания количества вступившего в поликонденсацию ФС, наряду с повышением молекулярной массы олигомеров, происходит также повышение температур каплепадения олигомеров. Так если олигомер синтезированный при соотношении ГСО:ФС =1:30 имеет температуру каплепадения по Убеллоде равную 99⁰С, то олигомеры синтезированные при соотношении ГСО:ФС =1:40; 1:50 (об, 3с из табл.8) и 1:70 имеют температуры каплепадения 127; 148; 180⁰С соответственно.Повышение молекулярной массы модифицированных ФО приводит и к существенным изменениям при исследованиях их растворимости в различных растворителях .

Как видно из данных табл.9 обычно фурфуроловый олигомер как и другие терморезистивные олигомеры с молекулярной массой (300-700)

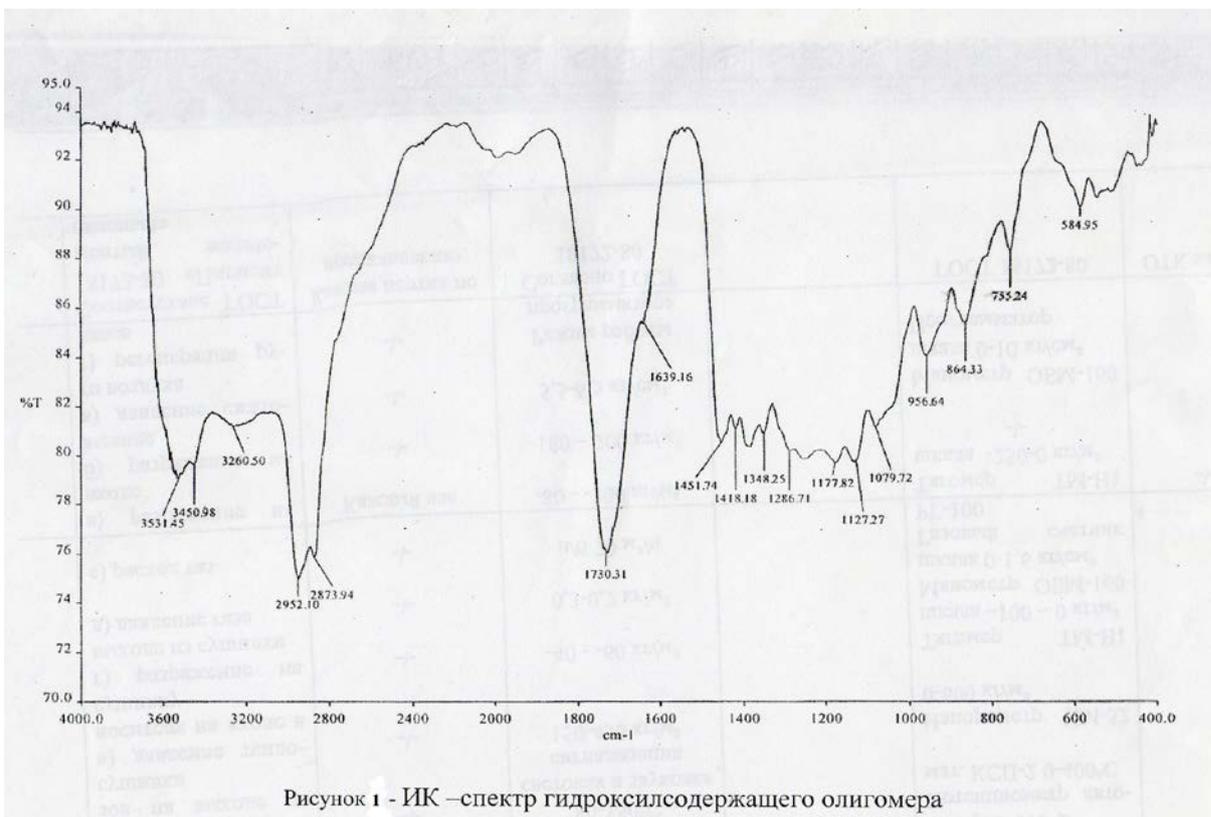
Зависимость растворимости модифицированных фуруриловых олигомеров в растворителях

Таблица 9

Растворители	Этиловый спирт	вода	Ацетон	Изобутил спирт	Циклогексанон	Бензол	Диметилформамид	
Фуриловы олигомер	Не рас.я	Не рас.я	рас.я	Не рас.я	рас.я	Частич рас.я	рас.я	
Модифицированные фуруриловыеолигомеры синтезированные при соотношениях ГСО:ФС	30:1	Не рас.я	Не рас.я	рас.я	Не рас.я	рас.я	рас.я при нагр	рас.я
	50:1	Не рас.я	Не рас.я	При нагреваии сначала набух.через некоторое время рас.я	Не рас.я	Сначала набух через сушки рас.я	Не рас.я	набух рас.я через 3 часа
	70:1	Не рас.я	Не рас.я	Сначала набух через 2 дня рас.я	Не рас.я	набух рас.я через 3 дня	Не рас.я	набух рас.я через 24 часа

очень быстро растворяется в ацетоне, циклогексаноне и диметилформамиде. Модифицированный фурфуриловый олигомер полученный при мольных соотношениях ГСО:ФС=1:30 также растворителях. Начиная с модифицированного фурфурилового олигомера, полученного при соотношении ГСО:ФС =1:50 моль/моль олигомер сначала набухает, а затем через некоторое время растворяется в этих растворителях. Причем как показывают данные табл.9 время растворения после набухания модифицированных фурфуриловых олигомеров (т.е. время нахождения в набухом состоянии) увеличивается по мере повышения молярной доли фурфурилового спирта от 50 до 70 молей (табл.9). Наблюдаемое свидетельствует о том, что модифицированные фурфуриловые олигомеры после достижения определенной молекулярной массы начинают вести себя при растворении как полимеры. Структуре синтезированных олигомеров изучали снятием их ИК –спектров.

На рис.1 приведен ИК –спектр гидроксилсодержащего олигомера синтезированного при соотношении адипиновая кислота : диэтиленгликоль =1:1.1 моль/ моль, с молекулярной массой 1500. На ИК-спектре этого олигомера имеются полосы пропускания гидроксильных групп с пиками при $3531-3451\text{ см}^{-1}$, метиленовых (CH_2) групп при $2952-2874\text{ см}^{-1}$, простыхэфирных групп $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ при $1178-1127-1080\text{ см}^{-1}$, и интенсивная полоса пропускания карбонильной сложноэфирной группы при 1730 см^{-1} .



На ИК–спектре фурфурилового спирта (Рис2) имеется интенсивная полоса гидроксильных групп при 3350 см^{-1} , метиленовых групп при $2931\text{--}2874\text{ см}^{-1}$ интенсивная полоса пропускания первичных ОН групп характерных для $\text{--CH}_2\text{OH}$ групп 1010 см^{-1} , полосы пропускания при $1567\text{--}1260\text{--}885\text{ см}^{-1}$, характерные для фуранового колца; полоса пропускания при 1380 см^{-1} с 2,5 замещенного фуранового колца.

