

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 7, с. 1287–1292

УДК 541(64+127):542.952

КИНЕТИКА ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

© 2007 г. М. Г. Алимухамедов, Ф. А. Магрупов

Ташкентский химико-технологический институт
100007 Ташкент, ул. Х. Абдуллаева, 41

Поступила в редакцию 11.10.2006 г.

Принята в печать 28.02.2007 г.

Изучены кинетические закономерности гомополиконденсации фурфурилового спирта в водной среде в присутствии кислот различной силы. Установлен второй порядок реакции по мономеру, предложена кинетическая схема поликонденсации, рассчитаны активационные параметры процесса.

Синтез полимеров из олигомеров – одно из перспективных направлений ввиду доступности и дешевизны последних. К таковым можно отнести фурановые олигомеры, которые получают из возобновляемого в природе исходного сырья – биомассы. Актуальность исследований в этом направлении обусловлена наметившейся тенденцией истощения запасов нефти [1–3].

Наибольший интерес с точки зрения получения поликонденсационных высокомолекулярных соединений представляет фурфуриловый спирт (ФС), который аналогично производным фенола способен образовывать олигомерные продукты [4]. Есть и отличительная особенность ФС, он способен вступать в реакцию гомополиконденсации с образованием фурфурилового олигомера [5]. Строение, функциональность и свойства фурфурилового олигомера зависят от природы используемого катализатора поликонденсации [6]. Показано, что катализ неорганическими сильными кислотами приводит к снижению концентрации концевых метилольных групп и присоединению фурановых циклов в цепи преимущественно по метиленовым группам; H_2SO_4 , $\gamma-Al_2O_3$, алюмосиликаты способствуют превращению конце-

вых метилольных групп в метиленовые; $MgSO_4$, $\gamma-Al_2O_3$ и силикагель – увеличению концентрации диметиленэфирных связей между фурановыми кольцами в цепи [7]. Это указывает на возможность селективного направления реакции ФС и, таким образом, регулирования состава и строения олигомеров. На начальной стадии гомополиконденсации ФС образуются низкомолекулярные соединения [8–10], а именно полифурфуриловые спирты, полифурфурилфураны, полифурфурилэфиры и замещенные полифурфурилфураны [11]. В присутствии сильных кислотных катализаторов в очень малых количествах образуются также продукты раскрытия фуранового кольца [12], причем направления раскрытия кольца зависят от природы катализатора. Приведенные выше данные показывают, что образование фурфурилового олигомера сопровождается протеканием ряда параллельных и последовательно-параллельных реакций. Имеющиеся в работах [13–16] сведения о кинетике гомополиконденсации ФС недостаточны для установления механизма.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности кислотно-катализитической гомополиконденсации ФС.

E-mail: asror_tcti@mail.ru (Джураев Асрор Бахтиевич).

Использовали ФС, очищенный двукратной вакуумной перегонкой, имеющий $n_D = 1.4851$, плотность $1128.2 \text{ кг}/\text{м}^3$ при содержании основного вещества 99.99%. Очищенный ФС хранили в темной склянке в холодильнике. Катализаторами служили соляная, серная, *o*-фосфорная кислоты, малеиновый ангидрид квалификации ч.д.а. Для приготовления растворов катализаторов использовали декарбонизованную дистиллированную воду.

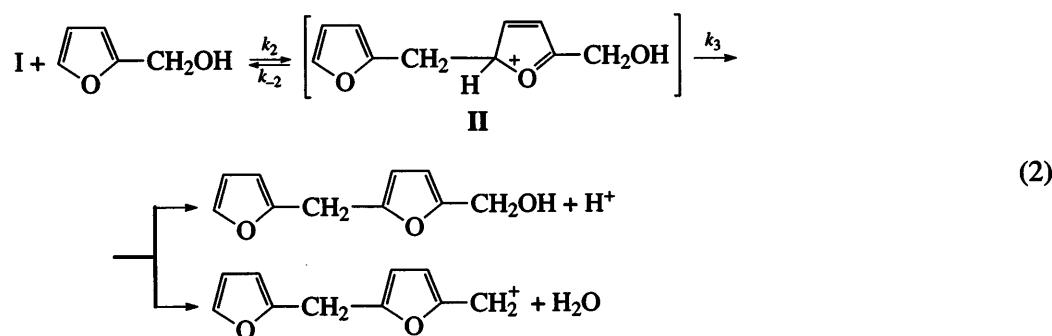
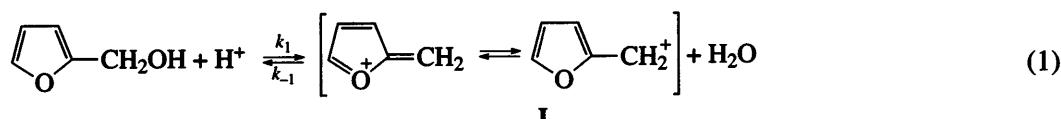
Гомополиконденсацию ФС изучали в водной среде при $\text{pH } 2.0 \pm 0.1$, концентрации мономера

