

*М. Э. ЭРДМАН, Ю. И. ХОЛЬКИН*

## ИЗУЧЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОНОФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА

При изучении кинетики и механизма полимеризационных превращений различных мономерных веществ большую роль играет фракционирование и исследование промежуточных продуктов реакции. Особое значение изучение олигомерных веществ приобретает при исследовании механизма синтеза нерастворимых высокомолекулярных соединений, изучение строения которых обычными методами затруднено.

При модификации древесины полимерами фуранового типа протекают процессы отверждения введенных в пористую структуру древесины мономерных или олигомерных технических продуктов с образованием неплавких и нерастворимых полимеров сетчатой структуры.

Наиболее высокими качественными показателями отличается древесина, модифицированная полимером на основе технического фурфурольно-ацетонового мономера «ФА» [1]. При изучении природы процессов, протекающих при модификации древесины полимерами этого типа, возникла необходимость исследовать кинетику и механизм кислотно-каталитической поликонденсации монофурфурилиденацетона (МФА) — основного компонента мономера «ФА».

В настоящей работе исследована возможность фракционирования олигомерных продуктов поликонденсации МФА с применением селективной экстракции органическими растворителями и методом гель-хроматографии.

Поликонденсация МФА проводилась в запаянных стеклянных ампулах, которые термостатировались в ультратермостате при заданных условиях. Реакция прекращалась быстрым охлаждением ампул в жидком кислороде при температуре — 183°C. В качестве катализатора использовалась бензолсульфокислота в количестве 2% от веса МФА [2]. Температурный интервал исследования — 50°C—150°C, время реакции — 0—1200 мин. МФА синтезировался по обычной методике [3]. Температура плавления МФА после перекристаллизации из петролейного эфира — 39,4—39,6°C. Продукты поликонденсации МФА фракционировались методом селективной экстракции. Навеска реакционной смеси обрабатывалась в аппарате Сокслета различными растворителями в течение 120—720 мин. Нерастворившийся остаток высушивался до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу при температуре 25—28°C. Количество проэкстрагированных продуктов определялось весовым методом.

В качестве растворителей при дробной экстракции исследовались метиловый, этиловый и изобутиловый спирты; серный эфир, ацетон, хлороформ, циклогексан, бензол, петролейный эфир (40—72°C). Оптимальной оказалась последовательная экстракция петролейным эфиром, метанолом и хлороформом, которая обеспечила разделение низкомолекулярных продуктов поликонденсации МФА на три фракции.

Криоскопическим методом [4] определены молекулярные веса ком-

понентов каждой фракции. Средняя степень полимеризации компонентов фракций в расчете на элементарное звено МФА составила: для первой фракции  $n = 1$  (мономер); второй —  $n = 2-3$  и последней —  $n = 7-8$ . Следовательно, фракционирование растворимых продуктов поликонденсации МФА с помощью селективной экстракции происходит в соответствии с молекулярными весами компонентов.