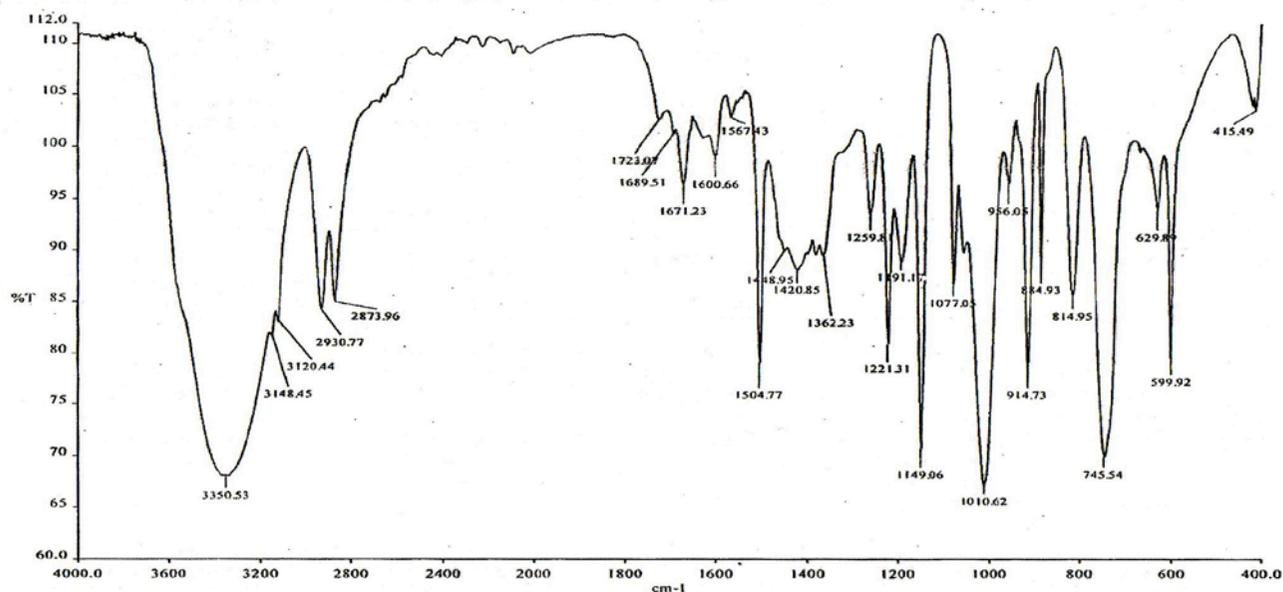


Рисунок 2 - ИК –спектр Фурфурилового спирта

На ИК–спектрах модифицированных фурфуриловых олигомеров, полученных при соотношениях ГСО:ФС =1:30; 1:50; и 1:70 моль/моль (Рис 3,4,5) происходит резкое снижение интенсивности ОН групп при 3487 см^{-1} но более интенсивным становится полоса пропускания метиленовых групп при $2949\text{-}2874\text{ см}^{-1}$, метилольных групп при 1016 см^{-1}

Во всех ИК–спектрах модифицированных фурфуроловых олигомеров четко проявляется интенсивная полоса пропускания карбонила сложно-эфирной групп при 1734 см^{-1} . Также проявляются полосы пропускания при $1148\text{-}1135\text{-}1074\text{ см}^{-1}$ характерная для простых эфирных связей и полосы пропускания при 1563 см^{-1} , 1245 см^{-1} , 885 см^{-1} характерные для фуранового кольца. Во всех ИК–спектрах модифицированных фурфуроловых олигомеров четко проявляются полосы пропускания 1382 см^{-1} и $794\text{-}792\text{ см}^{-1}$ характерные для 2,5 замещенного фуранового кольца.

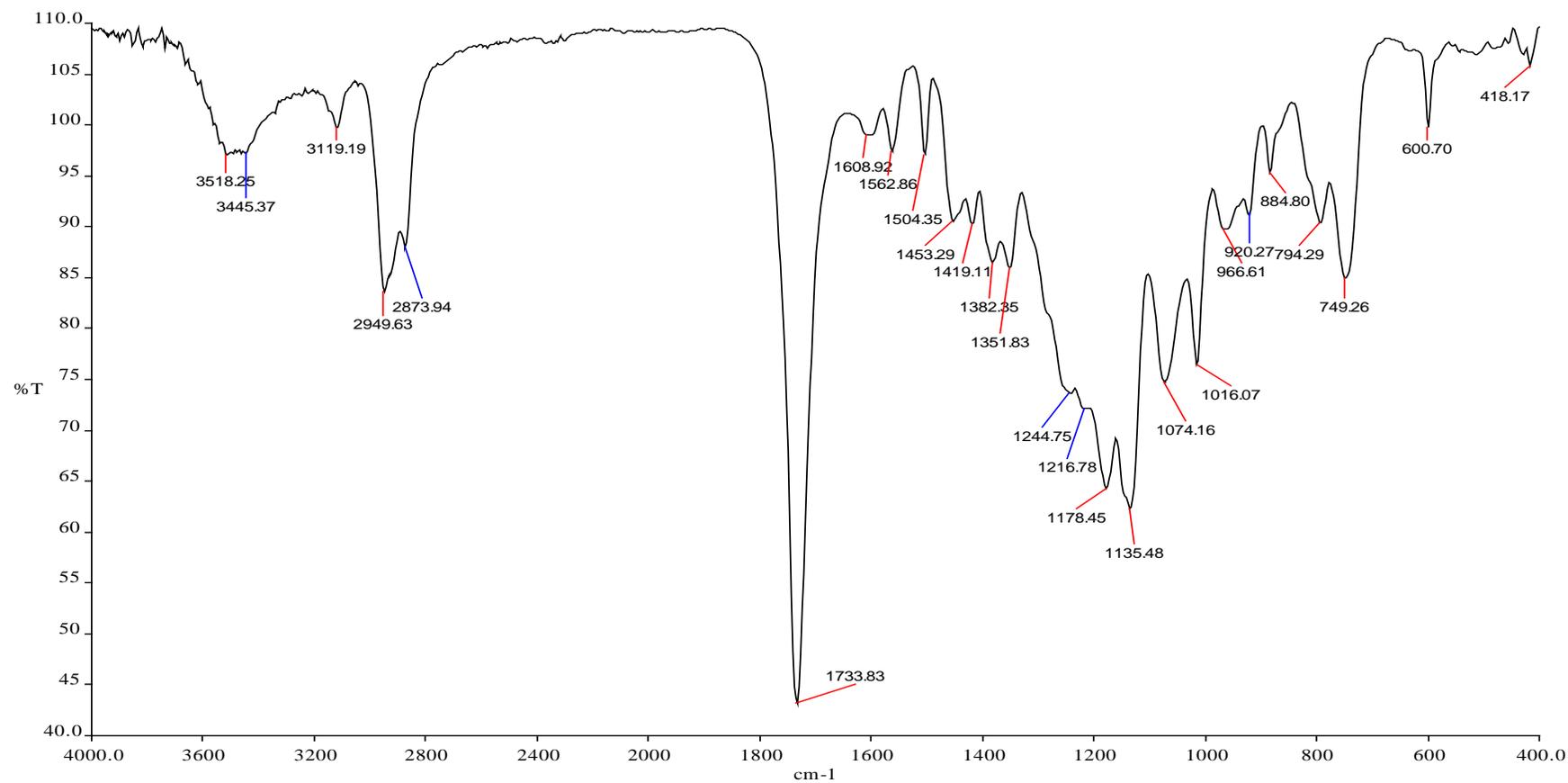


Рис. 3.. Рис. ИК – спектр высокомолекулярного фурфурилового олигомера синтезированного двухстадийным способом при соотношении ГСО:ФС=1:30.