133 г-экв/л. Температуру реакции поддерживали с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Контроль за ходом реакции вели по изменению концентрации ФС, содержание которого определяли фотометрическим методом [17]. Кинетические и термодинамические параметры рассчитывали согласно работе [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ работ, посвященных гомополиконденсации ФС, а также наши исследования [19] позволяют предложить следующий механизм образования олигомеров:



Согласно этой схеме, протонирование мономера и присоединение следующей молекулы ФС описываются кинетическими уравнениями

$$k_1[\Phi\text{C}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{I}][\text{H}_2\text{O}] = 0$$

$$k_2[\text{I}][\Phi\text{C}] - k_{-2}[\text{II}] - k_3[\text{II}] = 0,$$

откуда

$$[\text{I}] = \frac{k_1[\Phi\text{C}][\text{H}^+]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{и} \quad [\text{II}] = \frac{k_2[\Phi\text{C}][\text{I}]}{k_{-2} + k_3}$$

Скорость образования конечного продукта

$$\begin{aligned} k_{\text{набл}} &= k_3[\text{II}] = \frac{k_2 k_3 [\text{I}][\Phi\text{C}]}{k_{-2} + k_3} = \\ &= \frac{k_1 k_2 k_3 [\Phi\text{C}]^2 [\text{H}^+]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}](k_{-2} + k_3)} \end{aligned}$$

Поскольку реакция проводится в водной среде, можно принять $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. С учетом константы равновесия протонирования ФС $K = k_{-1}/k_1$ получаем

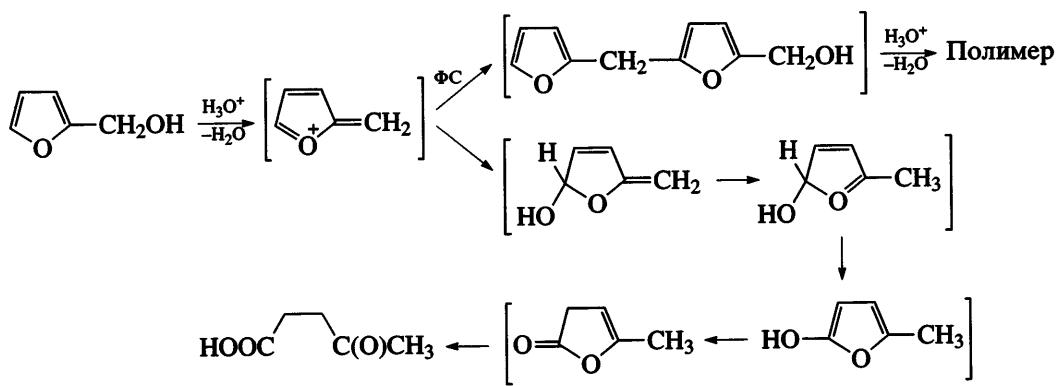
$$k_{\text{набл}} = \frac{k_2 [\Phi\text{C}]^2 [\text{H}^+]}{K(k_{-2}/k_3 + 1)[\text{H}_2\text{O}]}$$

Из уравнения вытекает следующее: при $[H^+] = \text{const}$ порядок реакции по ФС равен двум; при постоянном значении K скорость образования олигомеров зависит от соотношения k_{-2}/k_3 . В этом случае формирование σ -комплекса (II) является лимитирующей стадией процесса.

