

УДК 541.64:547.72

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗИРОВАННОЙ КИСЛОТАМИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ**

Ласло-Хедвиг Ж., Тюдёш Ф., Сесташ М., Файкс Ф.

Исследована начальная стадия реакции поликонденсации фурфурилового спирта с формальдегидом, катализированной фосфорной кислотой. Изучена брутто-кинетика расхода мономера в зависимости от его начальной концентрации и температуры с помощью подходящих аналитических и физических (ГПХ) методов. Разработана методика ЯМР, позволяющая количественно измерять число метиленовых и метиленэфирных мостиков, образующихся при различных условиях реакции.

Фурановые смолы относятся к продуктам, давно известным в промышленности пластмасс. Однако сведения о них ограничиваются в первую очередь исследованием автоконденсации фурфурилового спирта, катализированной кислотами. Эта система наиболее часто используется в качестве модели изучения механизма реакции. В последние годы многими исследователями были получены интересные результаты по идентификации образующихся олигомеров [1–4].

С точки зрения промышленного использования более важными являются смолы на основе фурфурилового спирта и формальдегида ($\text{ФС}-\text{ФА}$); их модификации с фенолом и карбамидом находят широкое применение в качестве отвердителя в технологии приготовления литейных форм. В обширной патентной литературе имеются сведения о получении смол $\text{ФС}-\text{ФА}$, однако кинетические исследования, вероятно, из-за их сложности практически отсутствуют.

Представлялось важным изучить брутто-кинетику этой системы в зависимости от условий приготовления, что было сделано с помощью одновременного использования микроанализа, ЯМР-, ИК-спектроскопии и ГПХ.

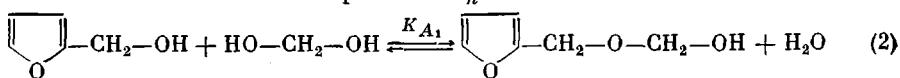
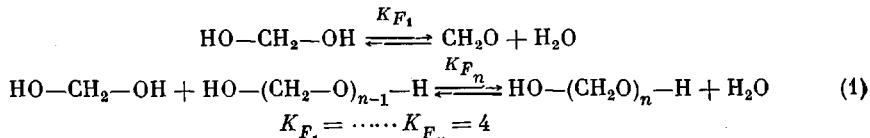
Фурфуриловый спирт очищали, как описано в работе [5], с дальнейшей перегонкой на колонке с теоретическим числом тарелок ~ 150 . Растворы формальдегида готовили кипячением параформа марки Флукса в воде или в D_2O в течение 15 мин с последующим фильтрованием.

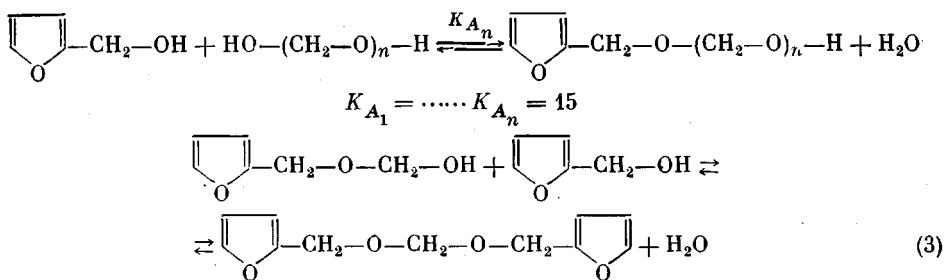
Смолы получали конденсацией в атмосфере азота в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Катализатор (10%-ный водный раствор 84%-ной H_3PO_4) использовали в количестве 0,2 вес.% на загрузку.

Измерения ЯМР проводили согласно работе [6] на спектрометре «Varian XL-100-15-VT». Стандартом служил ТМС, растворителем — пердейтерированный ацетон, концентрация образцов в CD_3COCD_3 20 об.%. Для этих исследований использовали растворы CH_2O в D_2O .

Исследования ГПХ проводили на приборе марки «Waters ALC/GPC-201». Наполнитель колонок стирагель 100 и 500 Å; элюент ТГФ; скорость элюирования 2 мл/мин; концентрация растворов 0,5 вес.%; количество образца 20–60 мкл.

Рассмотрим упрощенные схемы реакций, протекающих при поликонденсации в системе $\text{ФС}-\text{ФА}$, катализированной кислотами.