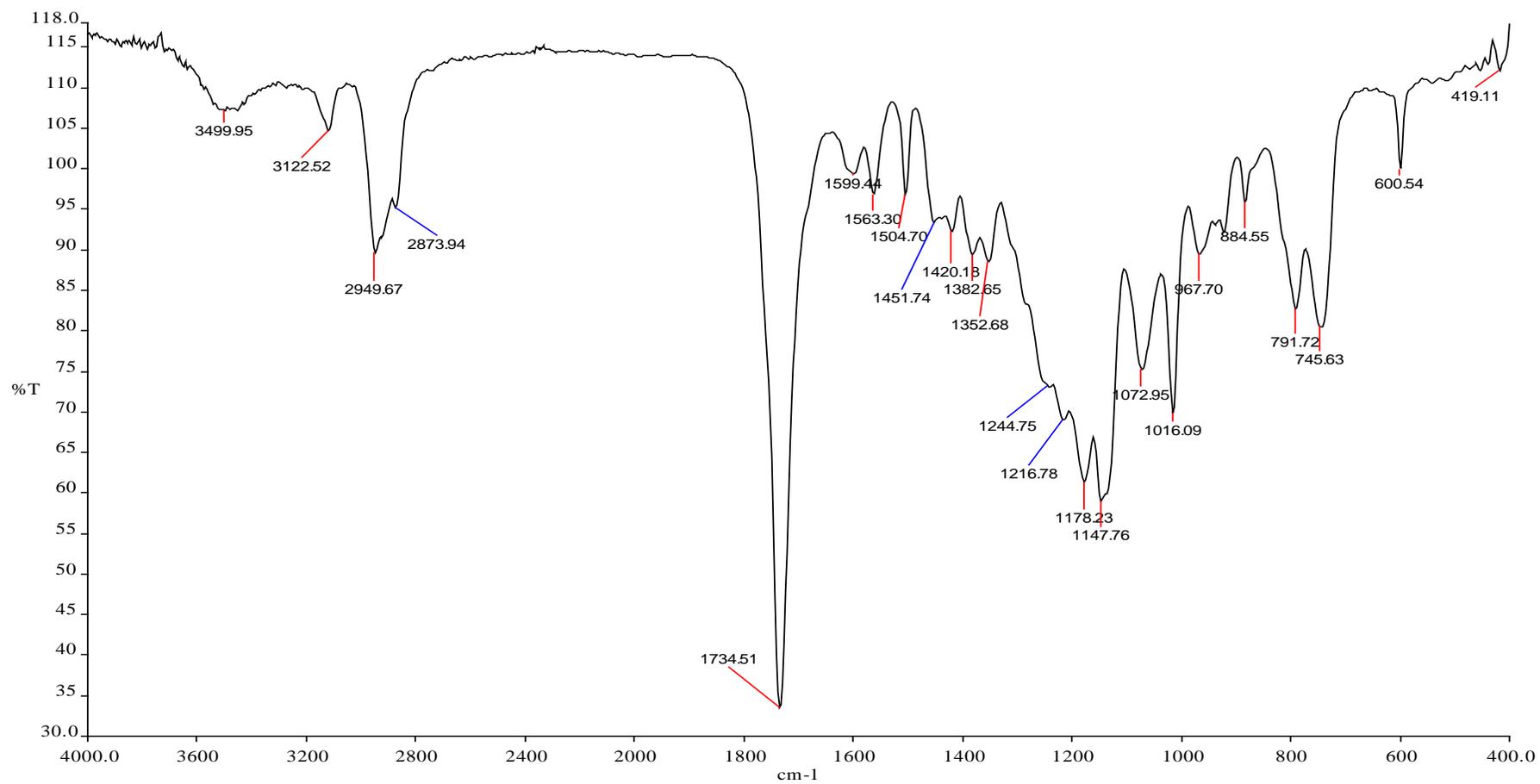


Рис. 4. Рис. ИК – спектр высокомолекулярного фурфурилового олигомера синтезированного двухстадийным способом при соотношении ГСО:ФС=1:50