Для реакций, аналогичных реакции (1), известно, что скорость превращения субстрата В пропорциональна концентрации его протонированной формы BH^+ . Если $[BH^+] \ll [B]$, эта кон-

центрация пропорциональна концентрации водородных ионов и не зависит от источника протонов. При больших значениях кислотности среды весь субстрат переходит в протонированную форму BH^+ , и дальнейшее повышение кислотности не влияет на скорость реакции [20].

В работе [21] отмечено, что в присутствии минеральных кислот ФС быстро отщепляет воду и образует мезомерный катион по схеме



Мезомерный катион реагирует как активный электрофил. При этом протекает гомополиконденсация ФС. Если же катион образуется в присутствии большого количества нуклеофила, его можно зафиксировать.

Основной реакцией, приводящей к образованию высокомолекулярных олигомеров, является взаимодействие гидроксильных групп одной молекулы ФС с атомом водорода в положении 5 другой молекулы. Механизм реакции гомополиконденсации ФС является сложным [8–12]. Необходимо указать, что высказанные предположения противоречат данным Ратхи, Ласло-Хедвига и Кришнана, которые указывают соответственно на первый и нулевой суммарный порядок реакции гомополиконденсации ФС. В связи с этим, а также для проверки предложенной схемы реакции ФС была изучена кинетика гомополиконденсации ФС в водной среде. Рассчитаны кинетические параметры реакции для начальной стадии ($p < 0.2$) (рис. 1) и для глубокой конденсации ($p \geq 0.9$) (рис. 2) ФС.

Кинетические кривые гомополиконденсации ФС спрямляются в координатах кинетических уравнений второго порядка (рис. 1 и 2). Значения константы скорости реакции, энергии и энтропии активации приведены в таблице.

Величина энергии активации гомополиконденсации ФС хорошо согласуется с данными Ласло-Хедвига [22] и находится на уровне значений энергии активации реакции фенолов и *o*-, *n*-гидроксиметилфенола [23]. Большое отрицательное значение энтропии активации (-302.8 Дж/моль град), по-видимому, свидетельствует об образовании σ -комплекса, предшествующего переходному состоянию. Необходимо отметить, что незначительное изменение значений энергии и энтропии активации для начальных стадий и глубоких степеней конверсии (таблица), вероятно, указывает на участие в каждом акте роста цепи σ -комплексов. В отличие от начальных стадий по мере роста конверсии в образовании σ -комплексов участвуют димеры и тримеры ФС.

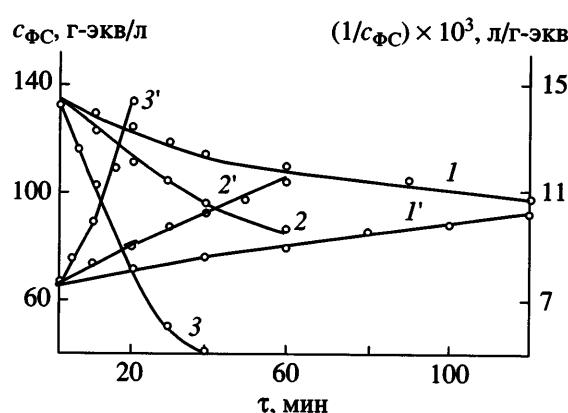


Рис. 1. Кинетические кривые начальной стадии гомополиконденсации ФС при 70 (1), 80 (2), 98°C (3) и соответствующие им анаморфозы (1', 2', 3'). pH 2.0, [ФС] = 133 г-экв/л.

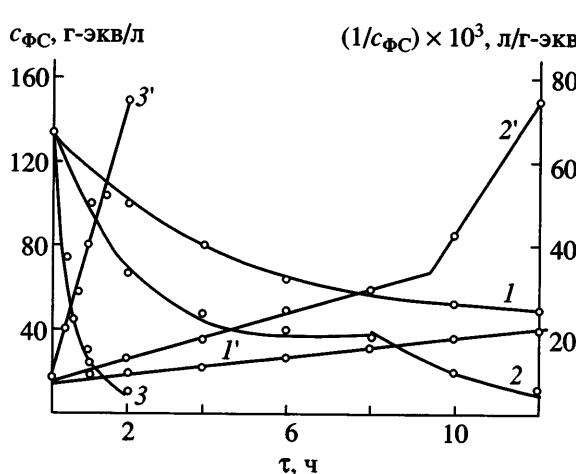


Рис. 2. Кинетические кривые гомополиконденсации ФС до глубоких конверсий при 70 (1), 80 (2), 98°C (3) и соответствующие им анаморфозы (1', 2', 3'). pH 2.0, [ФС] = 133 г-экв/л.

