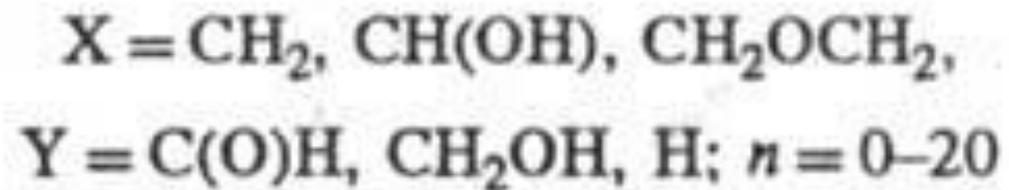
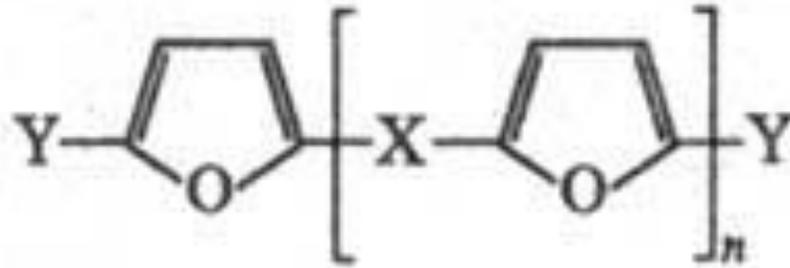


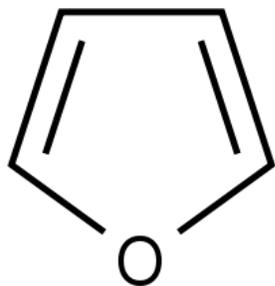
Фураноновые смолы

Фурановые смолы - терморезистивные олигомерные или полимерные продукты конденсации и ионной полимеризации фурфурола, фурфурилового спирта и их смесей друг с другом или с различными соединениями. Представляют собой твердые аморфные или жидкие темноокрашенные вещества.

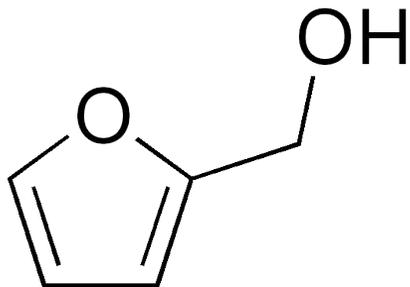


Мономеры

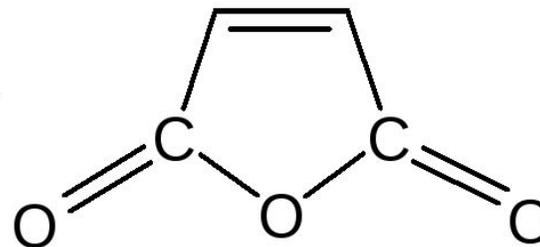
Мономеры, пригодные для синтеза фурановых смол: фуран, фурфуиловый спирт и их производные (например, 2,5 - фурандикарбоновая к-та, бис-2,5-гидроксиметилфуран). Одно из главных преимуществ фурановых смол обусловлено тем, что они производятся из растительной целлюлозы (т.е. возобновляемых ресурсов). Подходящие источники растительной клетчатки - початки кукурузы, сахарный тростник, овсяные хлопья, бумага, элюенты для очистки биомассы, хлопковая и рисовая шелуха, продукты питания, такие как сахарады и крахмал.