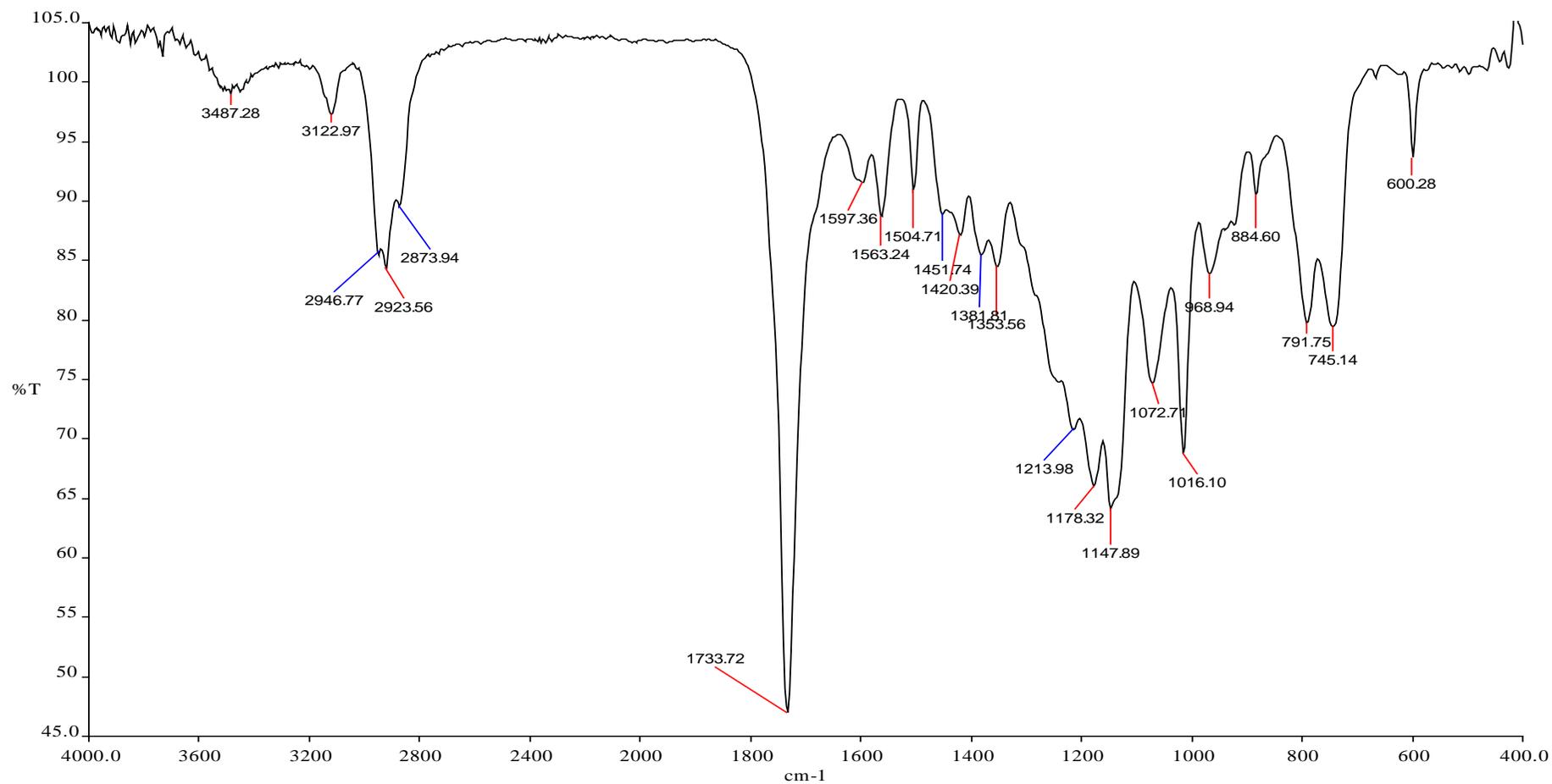


Рис. 5 Рис. ИК – спектр высокомолекулярного фурфурилового олигомера синтезированного двухстадийным способом при соотношении ГСО:ФС=1:70.

Вытеприведенное строение модифицированного фурфурилового олигомера подтверждена нами также турбидиметрическим титрованием различных олигомеров (Рис.6)

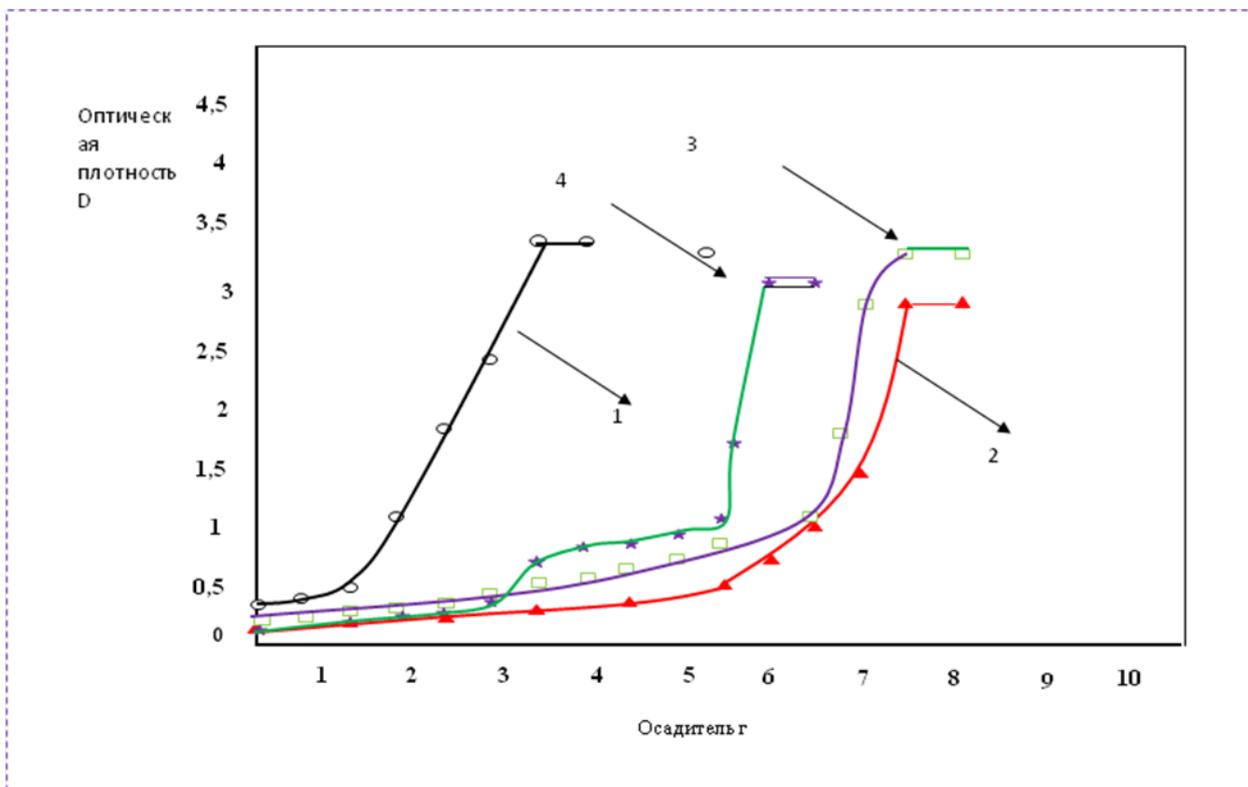


Рисунок 6 зависимость оптической плотности 5% ных растворов олигомеров от количества осадителя:

- 1 Кривая фурфуроловый олигомер. растворитель – диметилформамид; осадитель-дистиллированная вода.
2. Кривая ПЭП(полиэфирполиола): растворитель – диметилформамид; осадитель-дистиллированная вода.
3. Кривая : соолигомер фурфуролового спирта с ПЭП полученный при соотношении 30 : 1 моль/моль растворитель – диметилформамид; осадитель-дистиллированная вода.
4. Кривая механической смеси фурфуролового олигомера и ПЭП при соотношении 30 : 1 моль/моль растворитель – диметилформамид; осадитель-дистиллированная вода

Как видно из данных Рис.6 кривые турбидиметрического титрования гидроксилсодержащего олигомера (кр.2) обычного фурфурилового олигомера (кр.1) характерны для однородных соединений, т.е. оптическая плотность характеризующая мутность раствора по мере выпадения осадка олигомера при добавлении осадителя изменяется плавно и выходит на плато. Аналогично ведет себя и раствор модифицированного фурфурилового олигомера (кр.3). Это кривая имеет S образный вид, что характерно для однородных молекул, т.е. для молекул соолигомера, в котором гидроксилсодержащая часть молекулы химически связана с фурановой частью соолигомера. Достоверность данного предположения доказывается ходом кривой №4 Рис.6. Данная кривая относится к механической смеси ГСО и обычного фурфурилового олигомера взятого при их соотношении 1:30. Как показывает ход кривой этой Рис.6 (кр 4) оптическая плотность раствора по мере добавления осадителя до 2г медленно и плавно повышается, затем увеличение количества осадителя до 3г идет резкое повышение оптической плотности. Данная часть кривой характерна для одного компонента олигомерных смесей. При увеличении количества осадителя от 3 до 5г оптическая плотность системы повышается незначительно оставаясь почти на одном уровне. В этой области завершается осаждение одного из компонентов и начинается осаждение второго компонента смеси. Увеличение количества осадителя от 5 до (олигомера) 5,5г приводит к резкому прямому повышению оптической плотности до максимального значения, которая свидетельствует о резком осаждении второго компонента (олигомера) механической смеси. Сравнение кривых 3и 4 явно свидетельствует о том, что в кривой 4 мы имеем дело с механической смесью двух олигомеров, а в случае кривого 3 имеем дело с одним олигомером. Следовательно кривая 3 характерна для соолигомера, что и следовало доказать.