Природа силы кислоты, используемой для создания кислой среды, также влияет на константу скорости гомополиконденсации (рис. 3), несмотря на то, что реакция проводилась при одинаковых pH. Например, если предположить, что все использованные кислоты диссоциируют полностью, то для создания pH 2.0 ($[H^+] = 0.01$ г-ион/л) требовалось бы 1.80 мл 15%-ной соляной кислоты, 1.05 мл 30%-ной серной кислоты, 1.35 мл 30%-ной малеиновой кислоты и 0.73 мл 30%-ной о-фосфорной кислоты.

В действительности для создания pH 2.0 было израсходовано соответственно 1.98, 3.60, 25.3 и 8.4 мл кислот. Это указывает на то, что многоосновные кислоты в исследуемых условиях диссоциированы неполностью. Если предположить, что с участием 0.01 г-ион/л H^+ образовался 0.01 г-ион/л фурилиевого катиона, то при общей концентра-

ции ФС 133 г-экв/л концентрация протонированного субстрата намного меньше, чем суммарное его содержание. При этом, согласно работе [21], создаются благоприятные условия для роста цепи. В данном случае наблюдаемую зависимость скорости реакции от природы кислоты, по-видимому, можно объяснить присутствием в реакционной среде аниона кислоты и его нуклеофильностью, потому что σ -комплекс в результате перегруппировки отдает протон оставшемуся после протекания первой стадии аниону [24]. Тогда нуклеофильность (сродство к протону) аниона кислоты определяет общую скорость реакции. В литературе в качестве нуклеофильной активности предложен параметр n в уравнении Свена. Значение n для $H_2O = O$, $SO_4^{2-} = 2.5$, $Cl^- = 3.04$, $HPO_4^{2-} = 3.8$ [25]. В изложенном ряду повышается нуклеофильная активность анионов, чем, вероятно,

Кинетические параметры гомополиконденсации ФС в водной среде ($[ФС] = 133$ г-экв/л, pH 2.0, порядок реакции по ФС равен двум)

T, K	$k_{\text{набл}}$ (л/г-экв м) в присутствии кислоты				E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль К
	малеиновой (pK_a 1.92)	о-фосфорной (pK_a 2.1)	соляной (pK_a -7)	серной (pK_a -3)		
343	$0.28/0.10 \times 10^{-4}$	—	—	—		
353	$0.77/0.25 \times 10^{-4}$	—	—	—		
371	$6.33/4.1 \times 10^{-4}$	$-/2.2 \times 10^{-4}$	$-/1.1 \times 10^{-4}$	$-/0.95 \times 10^{-4}$	84.8/93.2	217.6/-302.8

Примечание. В числителе – при конверсии $p < 0.2$, в знаменателе – при $p \geq 0.9$. Значения E и ΔS^\ddagger при катализе малеиновой кислотой.

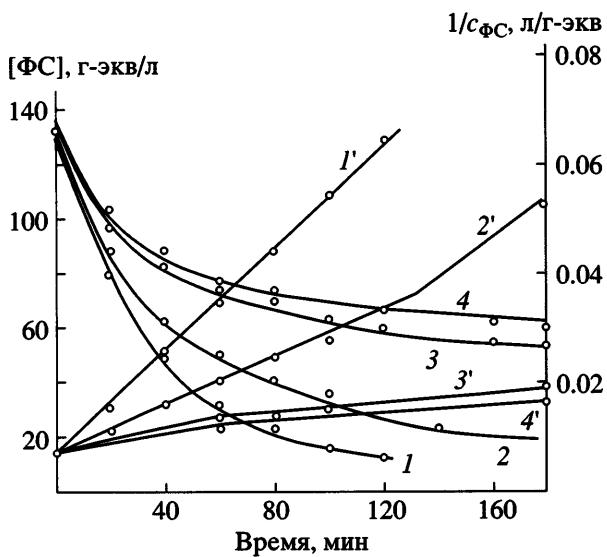


Рис. 3. Кинетические кривые гомополиконденсации ФС в присутствии малеиновой (1), о-фосфорной (2), соляной (3), серной (4) кислот и их анаморфозы (1'-4' соответственно). pH 2.0, [ФС] = 133 г-екв/л, T = 98°C.