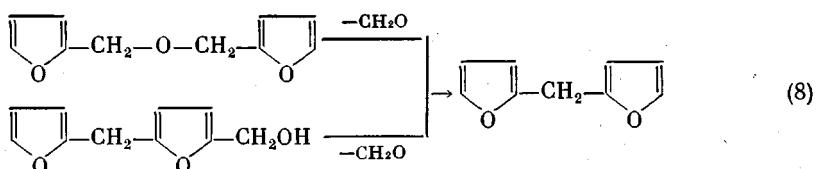
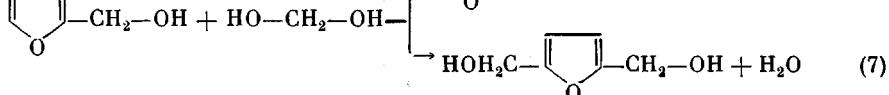
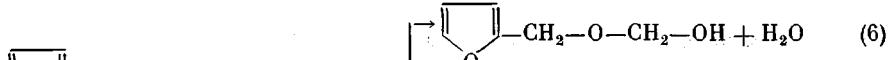
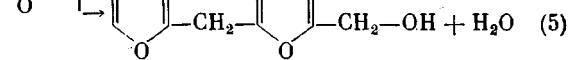
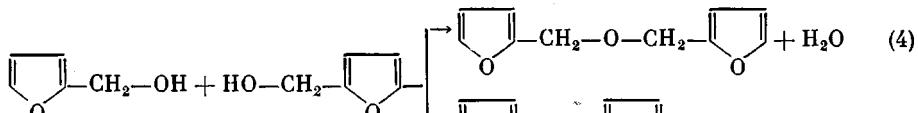


Формальдегид в водном растворе находится в виде молекул метилен-гликоля различной длины, которые образуются в одновременно протекающих равновесных реакциях (уравнение (1)). Определение констант равновесия и оценка спектров ЯМР описаны нами ранее [6]. Зная исходную концентрацию воды, можно определить ее равновесную концентрацию. Концентрации иона водорода, рассчитанные из величин констант равновесия, приведенных в литературе, были сравнены с экспериментальными значениями. Для констант равновесия получено значение 4, причем для $n=4$ они равны между собой.

Константы равновесия образования полуацетала формальдегида определены с помощью ЯМР. Полагая равенство отдельных констант равновесия K_A , их рассчитали тем же методом, что и K_f , причем с наибольшей точностью было определено значение K_{A_1} .

Полученная величина ($K_A=15$) свидетельствует о том, что реакция в большей степени благоприятствует образованию полуацетала формальдегида. Полуацеталь формальдегида с фурфуриловым спиртом может образовать формаль.

Ниже представлены функциональные группы и типы связей, образующиеся в реакции конденсации. Следует отметить, что методами ПМР и ЯМР ^{13}C были идентифицированы все без исключения функциональные группы, образующиеся при катализируемой кислотами конденсации фурфурилового спирта.



На схеме изображены лишь наиболее важные реакции образования олигомеров, а также элементарные реакции, приводящие к получению метиленовых и метиленэфирных мостиков, в том числе реакции с выделением формальдегида.

Изменение концентрации формальдегида определяли по спектрам ЯМР и pH-метрическим титрованием. Оба метода дали практически одинаковые результаты. Линейность приведенной на рис. 1 временной зависимости $\ln(c/c_0)_{\text{FA}}$ свидетельствует о подчинении процесса закономерностям реакции первого порядка.

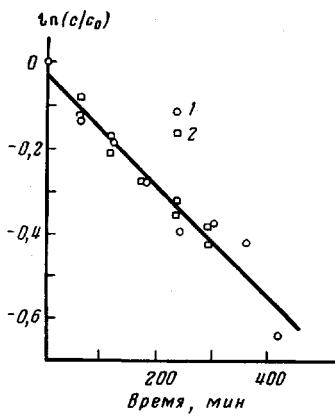


Рис. 1

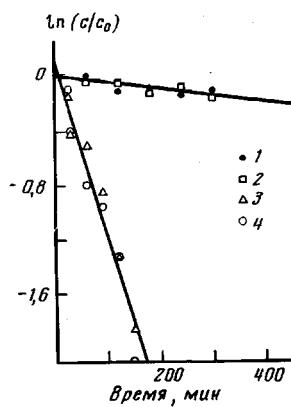


Рис. 2

Рис. 1. Расход формальдегида в системе ФС – ФА при 70° (катализатор H_3PO_4). Мольное отношение ФС : ФА = 1 : 0,54 (1) и 1 : 0,82 (2); $k = 1,303$ (1) и $1,238 \text{ мин}^{-1}$ (2)