Наши дальнейшие исследования были направлены на выяснение термореактивности синтезированных модифицированных сополимеров фурфуроилового спирта .

Исследование скорости желатинизации синтезированных олигомеров показало, что с повышением молярной доли фурфуроилового спирта от 30 до 70 происходит постепенное ускорение процессе желатинизации. Такая же зависимость выявляется и в каждом олигомере при повышении температуры желатинизации.

Так олигомер синтезированный при соотношении ГСО:ФС=1:30 моль/моль желатинизируется при 150 – 180 – 200 - 220^{°C} соответственно за 483; 426; 352 и 311 сек.

А олигомер синтезированный при соотношении ГСО:ФС=1:50 моль/моль желатинизируется при 160-180-200-250^{°C} соответственно за 403; 280; 211 и 106 сек.

Такая же закономерность наблюдается и у олигомера, синтезированного ГСО:ФС=1:70 моль/моль. Так этот олигомер желатинизируется при 160 – 180 – 200 – 220 - 250^{°C} за 300, 240, 178, 102 и 59 сек.

3.2. Термореактивность синтезированных олигомеров подтверждают и исследования по определению выхода гель-фракции сшитых полимеров.

Так термообработка сополимера синтезированного при соотношении ГСО:ФС=1:50 моль/моль при 160^{°C} в течение 1 часа приводит к 70 % му выходу гель-фракции (Рис.7,кр1). В дальнейшем термообработка при этой температуре в течении 5 и 10 часов приводит к медленному повышению выхода гель фракции до 77%. Аналогичное происходит и при температурах 200 и 250^{°C} . Так при температуре 200 ^{°C} термообработка в течении 0,5 часа приводит к выходу гель-фракции

равную 80% (Рис.7.кр.2) а при 250^oС за 0,5 часа выход гель-фракции составляет уже 88% (Рис.7.,кр.3). При дальнейшем увеличении времени термообработки до 10 часов происходит медленное но постепенное повышение выхода гель-фракции при 200^oС до 90% (кр.2) и при 250^oС до 96% (кр.3).

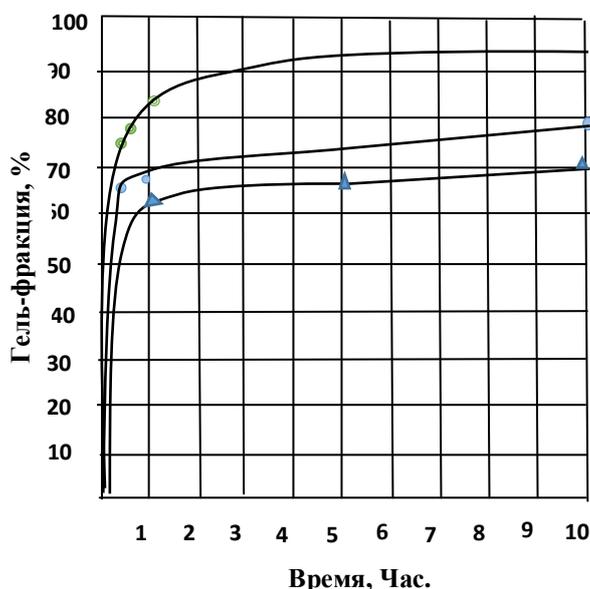


Рис. 7.Зависимость выхода гель-фракции высокомолекулярного фурфурилового олигомера синтезированного при соотношении ГСП:ФС – 1:30 моль/моль
1)160^oС 2)200^oС 3)250^oС

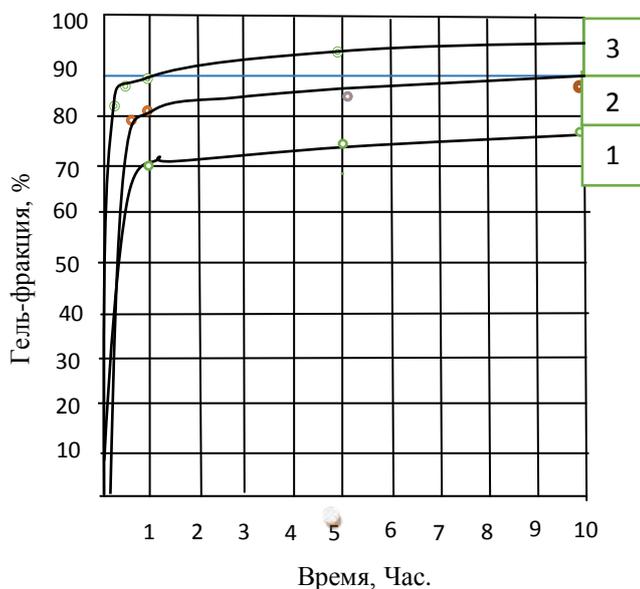


Рис 8. Зависимость выхода гель-фракции высокомолекулярного фурфурилового олигомера синтезированного при соотношении ГСП:ФС – 1:50 моль/моль
1)160^oС 2)200^oС 3)250^oС

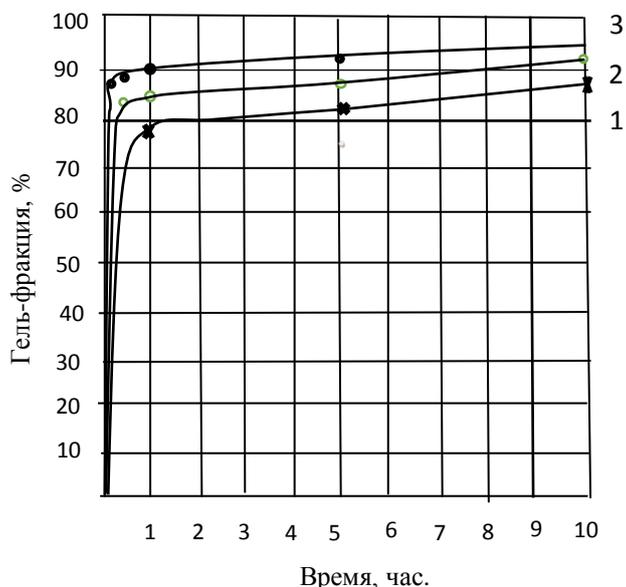


Рис 9. . Зависимость выхода гель-фракции высокомолекулярного фурфуроливого олигомера синтезированного при соотношении ГСО:ФС – 1:70 моль/моль
 1)160⁰С 2)200⁰С 3)250⁰С

Аналогично ведут и олигомеры синтезированные при соотношении ГСО:ФС=1:70 моль/моль.(Рис.8). И в этом случае интенсивное повышение выхода гель-фракции происходит в течении первых 20-60 минут, а затем медленное постепенное повышение выхода гель-фракции. В этом случае олигомер при 160 °С в течении 1 часа отверждается до 78% (кр.1) при 200 °С за 0,5 часов до 85 (кр.2) и при 250 °С 3ч 20 минут до 90 %(кр.3).

Анализ данных Рис.7 и 8 показывает, что интенсивное образование сшитых полимеров при всех исследуемых в данной работе температурах происходит в течении первых 20÷60 минут, в зависимости от соотношения ГСО:ФС взятых для синтеза. Кроме того необходимо указать и на то, что чем больше соотношение ФС взятого для синтеза, тем быстрее отверждаются олигомеры взятые на их основе.