фуран



Фурфуиловый спирт

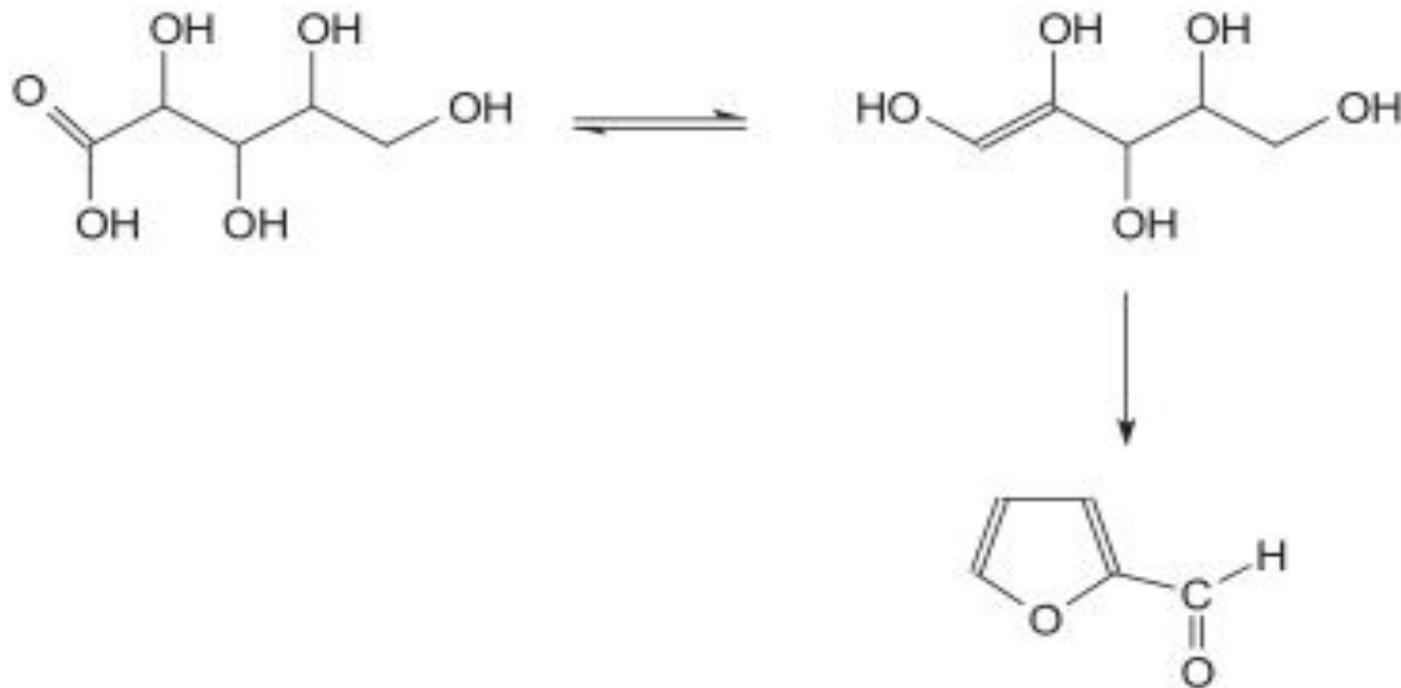


2,5 - фурандикарбоновая к-та

Фурфурол

Фурфурол - побочный продукт сахарного тростника, из которого производят смолы с отличной химической стабильностью и низким набуханием. 2-фуранформальдегид или фурфурол получают гидролизом сельскохозяйственных продуктов.

Механизм образования фурфурола проводят по следующей схеме:



Это прозрачная жидкость от светло-желтого до янтарного цвета. Его цвет постепенно углубляется до коричневого во время хранения. Фурфурол имеет вкус абрикосовой косточки. Используется главным образом в качестве смазочных и очищающих материалов, а также в фармацевтической промышленности. Фурфурол является основой для получения таких материалов как бис-гидроксиметилфуран и 2,5-дикарбоксальдегид-фуран, которые в свою очередь могут быть использованы для синтеза других фуран-содержащих продуктов.

Фурфуриловый спирт

Фурфуриловый спирт производится из фурфуурола путем восстановления водородом. Это бесцветная прозрачная жидкость становится коричневой, светло-желтой или темно-красной при воздействии воздуха.

Смешивается с водой и многими органическими растворителями, такими как спирт, эфир, ацетон и т.д., но не в углеводородах.