Рис. 2. Изменение концентрации фурфурилового спирта во времени при его автоконденсации (1, 2) и в системе ФС : ФА = 1 : 1,18 (3, 4) при 80° (катализатор H_3PO_4). 1, 3 – ТГФ; 2, 4 – дихлорметан

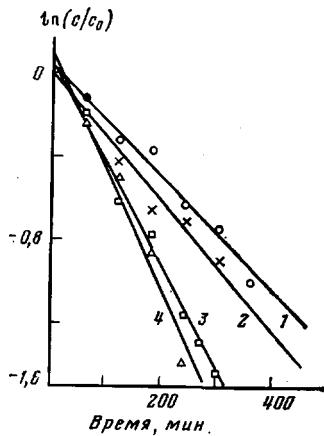


Рис. 3

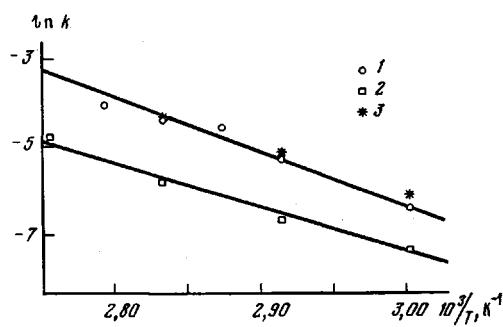


Рис. 4

Рис. 3. Изменение содержания фурфурилового спирта во времени в процессе его конденсации с ФА при 70° и мольном соотношении ФС : ФА = 1 : 0,54 (1), 1 : 0,82 (2), 1 : 1,19 (3) и 1 : 1,52 (4)

Рис. 4. Температурные зависимости суммарных констант расхода ФС (1), ФА (2) и дифурилового эфира (3)

Для определения концентрации фурфурилового спирта в присутствии формальдегида нами был разработан метод, основанный на использовании ГПХ с элюентом ТГФ. В этих условиях фурфуриловый спирт и дифурилметан проявляются при одинаковом объеме элюента (13,7 счет), что было проверено с помощью специально синтезированного дифурилметана. Причина этого заключается в образовании ассоциатов за счет водородных связей между гидроксильными группами фурфурилового спирта и кислородом ТГФ. Несмотря на это, мы были вынуждены использовать ТГФ из-за применяемых нами колонок, а также из-за растворимости систем, образующихся при поликонденсации. Для разделения общего сигнала был использован дихлорметан.

Как видно из рис. 2, расход ФС в первом приближении подчиняется закону первого порядка. В системе ФС – ФА константа скорости в 40 раз превышает константу скорости в системе ФС. Отсюда получаем еще одну интересную информацию: точки, соответствующие концентрации фурфу-