Обобщая кратко результаты исследований можно отметить, что изучение условия синтеза модифицированных фурфуроливых олигомеров при различных молярных соотношениях ГСО:ФС . Исследованы структура синтезированных олигомеров и установлено, что синтезированные олигомеры проявляют термореактивность.

ВЫВОДЫ.

1. Выявлено, что введением катализатора-малеинового ангидрида порциями в несколько стадий и проведением процесса поликонденсации в несколько стадий возможно введение в состав модифицированного фурфурилового олигомера большое мольное количество фурфурилового спирта.

2. ИК спектроскопическим методом и метод турбидиметрического титрования установлены структура синтезированных олигомеров и показано, что синтезированные при различных молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер: фурфуроловый спирт олигомеры являются соолигомерами.

3. Показано, что все синтезированные модифицированные фурфуроловые олигомеры проявляют терморективность.

4. Выявлено, что увеличение в структуре синтезированных олигомеров мольной доли фурфуролового спирта, приводит к ускорению процесса отверждения олигомеров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. [www.Furan% 20resins/ alcohol % 20 and 20 Furan% 20 Resins20%20HS % 20 Chemical .mht](http://www.Furan%20resins/alcohol%20and%20Furan%20Resins20%20HS%20Chemical.mht). Published, 2011.
2. <https://ru.m.wikipediya.org/wiki/%D0%A4%D1%83%D1%80%D0%B0%D0%...BB%D1%8B>
3. <http://polycomposite/ru/polymerniye-materiali/furanovaya-smol.PHP>
4. <http://xumuk.ru/encyklopeddia/2/4974.html>
5. [http://dic.academic. C.ru/dic.nsf/bse/146275](http://dic.academic.C.ru/dic.nsf/bse/146275)
6. И. В. Бессонов, В. А. Нелюб, И. А. Буянов, И. С. Чуднов, А. С. Бородулин Исследование реакции конденсации фурфурола с ацетоном. ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ИНЖЕНЕР ХИМИКА No 1.1.2013.542.06.
7. Song Chengwen, Wang tonghua, Wang Xinyue, Qiu Jieshan, Caoo Yining “Preparation and gas separation peoperties of poly (furfuryl alcohol) based CICMS composite membranes” . Separ and Furil Technol 2008, 58 №3, p 412-418 .
8. Barsberg S, Thygesen I.G , Vibe Poly (furfuryl alcohol) formation in neat furfuryl alcohol cymene studied by ATR-IR-spectroscopy and density functional theory (B3LXP) prediction vihrational hands. Speciruse.2009.49 №1.p -52-63.
9. Galdus Nathanael Muja Alica , Zavaglia Raffacle Vinsent Lue. Sbirrarazuols Nicolas. New meights on thermal degralation pashways of neat poly (furfuryl alcohol) SiO₂ hybrid materials. Polym .Degradianol stab, 2009.94.No6, p-908-913.
10. Низамов Т.А “Синтез и исследование: фурфурил–алкиленовых олигомеров”, Пласт. Массы, 2011, № 3 с-40-43
11. Ф.А. Магрупов, М.Г. Алимухамедов, А.Ф. Магрупов,

- Р.И.Адиллов, З.Ф.Раджабова, Низамов Т.А, А.Б. Жураев
“Исследование механизма формирования сшитых фурфурил-формальдегидных полимеров” Пласт. Массы 2015, №7-8, с 15-18.
- 12.** Низамов Т.А., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А.
“Исследование механизма образования фурфурил алкиленовых олигомеров”.ТХТИ, ”Умидли кимёгарлар” НИЛ Химическая технология и переработка нефти и газа 2015.4041
- 13.** Gonzalez Regino, Figueroa Juan M., Gonzalez Hilda. Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride. Eur. Polym. J. N 2, 2002, v.38, p.287-297
- 14.** Андрианов Р. А., Яковлева М. Я., Орлова А. М., Шевченко В. В., Булгаков Б. И. Трудногорючие связующие и композиции на основе фурфурола. Полимерные материалы пониженной горючести, 2000, стр.47. Рус. РЖХ 2002г., 02.10-19Т.115
- 15.** Uota Masafumi, Yada Mitsunori, Kuroki Masako, Machida Masato, Kijima Tsuyoshi. Carbons from furan-polymers prepared in the presence of a double-chain amphiphile. статья в сериальном издании ISSN: 0008-6223 Carbon N 11, 2004, т.42, стр.2207-2213. Англ. GB. РЖХ 2005г., 05.07-19С.389
- 16.** Polymer network/carbon layer on monolith support and monolith catalytic reactor. Англ. РЖХ 2004г., 04.22-19Т.249П
- 17.** Прусак А. П., Таук М. В., Сенниковский С. Н., Балагуров А. В., Беляев В. Е., Холоднова Л. Ф., Шишунова Н. В., Шишкин А. Ю. Способ получения карбамидо-и/или меламиноформальдегидных смол. Рус. РЖХ 2001г., 01.07-19С.401П

- 18.** Покалякина Л. Ф., Калашникова Г. К., Рожкова В. В., Шалаева Л. Л. Совершенствование составов стержневых смесей. Упр. строением отливок и слитков, 1997, стр.102-103. Рус. РЖХ 1998г., 21Т328
- 19.** Pranger Lavrence., Nunnery Grady A., Tannenbaum Rina., Mechanism of thenanoparticle-catalyzed polymerization of furfuryl alcohol and the thermal and mechanical properties of the resulting nanocomposites.. Composites. B. 2012. . Рус. РЖХ 43. № 3 p.1 139-1146
- 20.** Bertarione Serena, Alessandriv, Bonino Francesca Damin Alessandro, Bordiga Sivia, Prestipino Camelo, Lamberti Carlo. Получение композитов ZnO-углерод и углерода с впечатанными [порами] путем катализированного $ZnCl_2$ пиролиза полимеров фурфуроилового спирта. Synthesis of ZnO carbon composites and imprinted carbon by the pyrolysis of ZnCb-catalyzed furfuryl alcohol polymery J.Photochem and Photobiol. A. 2008. 196, №2-3, p. 143-153
- 21.** Kyotani Takashi, Moriyama Hideki, Tomita Akira. High temperature treatment of polyfurfuryl alcohol/graphite oxide intercalation compound. Carbon 8, 1997, т.35, стр.1185-1203. Англ. РЖХ 2000 г., 16С314
- 22.** Eyerer Peter, Eisenreich Norbert, Inone Emilia, Elsner Peter, Eckl Wilhelm, Rivas-Rivera Pedro, Nagele Helmut, Pfitzer Jurgen. Faserverstarkter Werkstoff auf der Basis duroplastischer Polymere. Нем. РЖХ 2003г., 03.22-19Т.119П
- 23.** Batista Paulo dos Santos, De Souza Milton Ferreira Полимеризация фурфуроилового спирта [в капиллярных трубках] Furfuryl alcohol polymerisation inside capillaries Synth. Metals N 1-3, 1999, т.101, стр.635-636

