

УДК 541.64:547.721

**ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ОЛИГОМЕРА
ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА НА ПРОЦЕСС
СТРУКТУРИРОВАНИЯ**

*Макина Л. Б., Коршак В. В., Соловьева Л. К.,
Грибова И. А., Краснов А. П., Петровский П. В.,
Комарова Л. И., Кабанова Е. Л.*

Методами ИК-, ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -спектроскопии, тонкослойной хроматографии и элементного анализа исследован фракционный состав олигомера дифурфурилиденацетона, синтезированного в присутствии *o*-фосфорной кислоты. Установлено, что введение ионных катализаторов на стадии олигомеризации дифурфурилиденацетона ускоряет процесс превращения фуранового кольца и двойных связей по реакции Дильса - Альдера, приводя к увеличению содержания в олигомере реакционно-способных продуктов, способных при структурировании образовывать густосетчатые шитые структуры.

Ранее было показано, что структура и свойства олигомеров дифурфурилиденацетона (ДФА) зависят от условий термической олигомеризации [1]. Известно, что ряд ионных катализаторов ускоряет этот процесс [2-4]. В связи с этим интересно исследовать свойства олигомера ДФА, полученного в присутствии ионного катализатора и установить влияние фракционного состава на процесс структурирования.

ДФА дважды перекристаллизованный из петролейного эфира, представляет собой желтый кристаллический порошок с т. пл. 55° [5].

Олигомеризацию ДФА проводили в термхордой колбе, снабженной термометром, обратным холодильником и ловушкой Дина - Старка. Повысив температуру до 60° после полного расплавления ДФА при перемешивании порциями вводили в течение 10-15 мин *o*-фосфорную кислоту (1 вес. ч.). Затем температуру повышали до 160° и вели процесс в течение 2 ч до образования олигомера с температурой каплепадения по Уббелоде $\geq 100^\circ$.

Фракционирование олигомера ДФА проводили методом тонкослойной хроматографии на пластине с окисью алюминия (нейтральная). В качестве растворителя использовали смесь бензол - серный эфир - этиловый спирт - уксусная кислота в соотношении 50 : 40 : 2 : 0,2. Фракции были отделены от носителя экстракцией ацетоном и последующим фильтрованием на фильтре Шотта № 40.

ИК спектры снимали на приборе «Perkin-Elmer» (таблетки, содержащие 0,25 г КВг и 0,001 г исследуемого вещества).

ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -спектры образцов, представляющих собой концентрированные растворы выделенных фракций в ДМСО, получены на спектрометре «Bruker НХ-90» (22,635 МГц).

Термомеханические измерения проводили на плоскостном пластометре ПП-1, работающем по принципу сжатия образца между параллельными плоскостями под действием постоянной нагрузки в условиях линейного роста температуры. Образец представлял собой таблетку диаметром 5,5 и высотой 1 мм. Скорость подъема температуры 10 град/мин. Испытания проводили при удельной нагрузке 1 МПа.

В результате фракционирования олигомера ДФА (табл. 1) было выделено три фракции. Первая (40%)¹ представляет собой коричневый порошок, растворимый в ацетоне, т. размягч. $100-110^\circ$, вторая (36%)¹ - порошок с т. пл. $119-121^\circ$; третья (24%)¹ - вазелиноподобную массу коричневого цвета.

¹ К общему выделенному количеству.

Результаты фракционирования свидетельствуют о высоком содержании порошкообразных фракций (76%) в олигомере ДФА, синтезированном в присутствии *o*-фосфорной кислоты при температуре 160° в течение 2 ч. В ранее проведенной работе [1] было показано, что олигомеризация ДФА без катализатора при 180° происходит за 5 ч и доля порошкообразных фракций в таком олигомере составляет лишь 25%, а основная масса представляет собой вазелиноподный продукт.

Таким образом, введение *o*-фосфорной кислоты в качестве катализатора ускоряет олигомеризацию ДФА и способствует образованию олигомера с высоким содержанием порошкообразных фракций.

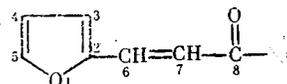
Таблица 1

Свойства фракций олигомера ДФА

Фракция, №	Доля фракции, %	T° пл	Элементный состав		Содержание реакционных групп на единицу навески образца (по данным ИК-спектров), %		
			С	Н	М	—СН=СН—	Фурано- вые циклы
ДФА	—	55	72,90	4,66	214	100,0	100,0
1	40,0	100 — 110 *	76,43	4,44	400	27,3	40,0
2	36,0	119 — 121	77,63	4,32	430	21,5	27,8
3	24,0	—	70,89	4,96	380	66,0	84,0

* Температура размягчения.

