

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Seyferth, M. Takamisawa, Inorgan. Chem., 2, 731, 1963.
2. J. B. Atkinson, Chem. and Ind., 1969, 398.
3. Б. М. Михайлов, А. Я. Безменов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 931.
4. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1610.
5. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, С. А. Голубцов, Труды совещания по кремнийорганическим соединениям, Москва, 1967, вып. 1, стр. 19.
6. S. J. Groszow, S. F. Stafiej, Пат. США 2954361, 1961; РЖХим., 1963, 7Т41П.
7. J. L. Spreier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc., 79, 974, 1957.
8. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. М. Вдовин, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Докл. АН СССР, 128, 960, 1959.

УДК 541(64+128)

### ВЛИЯНИЕ ТИПА КАТАЛИЗАТОРА НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ФУРИЛОВОГО ПОЛИМЕРА

*В. А. Воробьев, Г. Ф. Слипченко*

Для отверждения фуриловых олигомеров применяют кислые катализаторы, причем в различных работах — разные. В одних случаях — это солянокислый анилин и контакт Петрова [1], *n*-толуолсульфокислота [2], *n*-хлорбензолсульфокислота [3], в других — *n*-фенилуретилансульфохлорид [4, 5] и окисное сернокислородное железо [5], в третьих — предпочтение отдают азотнокислой мочеvine [6]. Обоснование выбора типа катализатора ограничивается в основном технологическими требованиями [5, 7]. Концентрацию катализатора в каждом конкретном случае находят экспериментально, исходя из активности катализатора и необходимой скорости отверждения в данных условиях [3, 5, 7]. При этом отмечают, что активность сульфокислот и сульфохлоридов находится в зависимости от их молекулярного веса [5], а скорость отверждения солями, в частности *n*-толуолсульфохлоридом, обуславливается продолжительностью гидролиза соли в олигомере [8]; в общем виде скорость отверждения олигомера связывают с рН раствора катализатора.

Так как отверждение фурилового олигомера является экзотермическим процессом, в данной работе была сделана попытка определить влияние катализатора на величину теплового эффекта реакции отверждения и установить зависимость между типом катализатора, тепловым эффектом и прочностью отвержденного полимера.

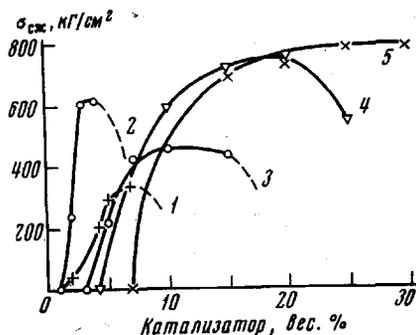
В качестве объекта исследований был взят фуриловый олигомер, полученный аутополиконденсацией фурилового спирта в присутствии малеинового ангидрида (промышленной марки ФЛ-2) [1], имеющий средний молекулярный вес по Расту 600 и содержание сухого вещества 62%. Катализаторы отверждения: *n*-хлорбензолсульфокислота (в виде 60%-ного раствора в ацетоне), контакт Петрова, *n*-толуолсульфохлорид и *n*-фенилуретилансульфохлорид, а также солянокислый анилин и азотная мочеvина.

Термографическое исследование процесса отверждения олигомера проводили с помощью потенциометра ЭПП-09. Чтобы иметь возможность измерить температуру реакции при небольшом объеме реакционной массы, отверждение проводили при 60°. Для этого смесь, состоящую из 20 г олигомера и катализатора, помещали в пробирке в сушильный шкаф. Для регистрации тепловых эффектов использовали хромель-копелевые термодпары. В олигомер вводили оптимальное количество катализатора, соответствующее максимальной прочности полимера (рис. 1). Для определения прочности готовили с соответствующим количеством катализатора образцы размерами 30 × 30 × 30 и 30 × 10 × 10 мм, которые выдерживали при нормальной температуре в течение 28 суток, а затем испытывали на сжатие и изгиб.

Как видно из представленных на рис. 2 термографических характеристик реакции отверждения фурилового олигомера, величина экзотермического эффекта отверждения олигомера в сильной степени зависит от типа

Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии фурилового полимера от типа и количества катализатора отверждения:

1 — солянокислый анилин, 2 — *n*-хлорбензолсульфокислота, 3 — контакт Петрова, 4 — *n*-фенилуретилянсульфохлорид, 5 — *n*-толуолсульфохлорид



катализатора. Наибольший экзотермический эффект наблюдался при отверждении *n*-толуолсульфохлоридом и азотнокислой мочевиной.

Тип катализатора оказывает большое влияние и на прочность образующегося полимера: предел прочности при сжатии колеблется от 340 до 777 кг/см<sup>2</sup>, а при изгибе — от 93 до 171 кг/см<sup>2</sup> (рис. 1 и таблица), причем