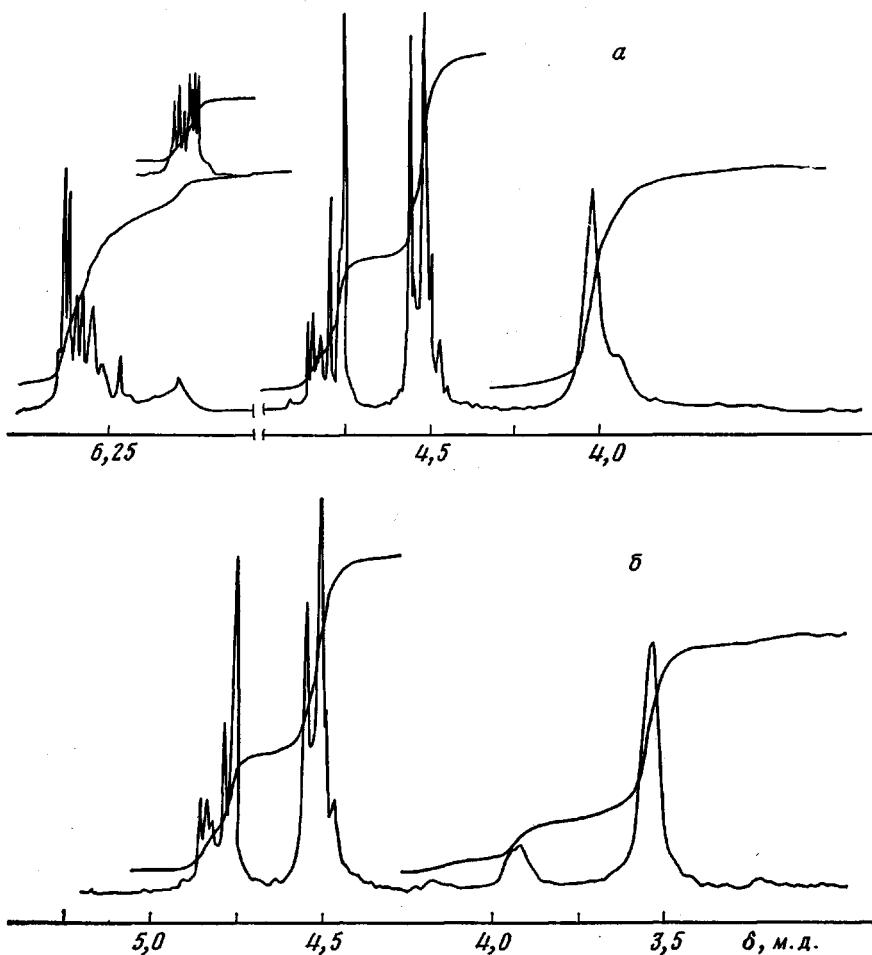


Рис. 5. ПМР-спектры системы $\text{ФС}:\text{ФА}=1:0.82$ после 120 мин реакции при 70° : *a* – спектр снят при 20° , *b* – при 80°

рилового спирта, рассчитанные из общего с дибутилметаном сигнала, а также из сигнала в дихлорметане, пропорционального лишь концентрации фурфурилового спирта, в пределах погрешности измерений ложатся на одну прямую. Следовательно, количеством дибутилметана в исследованных системах можно пренебречь. Это заключение удалось подтвердить количественно на основе хроматограммы известного количества синтезированного нами дибутилметана.

Как видно из рис. 3, временные зависимости $\ln(c/c_0)_{\text{ФС}}$ являются линейными, причем суммарная скорость расхода фурфурилового спирта существенно зависит от мольной доли формальдегида.

Интересно, что, согласно полученным хроматограммам, дибутиловый эфир присутствует только в системе $\text{ФС} - \text{ФА}$ и лишь в начальной стадии реакции, а при автоконденсации фурфурилового спирта заметное количество дибутилового эфира образуется при повышенных температурах и при более высоких степенях конверсии.

На рис. 4 представлены температурные зависимости суммарных констант расхода ФС и ФА . Принимая во внимание погрешности измерений, значения энергии активации, рассчитанные из зависимостей Аррениуса, можно считать практически совпадающими.

При температуре реакции происходит выделение формальдегида из дибутилового эфира, что было установлено на основании анализа кривых ТГА и ДТА.