Результаты ЯМР ¹³С—{¹H}-исследований выделенных фракций показали, что их спектры идентичны спектрам соответствующих фракций, полученных ранее при термической олигомеризации ДФА [1]. Наряду с сигналами, характерными для углеродных атомов мономера ДФА



187,01 (C₃), 151,07 (C₂), 145,69 (C₅), 128,85 (C₆), 122,61 (C₇), 116,16 (C₄) и 112,74 м.д (C₈) имеются сигналы при δ=154,2, 141,2, 110,08 и 106,34 м.д, относящиеся к фурановому циклу, находящемуся у прореагировавшей двойной связи. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов фракций и мономера ДФА позволило установить, что в порошкообразных фракциях общее количество неизменившихся функциональных групп (фурановых циклов и двойных связей алифатической части) составляет 40—45%, а в вазелиноподной ~72%. Кроме того, во всех фракциях имеется сигнал при δ=67,08 м.д., относящийся к углероду, непосредственно связанному с гидроксильной группой. Судя по интегральным интенсивностям, больше всего таких фрагментов содержится в вазелиноподной фракции.

Количественная оценка двойных связей и фурановых колец (табл. 1) проведена методом ИК-спектроскопии путем сравнения интенсивностей полос поглощения 760 (фурановый цикл) и 980 см⁻¹ (—СН=СН—) фракций по отношению к ДФА.

Результаты исследования показали, что в первой фракции содержится 27,3% двойных связей и 40% фурановых ядер, во второй — 21,5% двойных связей, 27,8% фурановых ядер; в третьей — 66% двойных связей и 84% фурановых ядер по отношению к их количеству в ДФА. Следует отметить, что в порошкообразных фракциях наблюдается значительная

степень превращения как двойных связей, так и фурановых ядер. Вазелиноподобная фракция характеризуется сравнительно малой степенью превращения, причем наибольшие изменения претерпели двойные связи (их содержание уменьшилось на 34% по отношению к ДФА), а количество фурановых ядер уменьшилось лишь на 16%.

Данные ИК-, ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -исследований, элементного анализа и величины молекулярных масс (табл. 1) позволяют предположить, что порошкообразные фракции олигомера ДФА, синтезированного в присутствии *o*-фосфорной кислоты, содержат в своем составе преимущественно продукты превращения фуранового кольца и двойных связей по реакции

Таблица 2

Свойства фракций до и после термообработки при 200° до содержания геля 95%

Параметр	Значения параметра для термообработанных фракций *		
	1	2	3
Время термообработки	-/30 мин	-/50 мин	-/20 ч
Количество летучих, выделившихся в процессе термообработки, %	-/1,7	-/1,5	-/3,1
Элементный состав, %			
С	76,43/72,30	77,63/75,0	70,89/60,0
Н	4,44/4,30	4,32/4,31	4,96/5,00
Содержание групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ по отношению к ДФА (по данным ИК-спектров), %	27,3/15,7	21,5/9,6	66,0/7,2
Степень превращения групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ при термообработке, %	-/42,5	-/55,3	-/89,0
Содержание фурановых колец по отношению к ДФА (по данным ИК-спектров), %	40,0/31,0	27,8/17,9	84,0/26,0
Степень превращения фурановых колец при термообработке, %	-/22,5	-/36,0	-/60,0

* В числителе — до, в знаменателе — после термообработки.

Дильса — Альдера. Вазелиноподобная фракция, по данным ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -исследований, характеризуется наибольшим содержанием углерода, непосредственно связанного с гидроксильной группой, и, вероятно, содержит в своем составе преимущественно продукты полимеризации. С целью изучения дальнейших превращений и определения вклада отдельных фракций в образование пространственного полимера ДФА последние были подвергнуты термической обработке при $\sim 200^\circ$ до достижения содержания гель-фракции 95%.

Процесс структурирования оценивали по выделению летучих, а также по гель-золь- и элементному анализу и по ИК-спектроскопии (табл. 2).

Как видно из рис. 1 и табл. 2, в процессе термообработки при 200° наблюдается значительное различие в скорости гелеобразования между порошкообразными и вазелиноподобной фракциями. Для первой и второй порошкообразных фракций время термообработки составляет 30 и 50 мин соответственно. Вазелиноподобная фракция, хотя и характеризуется значительным количеством реакционноспособных групп (двойных связей и

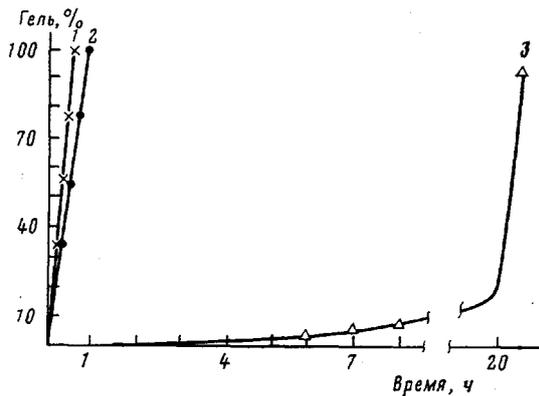


Рис. 1. Изменение содержания геля в процессе термообработки фракций 1 – 3 при 200°