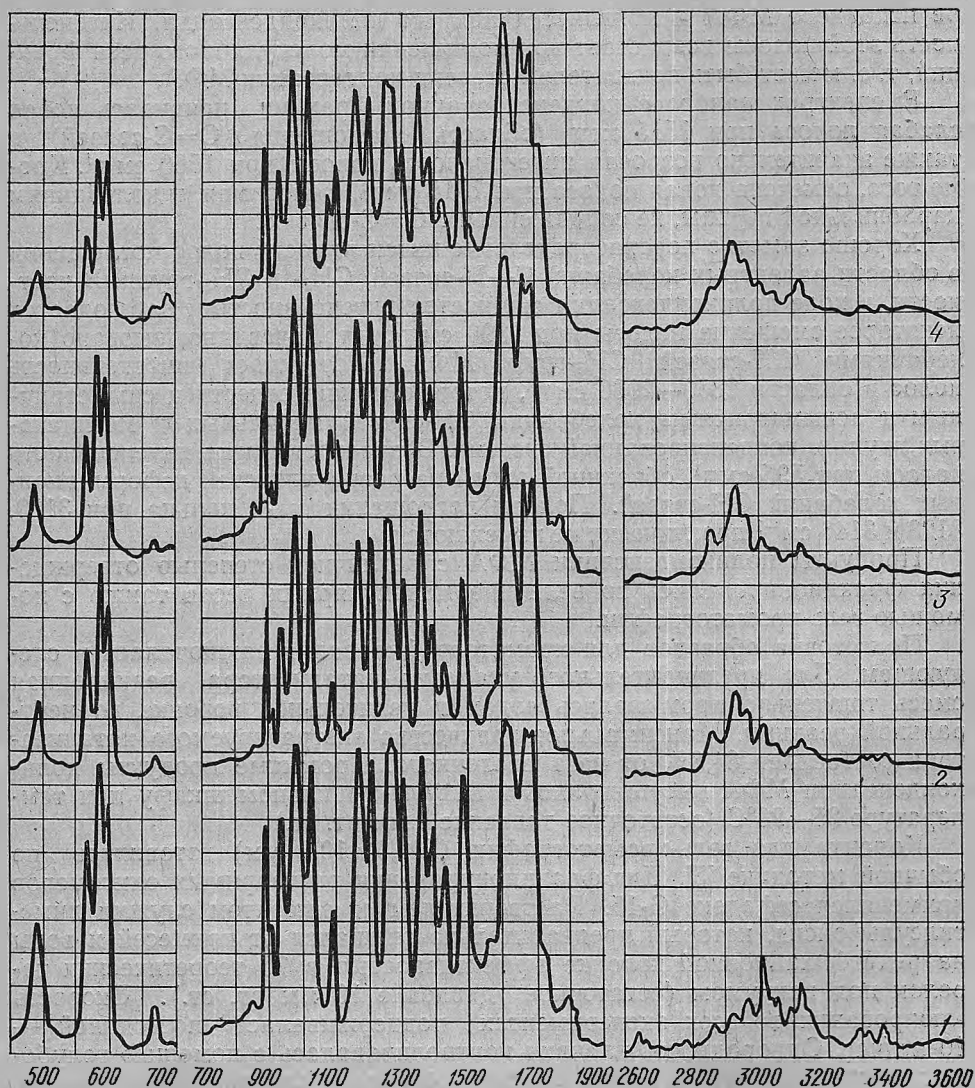


Рис. 1. ИК-спектры продуктов поликонденсации МФА, выделенных методом селективной экстракции:

1 — МФА; 2 — экстракция петролейным эфиром; 3 — метанолом; 4 — хлороформом.

Изучение выделенных фракций проводилось также методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов получены на двухлучевом универсальном спектрометре UR-20 фирмы К. Zeiss. В качестве иммерсионной среды использован четыреххлористый углерод.

Из рис. 1 видно, что спектры всех выделенных фракций в основном подобны спектру исходного МФА. Необходимо отметить, что в олигомерных продуктах сохраняются все полосы, связанные с колебаниями

фуранового кольца, — 880, 975, 1020, 1080, 1175, 1390, 1480 и 1558  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что конденсация МФА на стадии олигомеризации происходит в основном за счет алифатических звеньев и не затрагивает электронной оболочки фуранового цикла.

Основные изменения в спектрах относятся к области поглощения в интервале 700—1900  $\text{см}^{-1}$ . Полоса при 1108  $\text{см}^{-1}$  отсутствует в спектре исходного МФА и появляется при его поликонденсации. Интенсивность этой полосы возрастает при повышении молекулярного веса фракций, т. е. может быть показателем степени конденсации МФА.

В спектрах наиболее конденсированной фракции появилась новая слабая полоса при 1515  $\text{см}^{-1}$  (область поглощения  $\text{C}=\text{C}$ -связей), а также значительно возросла интенсивность полосы при 1560  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, отмечена новая полоса при 1715  $\text{см}^{-1}$ , относимая к колебаниям карбонильной группы, не сопряженной с  $\text{C}=\text{C}$ -связью.