Получение

Многообразие и сложность реакций получения и отверждения фурановых смол обусловлены высокой реакционной способностью альдегидной (в фурфуроле) и метилольной (в фурфуриловом спирте) групп, атомов водорода в α -положении к циклич. атому O, а также наличием способных к ионной полимеризации двойных связей. Кроме того, фурановые циклы способны к конденсации, а после нарушения сопряжения - к раскрытию. Фурфурол и фурфуриловый спирт могут конденсироваться между собой, с др. альдегидами, кетонами, спиртами, а также с фенолами.

Мономеры на основе фурана могут полимеризованы по двум хорошо известным механизмам.

Первый включает последовательное или полиприсоединение, которое инициируется свободно радикальными, катионные или анионные промоторы. Полимеризация приводит к образованию макромолекул с фурановыми кольцами в боковой цепи.

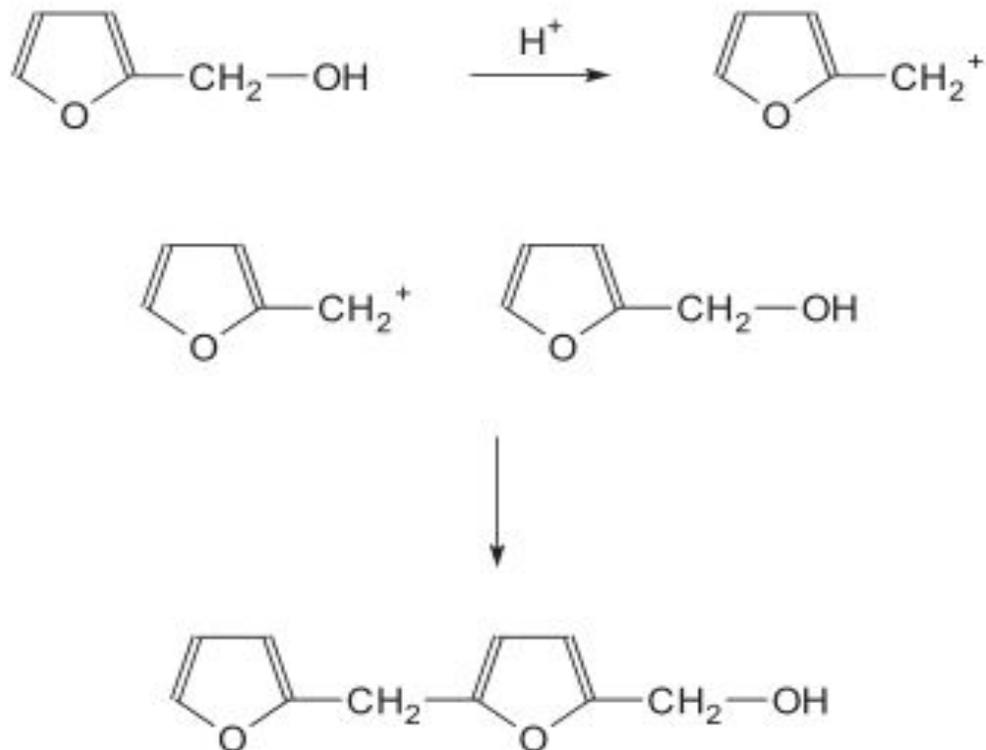
Второй способ - поликонденсация, также называемая конденсацией полимеризации. Полимеры и сополимеры, образующиеся в результате катализируемых кислотой реакций конденсации, приводят к образованию макромолекул с фурановыми кольцами в основной цепи. Как правило, фурановые смолы, образованные реакцией поликонденсации имеют более жесткие цепи и более высокие температуры стеклования. Эти реакции могут включать самоконденсацию фурановых мономеров, а также реакции конденсации мономеров с минопластизинами, органическими гидридами и альдегидами, такими как формальдегид, кетоны, мочевины, фенол и другими подходящими реагентами.

Жидкие фурановые смолы синтезируют в присутствии небольшого кол-ва сильной к-ты при повышенной температуре с последующей нейтрализацией получаемых продуктов водным р-ром аммиака или щелочи.