- 24.** Ma Jiping, Pang Yi, Wang Min, Xu Jie, Ma Hong, Nie Xin j Mater. Chem. «Поликонденсация реакционноспособных диолов с 2,5-фурандикарбоновой кислотой для получения сложных полиэфигов на основе фурана». The copolymerization reactive of diols with 2,5-furandicarboxylic acid for furan-based copolyester J terials. 2012. 22, № 8, с. 3457-3461. Англ. 13.01-19С.526
- 25.** Alamillo Ricardo, Tucker Mark, Chia Mei, Pagan, Torres ,Dumesic James.”Селективная гидрогенизация полученного из биомассы 5-гидроксиметилфурфурола в присутствии гетерогенных катализаторов.” The selective hydrogenation of biomass- derived 5-hydroxy methylfurfural using heterogeneous catalysts 2012., № 5, с. 1413-1419. Англ. 13.01- 19Ф.28. 14
- 26.** Федотов А. А., Угрюмое С. А. Исследование свойств древесностружечных плит на основе синтетических смол с различной долей фурановой смолы Все матер Энц, справ 2012 № 12,41-45, 13.07-19Ф-293
- 27.** “Разработка технологической базы для производства синтетических связующих на основе растительного биовозобновляемого сырья” Клеи Герметики. .. 2012, № 8, с. 47-48. Рус.
- 28.** Sudhir Kumar, Datta Chandan. Mech “ Влияние предварительной обработки кокосового волокна на свойства содержащего его эпоксидного композита.” The influence of fiber treatment on the mechancahe -coir reinforced epoxy resin hybrid composite . Mech. Adv. Mater,and Struct. 2012 18, № 6, с. 431-445. Англ. . Р.Ж 13.12-19Ф.292
- 29.** Зиятдинова Г. К., Салихова И. Р., Будников Г. К. Учен.зап. Казан.гос. ун-та. Сер. Естеств. АНТИОКСИДАНТОВ КОНЬЯКА С ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ. 2013. 155, Ц 1, с. 78-86. Рус. 13.12-19Р1.645

- 30.** Ивлев А. Г., Гурусова А. А. Теоретические представления о строении полимерных материалов на основе фурановых смол. Актуальные проблемы науки в развитии инновационных технологий (Лен-2012): Сборник трудов Меж.народной научно-технической конференции, Кострома, 18-19 окт 2012. Кострома. 2012., с. 158. Рус Р.Ж 13.04-19С.637
- 31.** Dominguez J. C. Grivel J. C., Madsen B. *Thermochim.acta* Исследование кинетики неизотермического отверждения биосмолы на основе полифурфурилового спирта методом ДСК в присутствии различных количеств катализатора. Study on the non-isothermal curing kinetics of a polyfurfuryl alcohol bioresin by DSC using different amounts of catalyst. 2012. 529, с. 29-35. Англ.
- 32.** Фролов А. В.. Исследование возможности применения синтетических смол в технологии высокоплотного графита. Хим. и технол. 2010, № 5, с. 35. Рус
- 33.** Rivero Guadalupe, Vazquez Analia, Manfredi Liliana B. *J. Appl.*” Synthesis and characterization of nanocomposites based on a furan resin.” “Синтез и характеристика нанокомпозитов на основе фурановых полимеров”.. 2010.117, No 1667-1673. Англ. .1.07-19У.152
- 34.** Thygesen Lisbeth G., Englund Emil Tang, Hoffmeyer Preben. *Holzforschung* “Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity. Results for untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce”.. 2010. 64, 3, с. 315-323. Англ.
- 35.** Wu Shuchang, Wang Chunlei, Gao Yongjun, Zhang Shaochun, Ma Ding, Zhao Zongbao. *Cuihua xuebao -Chin. J. Catal.* Получение 5-гидроксиметилфурфурола из целлюлозы в ионной жидкости, катализируемое кислотой Лью-иса под действием микроволнового облучения. 2010. 31, № 9, с. 1157-1161. Кит.; рез.англ.

- 36.** Угрюмов С. А. Клеи. Герметики Метод количественной оценки содержания свободного ацетона в клееных древесных материалах на основе фурановых олигомеров. Технап. 2011, №3, с. 35-37. Рус. . 11.12-19Т.451
- 37.** Santos C., Andrade M., Vieira A. L., Martins A.f Pires J., Freire C., Carvalho A. P. Carbon. Матричное получение углеродных материалов на основе пористых гетероструктур глины. Templated synthesis of carbon mterials mediated by porous clay heterostructures. 2010. 48, № 14, с. 4049-4056. Англ. Р.Ж 11.11-19С.304
- 38.** Loi Chia Chun, Boo Huey CHern, Mohammed Abdulkarim Sabo, Ariffin Abdul Azis. Food Chem A high performance liquid chromatography method for deteravma- i- tion of furfural in crude palm oil.. 2011. f 128, No 1, с. 223-226. Англ. . Р.Ж 10-19P1.445
- 39.** Aceto Balsamico Tradizionale di Modena. Cocchi M., Durante C., Lambertini P., Manzini S., Marchetti A Sighinolfi S., Totaro S. Food Chem. Aceto Balsamico Tradizionale di Modena. Evolution of 5-(hydroxymethyl)furfural and furfural in the production chain of the aged vinegar 2011. 124, № 3, с. 822-832. Англ
- 40.** Sudhir Kumar, Sarhhel Gautam, CHoudhari Arup "Поверхностная модификация волокон коксового пальмы включающая окисление лигнина и последующее взаимодействие с фурфуролом спиртом". Surface Sci .2011.257 №8,с 3763-3769
- 41.** Карпов СЛ., Сайдахмедов С.И., Кунашев Л.Х., Капустин ВМ Антидетонационная эффективность много-компонентных кислородсодержащ . Химия и технол. топлив и масел. их композиций. 2008, № 6, с. 23-26,1|Ед., 5 табл. Библ. 2. Рус Р.Ж 12-1-19П.359

- 42.** Абдуталипова Н. М., Зайнитдинова Б. З., Турсунов Т. Т., Назирова Р. А. Всеросс Ионообменные полимеры на основе вторичных материальных ресурсов.. ж. науч. публ. 2011, Апр., с. 13-14. Рус
- 43.** Gosselink R.J.A, Dam J.E, de Jong ye, Gellersted G, Scott E.L, Sanders J.P.M “ Влияние периодатов на свойства клеев ,полученных из лигнина древесины” 2011 65.№2.155-162
- 44.** Qi Xinxua , Watanabe Massuru, Aida Taku M, Smith Richard L “Каталитическое превращение целлюлозы в 5-гидроксиэтилфурфурол с высоким выходом по двухстадийному процессу” .2011.18 №5 1327.1333
- 45.** Платонов А.Д., Михайлова Ю.С ”Оценка воздействия отработанного агента сушки на окружающую среду при сушке древесины бука и дуба”. Вести. Мое.гос. ун-та леса. Лес.вестн. 2011, № 5, с. 133-134. Рус. 12.02-19И.935
- 46.** Chen Chin-Hsing.Chen I-Kcn “Theunidirectionalglassfi berrein for ced furfur alcohol lfor pultrusion. II. Correlation of processing parameters for optimizing the process”., J. AppL Polxnu ScL 2011 19.№ 3. с. 17SS-1796. Англ 12 02-19T213
- 47.** Абдуталипова Н. М., Турсунов Т. Т., Назирова Р. А., Пулатов Х. Л. Модификация ионообменных полимеров фурановыми соединениями. Актуальные проблемы органической химии: Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, Казань, 6-8 окт., 2011. Казань: КГТУ. 2010, с. 136. Рус. 12.02-19Т.582.
- 48.** Tachibana Yuya, Yamahata Masayuld, Kasuya Ken-ichi “Synthesis and characterization of a renewable polyester containing oxabicyclic dicarboxylate derived from furfural”. “Синтез и свойства