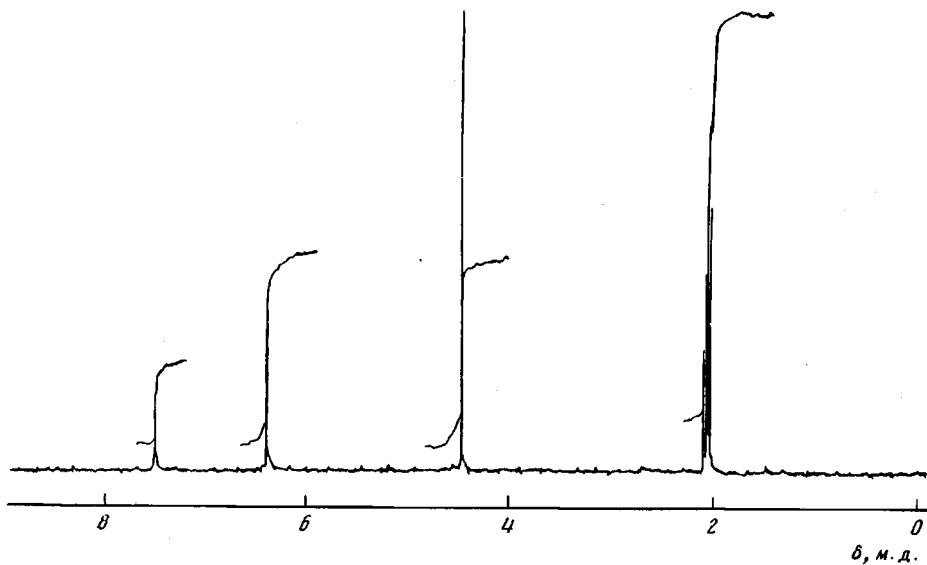


Рис. 6. ПМР-спектр дифурилового эфира в CD_3COCD_3

Методом ПМР исследовано образование метиленовых и метиленэфирных мостиков в системе ФС – ФА при различных условиях реакции. Сигналы протонов метиленового мостика проявляются в спектре ПМР вместе с сигналами групп ОН фурфурилового спирта и воды при ~4 м.д. (рис. 5), поскольку химический сдвиг протонов, принимающих участие в ассоциации, смешен в направлении более высоких значений δ по сравнению с мономерными молекулами. Нагревание до 80° уменьшает количество водородных связей, и сигналы сдвигаются в сильные поля. Выделенный таким образом сигнал протонов метиленового мостика при 3,95 м.д. также представлен на рис. 5.

Сигналы в области 4,39–4,47 м.д. могут быть отнесены к метиленэфирным мостикам, что было подтверждено ПМР-спектром специально синтезированного дифурилового эфира (рис. 6). Количественное определение этих групп (количественная оценка интегрированных спектров ПМР) потребовало применения соответствующего внутреннего эталона.

В первом приближении в качестве такого внутреннего стандарта мы принимали сигналы β -протонов фуранового кольца. Для этого необходимо было еще выяснить, в какой степени протекает реакция раскрытия кольца, приводящая к образованию различных карбонильных групп (например, левулиновой кислоты, дикетонов) и упоминаемая в литературе автороконденсация фурфурилового спирта, катализированная кислотами [1, 4].

На рис. 7 показаны изменения ИК-спектров в ходе поликонденсации системы ФС – ФА в области поглощения карбонильной группы. Видно, что на начальной стадии конденсации (до 300 мин) полоса, соответствующая карбонильной группе, едва заметна, и лишь при более высоких степенях превращений она появляется при 1712 см^{-1} .

При повышении температуры конденсации и при большом количестве формальдегида карбонильная полоса при 1712 см^{-1} становится более четкой, но малоинтенсивной. С целью идентификации, а также для количественной оценки была синтезирована левулиновая кислота, ИК-спектр которой приведен на рис. 8. На этом же рисунке представлен спектр искусственной смеси с добавкой 8 вес.% левулиновой кислоты. Сравнение спектров указывает на то, что в условиях наших опытов степень протекания реакции раскрытия кольца мала. Это позволяет использовать в дальнейшем сигналы β -протонов фуранового кольца в качестве внутреннего стандарта в спектрах ПМР.

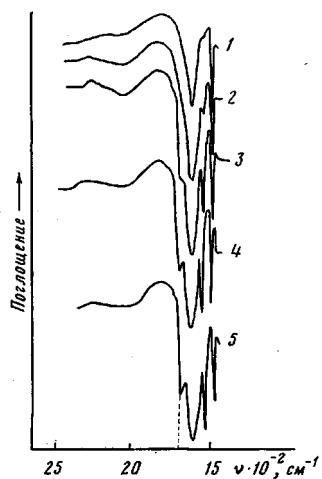


Рис. 7

Рис. 7. Изменение карбонильной полосы в ИК-спектрах системы ФС:ФА=1:0,54 в ходе поликонденсации при 70°. Время поликонденсации: 0 (1), 180 (2), 300 (3), 360 (4) и 420 мин (5)

Рис. 8. ИК-спектры специально синтезированной левулиновой кислоты (а) и искусственной смеси ФС и ФА с добавкой 8 вес.% левулиновой кислоты (б)