Синтез фурановых смол происходит в диапазоне pH= 3-5, при температуре 80-100° С. Конденсация прекращается, когда желаемое значение вязкости достигается путем нейтрализации жидкой смолы.

Твердые фурановые смолы на основе фурфурола или фурфурилового спирта получают в присутствии гексаметилентетрамина или небольшого кол-ва воды и малеинового ангидрида в качестве катализатора. Такие фурановые смолы в исходном состоянии представляют собой сложные смеси линейных и разветвленных олигомеров, фурановые циклы которых соединены в а-положениях разл. мостиковыми группами и содержат свободные функц. группы в концевых звеньях.

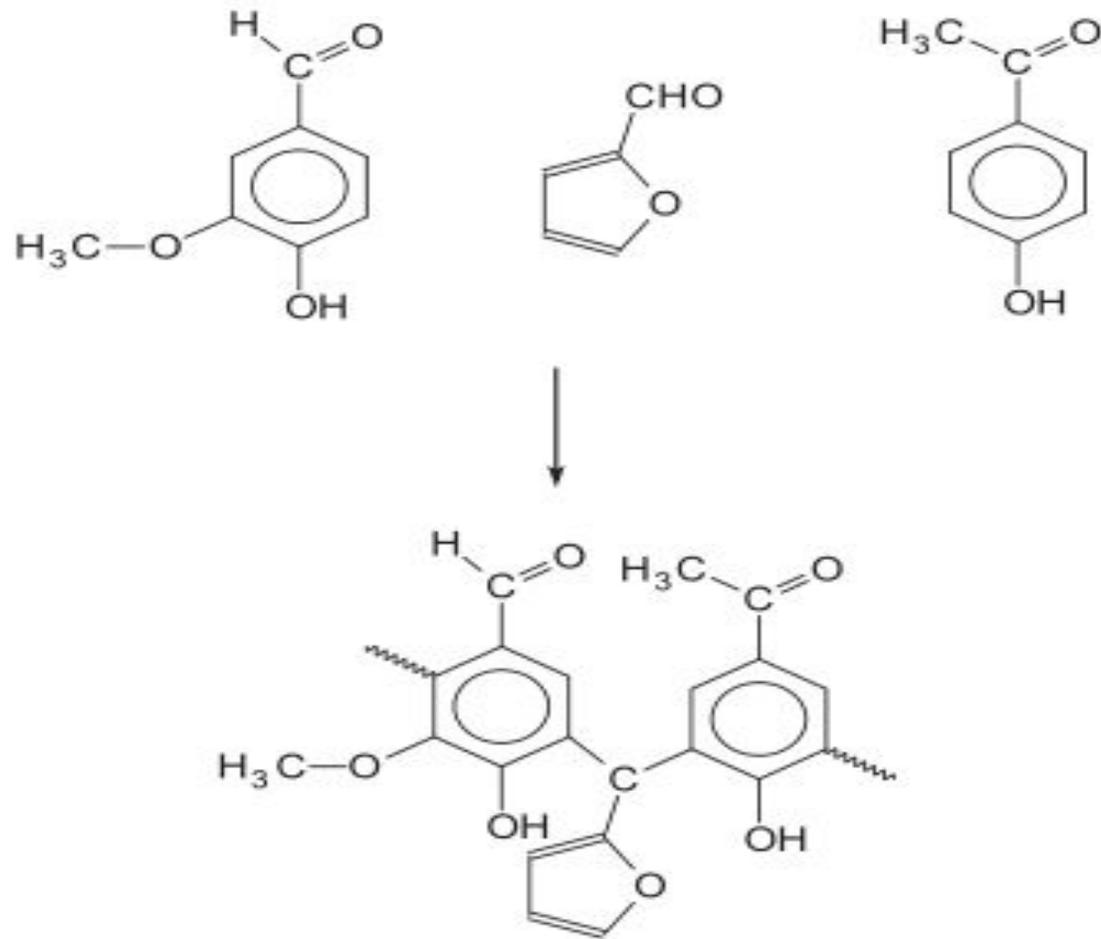
Синтез фурановых смол



При образовании олигомеров возможно возникновение мостиковых связей между циклами в результате частичной полимеризации по двойным связям. Такие смолы растворимы в спиртах, сложных эфирах, кетонах, ароматич. углеводородах. В нейтральной среде при комнатной т-ре они сохраняют хим. активность в течение года и более.