- полиэфиров из возобновляемого сырья, содержащих оксабициклические дикарбоксилаты, полученные из фурфурола”.. Green Chem. 2013. 15, № 5, с. 1318-1325. Англ. 14.09-19Ф.37
- 49.** Казначеев С В., Худяков В. А., Лазарев А. В., Ерофеев В. Г., Кретьева В. М. Исследования эффективности применения фурфуролацетоновой смолы в качестве пластификатора в эпоксидных композитах. Изв. Юго-Зап. гос. ун-та. Сер. Тех. и технол. 2013, № 4, с. 88-92. Библ. 2. Рус.; рез.англ. 14.10-19Т.90.
- 50.** Rivero Guadalupe, Pettarin Valeria, Vazquez Nieves, Manfrèdi Liliana B. Thermochim. Curing kinetics of a furan resin and its nanocomposites. Acta. 2011. 516, № 1-2, Keiji, Os. 79-87. Англ. Hirudo 11.10-19Т.158
- 51.** Man C., Pathak. Diversity-oriented synthesis of enantiopure furfurans from carbohydrates: An expedient approach with built-in Michael acceptor, masked aldehyde and leaving group in a single sugar derivative. Ориентированный на разнообразие синтез энантиочистых фуруфуранов из углеводов: целесообразный подход с встроенным акцептором Михаэля, маскированным альдегидом и уходящей группой в одном сахарном производном.. Eur. J. Org. Chem. 2013, № 27, с. 6084-6097. Библ. 96. Англ.-3 Т 14.09-19Е.23
- 52.** Rass Nicham H| Essay em Nadine, Besson Michele Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: Influence of the base and effect of bismuth promotion.. Green Chem. 2013. 15, № 8, №. 2240-2251. Англ
- 53.** Мийченко И.П., Гусев С.А., Святецкая Ж.В., Влияние поверхностной фурановой обработки на свойства углеродных волокон и имидоуглепластиков.. Пласт, массы. 2009 № 5-6 с 7- 13

- 54.** Александров В. П., Сударева Н. А., Завьялова И. М. Полимерная композиция для кондиционирования радиоактивных отходов. Рус. РЖХ 2002г., 02.02-19Т.307П
- 55.** Олейников В. Е., Зязин Б. М., Кудинов В. К., Прозорин С. И. Тепляков С. Д. Способ получения карбомидофуранового связующего для холоднотвердеющих песчано-смоляных смесей, используемых при изготовлении литейных стержней и форм. РЖХ 1998 г., 6Т144П
- 56.** Polymer network/carbon layer on monolith support and monolith catalytic reactor. Англ. РЖХ 2004г., 04.22-19Т.249П
- 57.** Vergunst Th., Kapteijn F., Moulijn J. A. Preparation of carbon-coated monolithic supports. статья в сериальном издании ISSN: 0008-6223. Carbon N 11, 2002, т.40, стр.1891-1902 Англ. GB. РЖХ 2005г., 05.12-19С.211
- 58.** Кандырин Л. Б., Усольцев Б. Е., Кожевников В. С., Щеулова Л. К., Хомяков А. К., Кулезнев В. Н. Исследование механических свойств наполненных композиций и полимербетонов на основе смесей фурановых и эпоксидных смол. Пласт. массы 7, 2000, стр.34-37. Рус. РЖХ 2000г., 23Т273
- 59.** Андрианов Р. А., Яковлева М. Я., Орлова А. М., Шевченко В. В., Булгаков Б. И. Трудногорючие связующие и композиции на основе фурфурола. Полимерные материалы пониженной горючести, 2000, стр.47. Рус. РЖХ 2002г., 02.10-19Т.115
- 60.** Dupraz Agnes, Petrier Christian. "Procede de fabrication de nanocomposites". RJH- 2012 05.02-19Т.228П.
- 61.** Lambert Timothy T., Knifton John F. Process for polymerization of tetrahydrofuran using acidic zeolite catalysts, РЖХим - 1998, (518) # 22С518П.,;

- 62.** Hsich Bing, Przybilla Silke, Grepfels Ingeborg, Jouck Walter, Reuter Hardy, Schemschat Dagmar, Johannpoetter Oliver, Kathmann Walburga, Stals Adam. Mittel zum Blockieren von Polyisocyanaten, hiermit Polyisocyanate und Beschichtungsmittel, welchen diese blockierten Polyisocyanate enthalten. РЖХ 2000г
- 63.** Каменский И.В. “О реакциях образования и свойствах полимеров некоторых производных фурана. Автореф. докт.тех. наук. М, 1969, 39с.
- 64.** Винославский В.А. Синтез и исследование полимеров на основе продуктов взаимодействия фурановых кетонов с формальдегидом. Авт. дисс. тех. Наук, М 1971, 23с.
- 65.** Ф.А. Магруппов, М.Г. Алимухамедов, А.Ф. Магруппов, Р.И.Адилов, З.Ф.Раджабова и др. “Особенности механизма образования сшитых фурфуроловых полимеров” Пласт. Массы, 2014 №3-4, ст 11-14
- 66.** Магруппов Ф.А., Алимухамедов М.Г., Магруппов А.Ф., Р.И.Адилов, З.Ф.Раджабова, Низамов Т.А. “Исследование и механизма формирования сшитых фурфурил-формальдегидных полимеров” Пласт. Массы 2015, с 15-18.
- 67.** Маматов Ю, М, “Фурановые смолы. Производство и применение; М, ОНТИ микробиологической пром., 1974, 100с (А.С СССР №168880 МПК С 086)
- 68.** Маматов Ю, М. ТАМ же , что и [6] А.С СССР № 169779 МПК С 03G , С086G
- 69.** Пат. США № 3.5444530, МПК C08f 5/04 (Robert C, Shaffer, Playa Del Rey, Calif., assign nor to Hitco, a corporation of California, Furfury alcohol co –polymers.

- 70.** Алимухамедов М,Г , Низамов Т.А, Магруппов Ф. А “ Способ получения соолигомров фурфурилового спирта“ . А.С СССР №1 836 390, С08G 6/02 23.08.93 Б.И. №31
- 71.** Вахобова А. А, “Исследование влияния молярного соотношения полиэфирполиолов и фурфурилового спирта на терморреактивность олигомеров ” Дисс.я на соис. Акад. Степени магистра, Е, 2014 , 70с.
- 72.** Ахмедов А.Х, “Исследование условий образования и перехода в сшитое состояние фурфуриловых олигомеров” , Дисс.я на соис Акад. Степени магистра, Е, 2016 , 73с.

ПРИЛОЖЕНИЯ