Хорошо заметно перераспределение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$ -связей,  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп. В частности, в ходе поликонденсации снижается интенсивность и наблюдается некоторое смещение полосы при 2990  $\text{см}^{-1}$ , что, очевидно, вызвано колебаниями  $\text{CH}$ -связей  $\text{CH}_3$ -групп МФА. Возрастает интенсивность полос в области 2850—2980  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к симметричным и асимметричным колебаниям  $\text{CH}$ -связей метильных и метиленовых групп в конденсированной системе. Возрастает также интенсивность полосы при 595  $\text{см}^{-1}$ , связанной одной из разновидностей деформационных колебаний  $\text{CH}$ -связей. Полосы поглощения  $\nu_{\text{CH}}$  кольца при 3100, 3123 и 3146  $\text{см}^{-1}$  практически не изменяются.

Продукты поликонденсации МФА с различной степенью отверждения фракционировались по величине молекулярных весов также с помощью гель-хроматографии.

Подготовка образцов для хроматографирования заключалась в следующем. Для предварительного удаления катализатора реакционная смесь тщательно промывалась водой в делительной воронке до нейтральной реакции. Максимальное количество экстрагируемого катализатора составляет 84,8% от веса введенного. Промытые продукты поликонденсации МФА высушивались в вакуум-сушильном шкафу при температуре 25—28°C (остаточное давление 1 мм рт. ст.).

Колонка для гель-хроматографии (500,0 × 10,9 мм) готовилась по обычной методике [5]. Для фракционирования растворимых олигомеров применялся сефадекс G-15. Растворителем и элюэнтном служил диметилсульфоксид, который предварительно очищался от примесей и воды на ректификационной колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок под вакуумом (остаточное давление 10 мм рт. ст.). Скорость элюирования во всех экспериментах поддерживалась постоянной — 10 мл/час. Однородность набивки контролировалась с помощью голубого декстрана, который элюировался в обычных условиях эксперимента.

Для однократного фракционирования на колонке навеска продуктов поликонденсации МФА составляла 0,0022—0,0024 г. Отбор элюэнта осуществлялся с помощью автоматического коллектора типа ХККВ-1; анализ отобранных фракций производился по изменению оптической плотности ( $D$ ) элюэнта на спектрофотометре СФ-4А в УФ-области при рабочей длине волны 275 мкм. При обработке результатов рассчитывались значения удельного поглощения по формуле

$$E = \frac{D}{C \cdot l},$$

где  $E$  — удельное поглощение, л·г<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;  
 $D$  — оптическая плотность раствора;  
 $l$  — длина кювета, см;  
 $C$  — концентрация вещества, г/л.

Полученные значения  $E$  близки по абсолютным величинам, поэтому при расчетах пользовались одной средней величиной  $E$ .

По данным анализа отобранных проб элюэнта строились выходные кривые хроматографического анализа, выражающие зависимость  $D=f(V_e)$ .

Выход элюированных фракций ( $C_1$ , г или %) рассчитывался по формуле

$$C_1 = \frac{D_{\text{ср}} \cdot B \cdot P}{E \cdot l},$$

где  $D_{\text{ср}}$  — среднее значение оптической плотности;  
 $B$  — объем элюэнта каждой фракции, мл;  
 $P$  — степень разбавления элюата.

Полученные кривые элюирования олигомерных продуктов имеют два хорошо разрешенных пика. Компоненты этих фракций отличаются по значениям коэффициентов распределения, которые зависят от величины макромолекул (рис. 2). Коэффициенты распределения рассчитывались по формуле [5]

$$k = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0},$$

где  $V_e$  — элюэнтный объем данной фракции, мл;  
 $V_t$  — полный объем слоя геля, мл;  
 $V_0$  — свободный объем геля, мл.