обуславливает наибольшее значение $k_{\text{набл}}$ при использовании малеиновой, о-фосфорной кислот и наименьшее – в случае серной кислоты. В силу этого реакционная смесь, если применять серную и соляную кислоты, обогащена низкомолекулярными продуктами превращения ФС. Приведенные выводы хорошо согласуются с данными работы [11], в которой показано влияние природы кислоты на строение олигомеров ФС, а также работы [23], где для фенол-формальдегидных олигомеров установлено образование более высокомолекулярных смол при использовании щавелевой кислоты, чем соляной, при одинаковой их концентрации (0.020 моля).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что гомополиконденсация ФС в водной среде в присутствии кислот имеет второй кинетический порядок по ФС. Полученный результат ранее не описан в литературе. При изучении влияния природы кислот на направления реакции гомополиконденсации ФС показано, что кислоты средней силы позволяют синтезировать однородные по составу фурфуриловые олигомеры с более высокой ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sperling L.H., Carraher Jr., Charles E. // Renewable Resource Monomers and Polymers. Polym. Appl. Resour. Mater. Conf. and Plast. New York; London, 1983.
- Gandini R., Cheradame H. // Rez. ATIP. 1982. V. 36. № 6–7. P. 318.
- Curles Roudall // Mater. Soc. 1989. V. 13. № 4. P. 381.
- Иргашева М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: Ташкентский политехн. ин-т, 1979.
- Маматов Ю.М. Фурановые смолы. М.: Отделение научно-технической информации и технико-экономических исследований микробиологической промышленности, 1972.
- Каменский И.В. Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МХТИ, 1969.
- Fabre G. // Ind. des Plast modernes. 1953. V. 5. № 8. P. 37.
- Solomon O., Ginto I., Sirbu I. // Bull. Int. Politechn. Bucharest. 1959. T. 2. № 4. S. 37.
- Заявка № 59-56425 Япония. 1984. РЖХим. 1985. 8C400П.
- Заявка № 226283 ФРГ. 1974. РЖХим. 1975. 11C369П.
- Fawcett A.H., Dadamba W. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 11. S. 2799.
- Шоно Т.У., Кашихама У. // J. Chem. Soc. Jpn Ind. Chem. Soc. 1957. V. 80. № 12. P. 1588.
- Такено К. // J. Chem. Soc. Jpn Pure. Chem. Soc. 1958. V. 79. № 8. P. 955.
- Wewerka E.M., Loughran E.D., Watters K.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 6. P. 1437.
- Barr J.B., Wallon S.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. P. 1079.
- Wallon S.B., Barr J.B., Petro B.A. // J. Chromatogr. 1971. V. 54. P. 33.
- Шастова А.А., Сурова М.С., Давлатова Д.Д., Дарасенко Ю.Т. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХим, 1989.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
- Магрупов Ф.А., Алимухамедов М.Г., Магрупов А.Ф. // Kimyo va kimyo tehnologiasi (Химия и химическая технология). 2005. № 1. С. 30.

20. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа, 1974.
21. Boshard P., Eugster C.H. // Advances in Heterocyclic Chemistry. 1966. V. 7. P. 378.
22. Laszlo-Hedvig Zc., Szesztay M., Faix F., Tudos F. // Angew. Makromol. Chem. 1982. B. 107. S. 61.
23. Исси Кэйитиро // Сэкию то сэкию кагаку. 1969. V. 7. P. 378.
24. Jencks W.P. // Chem. Rev. 1972. V. 72. P. 705.
25. Swain G.C., Scott C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 141.

Kinetics of Homopolycondensation of Furfuryl Alcohol

M. G. Alimukhamedov and F. A. Magrupov

Tashkent Chemical and Engineering Institute,
ul. Kh. Abdullaeva 41, Tashkent, 100007 Uzbekistan

e-mail: asror_tcti@mail.ru

Abstract—The kinetic features of the homopolycondensation of furfuryl alcohol in aqueous medium in the presence of acids of different strengths have been studied. The second order of the reaction with respect to the monomer has been established. The kinetic scheme of the polycondensation reaction has been proposed, and the activation parameters of the process have been calculated.