ФС также может быть конденсирован с формальдегидом до получения фуранформальдегидных смол. Содержание свободного формальдегида можно снизить путем добавления мочевины на конечной стадии синтеза.

Конденсация мономеров из возобновляемых ресурсов, 2-фурфурол, ванилин и 4-гидроксиацетофенона, при 80° С в присутствии гидроксида калия дает аморфную полимерную смолу с выходом 85%. Реакция показана на рисунке:



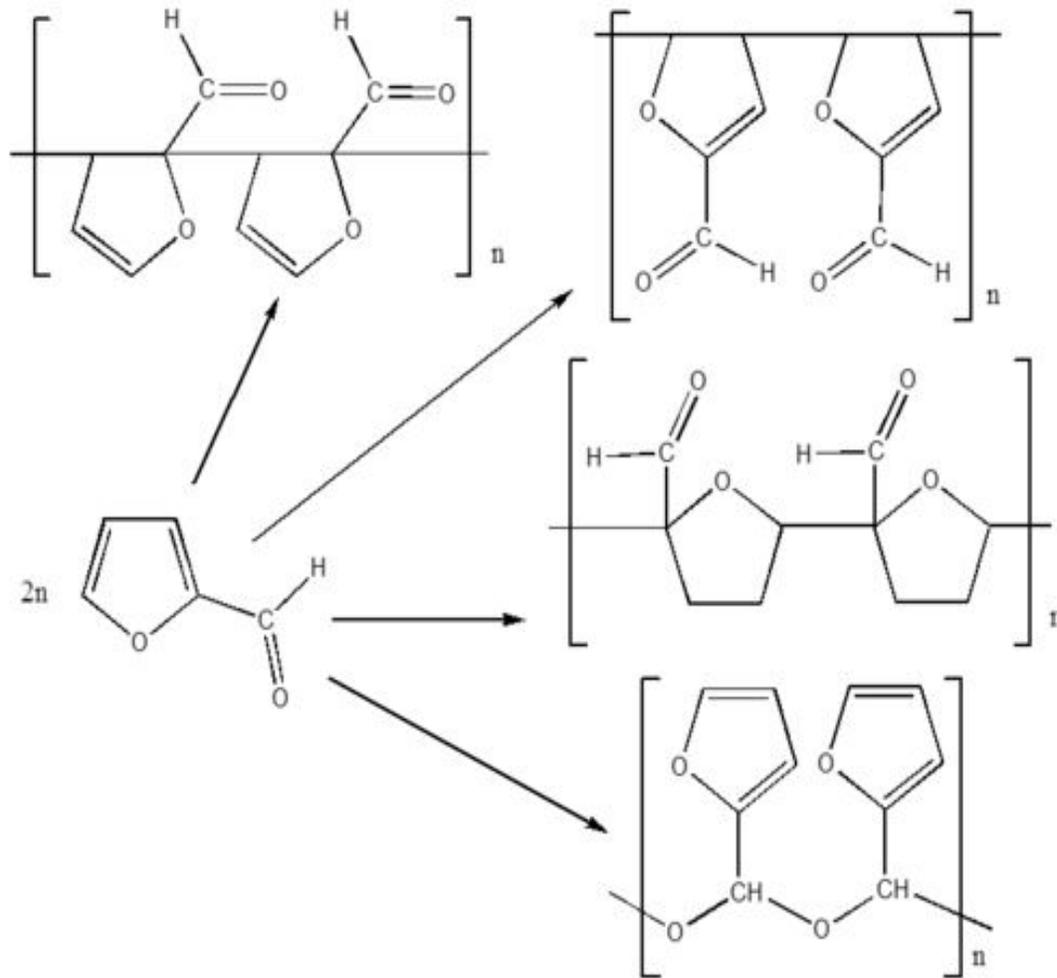
Отверждение

Химическая структура фурановых соединений такова, что процессы образования из них ВМ продуктов могут происходить различным образом.