При разделении продуктов на сефадексе фракции с более крупными молекулами элюируются в первую очередь.

Коэффициенты распределения фракций составили: фракции  $B$  с более высоким молекулярным весом  $k=0,17$ , низкомолекулярной фракции  $A$   $k=0,45$ .

Выход элюируемых фракций в процентах от веса реакционной смеси определялся по отношению площади пика данной фракции на выходной кривой к общей площади пиков.

Выход фракций при гель-хроматографии продуктов неполной поликонденсации МФА практически соответствует выходу фракций олигомерных продуктов, разделенных при селективной экстракции органическими растворителями.

Таблица 1

Фракционный состав продуктов неполной поликонденсации МФА, %

Температура реакции, °С	Время поликонденсации, час.	Гель-хроматография			Селективная экстракция фракций, экстрагируемых		
		фракция А	фракция Б	потери	петролиневым эфиром и метанолом	хлороформом	потери
50,0	1,0	81,34	17,98	0,68	75,31	20,29	4,40
50,0	5,0	59,25	40,06	0,69	61,10	33,50	5,40

В табл. 1 для сравнения приведены данные хроматографического и экстракционного фракционирования.

С помощью разработанных методов фракционирования изучена кинетика образования олигомерных продуктов при поликонденсации МФА в температурном интервале от 50,0 до 150,0°C. Методика поликонденсации приведена выше.

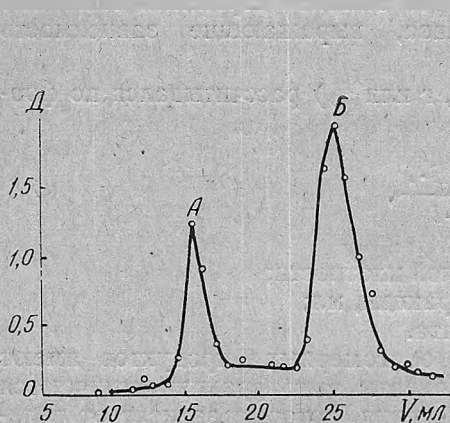


Рис. 2. Выходная кривая элюэнтного гель-хроматографического фракционирования продуктов поликонденсации МФА. Температура поликонденсации — 50,0°C, время — 1,0 час. А — олигомер, Б — низкомолекулярная фракция.

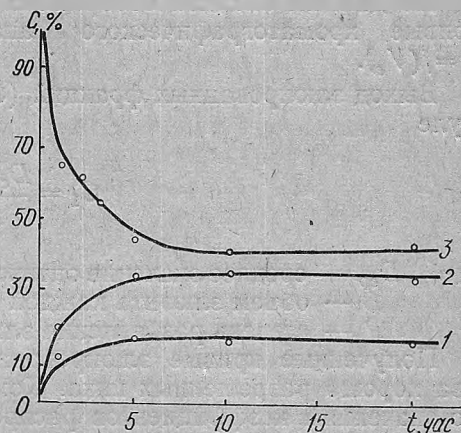


Рис. 3. Кинетика поликонденсации МФА при 50,0°C: 1, 2 — олигомер; 3 — исходный мономер.

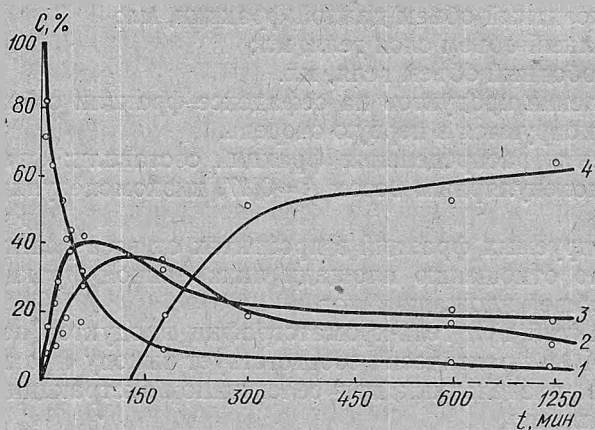


Рис. 4. Кинетика поликонденсации МФА при 75,0°C:

1 — мономер; 2, 3 — олигомер; 4 — нерастворимый полимерный продукт.