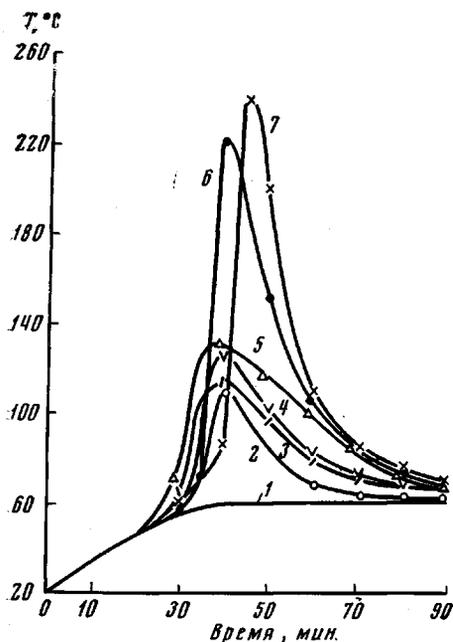


Рис. 2

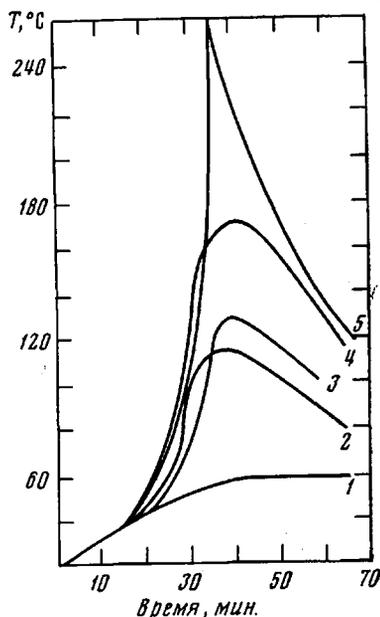


Рис. 4

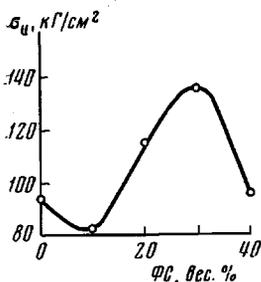


Рис. 3

Рис. 2. Термографическая характеристика отверждения фурилового олигомера в присутствии различных катализаторов:

1 — контрольный образец без катализатора, 2 — 7% солянокислого анилина, 3 — 10% контакта Петрова, 4 — 4% *n*-хлорбензолсульфокислоты, 5 — 20% *n*-фенилуретилянсульфохлорида, 6 — 30% азотнокислой мочевины, 7 — 25% *n*-толуолсульфохлорида

Рис. 3. Зависимость предела прочности при изгибе фурилового полимера от количества введенного ФС

Рис. 4. Термографическая характеристика отверждения фурилового олигомера в зависимости от количества введенного ФС:

1 — контрольный образец, 2 — 0, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30%

наиболее высокая прочность полимера наблюдается при применении в качестве катализатора *n*-толуолсульфохлорида и азотнокислой мочевины. Сопоставление данных таблицы и рис. 1 и 2 показывает, что между прочностью фурилового полимера и тепловым эффектом реакции отверждения существует прямая зависимость. Таким образом, одна из основных сторон

Зависимость прочности фурилового полимера от типа катализатора

Катализатор отверждения	Количество катализатора, вес. %	Предел прочности через 28 суток, кг/см <sup>2</sup>	
		при сжатии	при изгибе
<i>n</i> -Толуолсульфохлорид	25	777	171
Азотнокислая мочевина	30	—	123
<i>n</i> -Фенилуретилансульфохлорид	20	739	97
<i>n</i> -Хлорбензолсульфоуксусная кислота	4	623	95
Контакт Петрова	10	430	93
Солянокислый анилин	7	340	93

действия катализатора на процесс отверждения фурилового олигомера, определяющая конечную прочность полимера, заключается в изменении температуры реакции отверждения.

Роль экзотермического эффекта в процессе отверждения фурилового олигомера подтверждается также на более сложной системе олигомер — фуриловый спирт (ФС). Добавление к олигомеру 20—40% ФС вызывает упрочнение полимера (рис. 3), которое можно связать с увеличением экзотермического эффекта реакции отверждения в присутствии указанных добавок мономера (рис. 4).

Повышением теплового эффекта реакции отверждения при увеличении концентрации катализатора можно объяснить также рост прочности фурановых полимеров, который отмечен рядом исследователей [4, 6, 9] при изучении кинетики отверждения составов с различным содержанием катализатора.

### Выводы

Исследование отверждения фурилового олигомера показало, что тепловой эффект отверждения и соответственно прочность полимера в значительной мере зависят от типа катализатора.

Всесоюзный научно-исследовательский институт новых строительных материалов

Поступила в редакцию  
7 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Петров, Р. Я. Фискина, Сб. Исследования в области терморезистивных пластмасс, Госхимиздат, 1959, стр. 31.
2. Такано Кэндзо, Йокояма Редзи, Сангио кикай, 1958, № 97, 31; РЖХим., 1960, 15595И.
3. Т. Л. Фабрикант, И. Я. Клинов, Бум. пром-сть, 1962, № 2, 7.
4. Г. Ф. Слипченко, Р. Я. Фискина, Н. Л. Сироткина, В. П. Пшеницына, М. А. Мягкова, Пласт. массы, 1969, № 10, 51.
5. Ю. П. Арносон, Н. Я. Урицкая, Сб. Применение полимеров в антикоррозийной технике, Машгиз, 1962, стр. 61.
6. R. Vargéš, J. Nošek, Stavebnícky časopis, 1963, No. 7, 451.
7. Г. Ф. Слипченко, Сб. трудов ВНИИ новых строительных материалов, 1966, вып. 11—12, стр. 167.
8. Yamada Shigehiko, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 479, 1954.
9. Н. А. Моцанский, Сб. Применение полимеров в антикоррозийной технике, Машгиз, 1962, стр. 92.