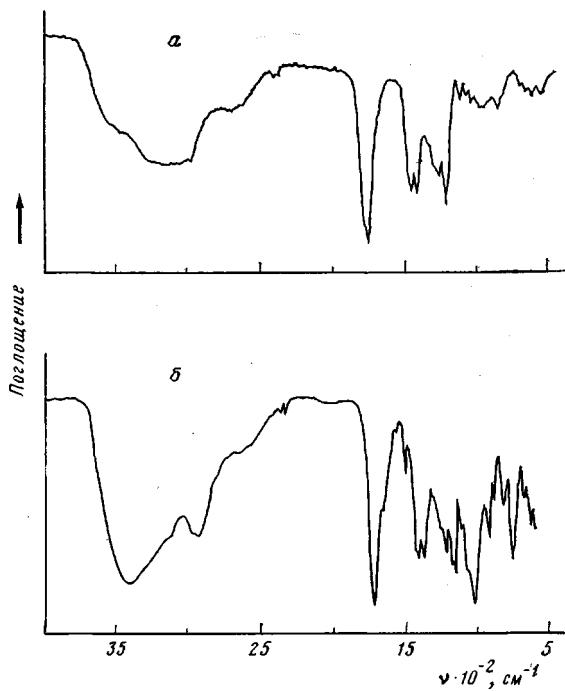


Рис. 8

О применимости внутреннего стандарта, а также о правильности расчета числа метиленовых и метилэфирных мостиков свидетельствуют данные табл. 1. В качестве модельной системы выбрана автоконденсация ФС. Было определено изменение числа протонов всех мостиков $\Delta m + \Delta m_a/2$ и изменение равновесной концентрации воды $\Delta [H_2O]$. Как видно из табл. 1, наблюдается хорошее совпадение значений $\Delta [H_2O]$, определенных экспериментально и вычисленных по уравнению $\Delta [H_2O] = \Delta m + \Delta m/2$.

В табл. 2 приведено изменение $\Delta m/\Delta m_a$ в зависимости от исходного мольного состава компонентов при постоянной температуре. Это отношение в начальной стадии реакции меньше единицы, а по мере протекания

Таблица 1

Изменение числа протонов мостиковых групп * и равновесной концентрации воды ΔH_2O в процессе поликонденсации фурфурилового спирта при 98° (катализатор H_3PO_4)

Время, мин	Δm	Δm_a	$(\Delta m + \frac{\Delta m_a}{2}) = \Delta [H_2O]$	[H_2O] **	$\Delta [H_2O]$ ***
0	—	—	—	15,4	—
30	—	4,5	—	18,5	3,4
60	4,9	5,7	7,75	23,9	8,8
90	7,1	6,9	10,55	25,7	10,6
150	11,7	13,8	18,60	31,1	16,0

* Δm и Δm_a — отношение площади сигналов метиленовых и метиленэфирных групп соответственно к площади сигнала двух β -протонов фуранового кольца, которая условно принята за 100.

** [H_2O] — концентрация воды, определенная методом Карла — Фишера и перечисленная в относительных к 2 β -протонам единицах.

*** $\Delta [H_2O]$ — изменение концентраций воды во времени.

Таблица 2

Изменение величин $\Delta m/\Delta m_0$ в зависимости от исходного мольного состава компонентов при постоянной температуре ($2\beta=100$)

Мольное отношение ФС : ФА	Время, мин	Δm	Δm_0	$\Delta m/\Delta m_0$
1 : 0,82	0	—	—	—
	60	7,6	11,2	0,68
	120	19,5	17,1	1,14
	180	25,9	17,8	1,45
	240	38,5	24,2	1,59
1 : 1,18	0	—	—	—
	60	7,7	9,2	0,84
	180	13,8	19,9	0,70
	240	30,7	19,8	1,55
1 : 1,52	0	—	—	—
	60	4,2	3,1	1,35
	180	17,0	12,6	1,34

реакции возрастает до величин, больших единицы, т. е. структуры с метиленовыми мостиками становятся доминирующими. Повышение температуры также благоприятствует образованию структур с метиленовыми мостиками. Согласно данным табл. 2, отношение $\Delta m/\Delta m_0$ не показывает существенной зависимости от мольного соотношения исходных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dunlop A. B., Peters F. N. The Furanes. New York: Reinhold, 1953.
2. Wewerka E. M. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 1671.
3. Wewerka E. M., Loughran E. D., Walters K. L. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 1437.
4. Barr J., Wallon S. B. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 1079.
5. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4 Aufl., Berlin: Springer Verlag, 1933, B. 17, S. 112.
6. Faix F., Boros Gyevi E., Baitz-Gács E., Tüdös F. Angew. Makromolek. Chemie, 1978, B. 72, S. 85.

Центральный
научно-исследовательский
институт химии
АН ВНР, Будапешт

Поступила в редакцию
3.IX.1981

STUDY OF POLYCONDENSATION OF FURFURALCOHOL WITH FORMALDEHYDE CATALYZED BY ACIDS

Laslo-Khedvig Zh., Tüdesh F., Sestai M., Faiks F.

Summary

The initial stage of polycondensation of furfuralcohol with formaldehyde catalyzed by phosphoric acid has been studied. The brutto kinetics of the monomer consumption was studied as a function of initial concentration of monomers and of temperature with the aid of suitable analytical and physical (GPC) methods. The NMR technique was worked out permitting to measure quantitatively the number of methylene and methylene-ether linkages being formed at various conditions of the reaction.