При температуре 50°C и продолжительности реакции до 20,0 час. поликонденсация МФА протекает с образованием только олигомерных продуктов. На рис. 3 приведены кинетические кривые поликонденсации МФА при 50,0°C. Максимальное количество вступившего в реакцию МФА в этих условиях составляет 57,5%.

При температуре реакции 75°C и времени более 2 час наблюдается образование растворимых олигомеров и нерастворимого сшитого по-



лимерного продукта. При сравнении кинетических кривых (рис. 4) видно, что нерастворимый полимерный продукт образуется преимущественно за счет уплотнения олигомера со степенью полимеризации 7—8. Количество непрореагировавшего МФА при 75°C составляет к концу процесса ≈ 5%.

Изменение относительного содержания олигомерных фракций при увеличении времени поликонденсации видно из рис. 5.

Нерастворимый остаток полимерных веществ представляет собой набухшую рыхлую массу. Способность к набуханию свидетельствует о наличии редкой поперечной сшивки в полимере.

При 100,0°C реакция поликонденсации МФА протекает в основном до образования нерастворимого полимерного продукта (табл. 2).

Дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию только нерастворимого полимерного продукта.

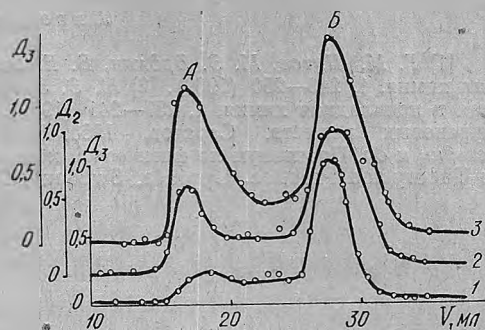


Рис. 5. Выходные кривые элюэнтного гель-хроматографического фракционирования продуктов поликонденсации МФА. Температура поликонденсации 75,0°C, время: 1 — 20,0 час; 2 — 5,0 час; 3 — 1,0 час; А — олигомер, Б — низкомолекулярная фракция.

Таблица 2

Показатели реакции поликонденсации МФА при 100°C, %

Продолжительность реакции, мин	Исходный мономер	Количество олигомерных продуктов со степенью конденсации		Нерастворимый полимер	Потери
		2—3	7—8		
60	9,70	7,33	9,70	71,05	2,50
180	8,15	7,70	7,00	72,00	3,15
300	—	9,70	6,90	82,18	1,22
600	—	3,10	6,60	86,95	3,35
1200	—	0,77	1,06	95,93	4,07

### Выводы

1. Показана возможность фракционирования растворимых продуктов поликонденсации МФА методом селективной экстракции органическими растворителями — петролейным эфиром, метанолом, хлороформом. Растворимость продуктов поликонденсации МФА зависит от молекулярного веса компонентов.

2. Разработан метод разделения растворимых продуктов поликонденсации МФА с помощью гель-хроматографии.

3. Показано, что растворимые продукты поликонденсации МФА являются олигомерными соединениями со степенью полимеризации до 8.

4. Разработанные методы применены для исследования процесса поликонденсации МФА под действием кислотного катализатора в температурном интервале 50—150°C.

*Литература*

- [1] Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман, В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин. Общая и прикладная химия, 1, 243—250 (1969). [2] М. Э. Эрдман, Ю. И. Холькин, А. И. Соломаха. Общая и прикладная химия, 1, 237—241 (1969). [3] А. А. Пономарев. Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов, 1960, 55. [4] О. А. Бурмистрова, И. Х. Карпегьянц и др. Практикум по физической химии. М., 1963, 243. [5] Sephadex. Gel Filtration in Theory and Practice. Uppsala, Sweden, 1966).