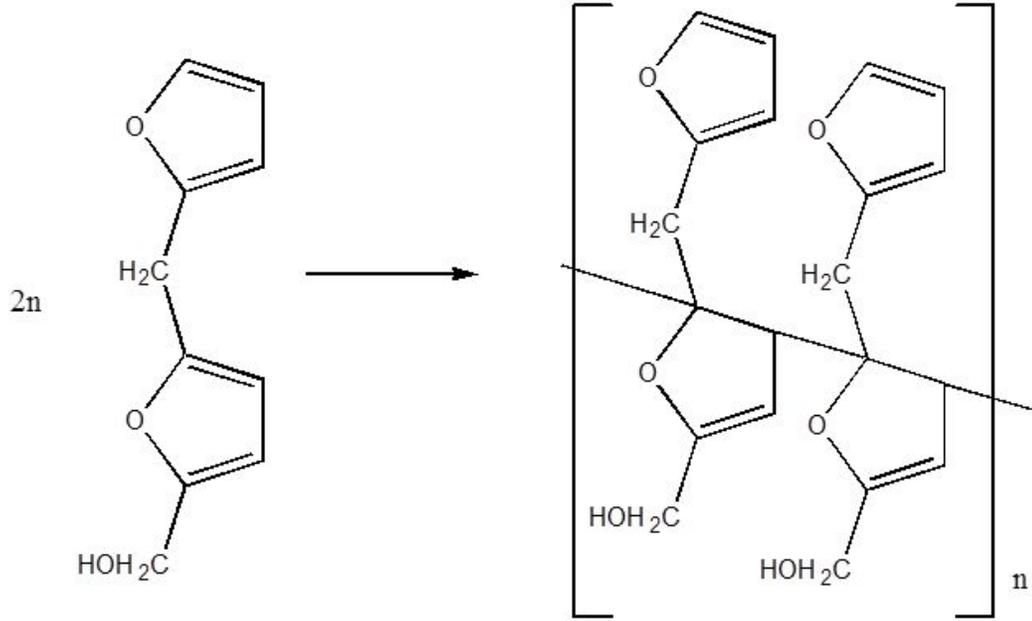
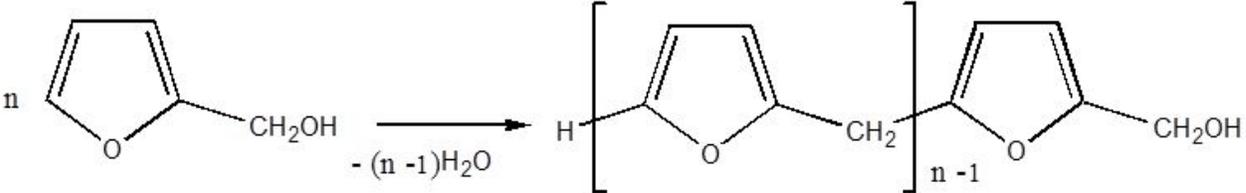
Эти реакции могут протекать за счет двойных связей цикла или двойных связей в боковой цепи, а также разнообразных функциональных групп при фурановом цикле или в боковой цепи. Наконец, они могут быть связаны с предварительным расщеплением цикла и последующим превращением образующихся при этом продуктов. Т.о. здесь возможно протекание как реакций полимеризации, так и поликонденсации.

В связи с этим подавляющее большинство фурановых полимеров являются терморезактивными смолами, способными в определенных условиях перейти в неплавкое и не растворимое состояние с образованием трехмерной структуры.