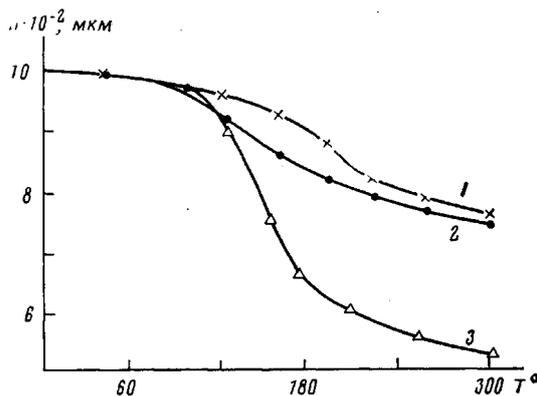


Рис. 2. Термомеханические кривые фракций 1 – 3, термообработанных при 200°

фурановых колец), отверждается в течение 20 ч. Определение содержания летучих при термообработке показало, что из порошкообразных фракций выделяется незначительное количество летучих (1,7 и 1,5% для первой и второй фракций соответственно). В процессе термообработки третьей вазелиноподобной фракции выделяется до 3,1% летучих. Элементный состав первой и второй фракций после термообработки практически не меняется; наибольшее изменение элементного состава наблюдается для третьей фракции.

Исследования изменения функциональных групп в процессе термообработки методом ИК-спектроскопии показали, что отверждение фракций происходит как за счет двойных связей, так и за счет фуранового кольца. Хотелось бы отметить более высокую степень превращения линейных двойных связей в отвержденных образцах по сравнению с фурановыми ядрами.

Фракция, №	1	2	3
Степень превращения, %			
Линейных двойных связей	42,5	55,3	89,0
фурановых циклов	22,5	36,0	69,0

Очевидно, структурирование — сложный процесс, состоящий из параллельно протекающих реакций: полимеризации по двойным связям алифатической цепи и перегруппировок типа Дильса — Альдера.

Термообработанные при 200° до 95%-ного содержания геля фракции были испытаны на пластометре ПП-1 (рис. 2). Результаты термомехани-

ческих испытаний свидетельствуют о том, что порошкообразные фракции (содержащие наибольшее количество продуктов превращения фуранового кольца и двойных связей по реакции Дильса — Альдера) образуют густо-сетчатую структуру. Вазелиноподобная фракция при той же степени структурирования образует структуру, термопластичную при повышенных температурах.

Таким образом, введение ионных катализаторов на стадии олигомеризации ДФА ускоряет процесс превращения фуранового кольца и двойных связей по реакции Дильса — Альдера, приводя к увеличению содержания в олигомере реакционноспособных порошкообразных продуктов, способных при структурировании образовывать густосетчатые спитые структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Соловьева Л. К., Грибова И. А., Макина Л. Б., Краснов А. П., Петровский П. В., Комарова Л. И., Кулаков В. В., Кабанова Е. Л. Исследование процесса термической олигомеризации дифурфурилиденацетона. — Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2491.
2. Rodriguez V. Y., Gandini A. Caracterizacion de la estructura y oxidacion del polimero de la difurfurilidenaacetona. — Rev. CENIC Cienc fis, 1975, v. 66, № 1, p. 155.
3. Попова Г. И., Сурова М. С. Изучение реакции олигомеризации дифурфурилиденацетона в присутствии различных катализаторов. — В кн.: III Всесоюзная научная конференция по химии и технологии фурановых соединений. Рига, «Зинатне», 1978, с. 17.
4. Орбаченко Е. В., Прянишников Н. Ю. Фурановые смолы. Киев: Гостехиздат, 1963, с. 64.
5. Каменский И. В., Унгуриан Н. В. Полимеры на основе продуктов конденсации фурфурола с ацетоном. — Пласт. массы, 1960, № 8, с. 17.

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
19.1.1981

INFLUENCE OF FRACTIONS COMPOSITION OF DIFURFURYLIDENEACETONE OLIGOMER ON THE STRUCTURIZATION PROCESS

*Makina L. B., Korshak V. V., Solov'eva L. K.,
Gribova I. A., Krasnov A. P., Petrovskii P. V.,
Komarova L. I., Kabanova Ye. L.*

Summary

The fractions composition of difurfurylideneacetone oligomer synthesized in the presence of *o*-phosphoric acid has been studied by IR, NMR ¹³C and {¹H}-spectroscopy, thin-layer chromatography and elemental analysis methods. It was found that introducing of ionic catalysts on the stage of difurfurylideneacetone oligomerization accelerated the transformation of furane ring and double bonds following Diels-Alder reaction resulting in increasing of reactive products content in oligomer being capable to form the dense network cross-linked structures during structurization.