Так, в структуре самого фурфурола, кроется не менее 5 возможных механизмов уплотнения его структуры, к их числу относятся:



Выделяют холодное и горячее отверждение ФС. При введении кислотного катализатора, напр. бензол- или п-толуолсульфокилот, их хлорангидридов или аммониевых солей, фурановые смолы отверждаются при нормальной температуре благодаря поликонденсации функциональных групп (с выделением воды в качестве побочного продукта) или при ионной полимеризации по двойным связям, инициируемой термически или кислотными катализаторами. Отверждение ФС протекает по следующему механизму:



Отверждение

Широко применяют также фурановые смолы - продукты альдольной конденсации фурфурола с ацетоном в щелочной среде. Реакция сопровождается отщеплением воды и образованием фурфурилиденацетона и дифурфурилиденацетона.

Смолы этого типа способны отверждаться по механизму ионной полимеризации по ненасыщенным связям в присут. кислотных катализаторов и при повышенной температуре с образованием густосетчатых жестких и хрупких полимеров, близких по структуре и свойствам к отвержденным фурановым смолам на основе фурфурола и фурфурилового спирта.

Свойства фурановых смол

Жидкие или твёрдые вещества от тёмно-красного до чёрного цветов; плотность $1,1 \div 1,2 \text{ г/см}^3$; в неотверждённом виде растворяются в ацетоне.

В отвержденном состоянии фурановые смолы представляют собой жесткие и хрупкие, стойкие к термическим (до 300 °C), радиационным и хим. воздействиям густосетчатые полимеры темного цвета. Они имеют ограниченную водостойкость, не стойки только в сильных окислителях. При отверждении фурановые мономеры и олигомеры имеют большую усадку, что может вызвать растрескивание материала и ухудшение его адгезионной прочности, особенно при использовании их в качестве покрытий. Для уменьшения усадки (увеличение плотности происходит от 1100–1200 до 1400–1500 кг/м³), приводящей к растрескиванию материала и ухудшению адгезии, в фурановые смолы обычно вводят волокнистые и порошкообразные наполнители (асбест, стеклянное волокно, графит, песок и др.) Также очень часто фурановые мономеры и олигомеры применяют в сочетании с другими смолами.

При карбонизации фурановые полимеры дают высокий выход кокса (60-80%) с образованием неграфитизируемых углеродных материалов.

Модификация и применение ФС

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, 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, тетраэтоксисила-ном и др. полифункц. мономерами.

Твердые фурановые смолы сплавляют с новолачными феноло-формальдегидными смолами. Жидкие мономеры - фурфурол, фурфуриловый спирт, продукты их конденсации с ацетоном - вводят в феноло-формальдегидные, эпок-сидные, бисмалеинимидные смолы в качестве реакционноспособных (активных) растворителей для регулирования вязкости и скорости отверждения исходных композиций и повышения их химической и термической стойкости в отвержденном состоянии.

Показатель полидисперсности термопласта составляет 1,52.

Терполимер значительно замедляет рост разнообразных микроорганизмов, в том числе грамположительных и грамотрицательные бактерий, грибков. После пиролиза основным продуктом является 4-гидроксиацетофенона.

Применение ФС

Фурановые смолы применяются главным образом в литейной промышленности, как связующие кварцевого песка для литья форм и стержней, а также как клеи, лаки, пропиточные составы и др. Они часто используются в сочетании с другими смолами. Прежде всего они нашли применение в растворах и цементах. Улучшение их механических свойств реализуется путем армирования стекловолокном.

В строительстве наибольшее распространение получил мономер ФА, получаемый при взаимодействии фурфурола и ацетона в щелочной среде. При нормальной температуре это жидкость желтовато-коричневого цвета плотностью 1,082 г/см³ с температурой кипения 160...240°С, нерастворимая в воде, но растворимая в эфирах и ацетоне. Фурфурол-ацетоновые мономеры используют непосредственно для создания отверждающихся композиций, а также в качестве связующих при производстве полимербетона, негорючих водостойких древесно-стружечных плит, антикоррозионных замазок (мастик).

Другие фурановые смолы — связующие в производстве Стеклопластиков, асбопластиков, графитопластов, плёнкообразующие лаков для антикоррозионных покрытий и как вулканизирующие агенты для каучуков.