

УДК 542.06

## Исследование реакции конденсации фурфурола с ацетоном

А.В. Полежаев, канд. хим. наук; И.В. Бессонов, В.А. Нелюб, И.А. Буянов,  
И.С. Чуднов, А.С. Бородулин

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва,  
e-mail: ivb@emtc.ru

*В настоящей работе были оптимизированы условия конденсации фурфурола с ацетоном с целью получения низковязкого активного разбавителя для эпоксидных смол.*

**Ключевые слова:** фурфурацетоновая смола, фурфурилиденацетон, активный разбавитель.

Современные технологии производства полимерных композиционных материалов, такие как вакуумная инфузия или *RTM*-накладывают жесткие ограничения на реологические свойства связующих. Вязкость полимерной композиции, в общем случае не должна превышать 300—400 сПз. Наиболее распространенные эпоксидные смолы, производные бисфенола А, имеют вязкость, на порядок превышающую эти значения. Понизить вязкость за счет повышения температуры не всегда возможно, особенно в случае систем холодного отверждения, так как время пропитки материала связующим может оказаться меньше времени гелеобразования полимерной композиции. Для решения этой проблемы используют различные растворители либо активные разбавители.

Использование растворителей (ацетон, спирты) является дешевым и простым методом уменьшения вязкости, но при этом в процессе отверждения смолы растворитель испаряется, что вызывает дополнительные технологические трудности, связанные с удалением паров растворителя, и ухудшает физико-механические свойства материала из-за образования в композиции пузырьков пара растворителя (рис. 1).

Активные разбавители служат для снижения вязкости эпоксидных композиций,

при этом, в отличие от обычных растворителей, они вступают в химическую реакцию с отвердителем и поэтому не испаряются из покрытия в процессе эксплуатации (рис. 2).

Количество и тип активного разбавителя влияют практически на все технологические и эксплуатационные свойства конечного изделия. Неудачно подобранный активный разбавитель может значительно снизить механические свойства композитного материала, ухудшить термостойкость, атмосферостойкость и внешний вид изделия. В связи с этим следует особенно внимательно относиться к выбору активных разбавителей [1].

Наиболее распространенными активными разбавителями являются низкомолекулярные глицидиловые эфиры, уже содержащие в себе эпоксидные группы. В табл. 1 приведены некоторые популярные активные

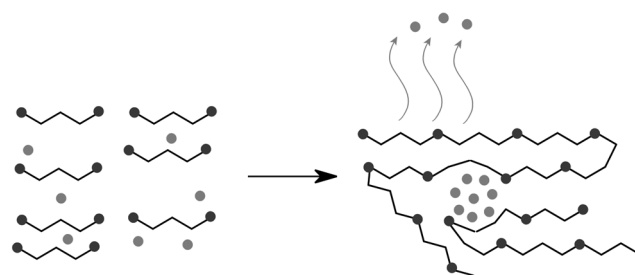


Рис. 1. Отверждение смолы с растворителем

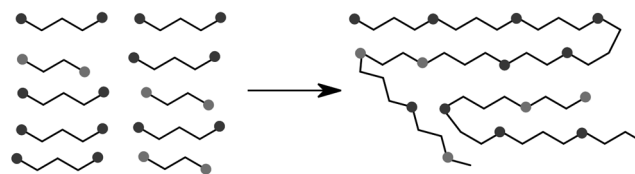


Рис. 2. Отверждение смолы с активным разбавителем

## 1. Наиболее распространенные разбавители эпоксидных смол

Структура	Вязкость при 25 °С, Па·с	Название
	3,5—9,5	Диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА)
	0,002—0,003	Глицидиловый эфир n-бутанола
	0,010	Глицидиловый эфир октилового спирта
	0,005—0,050	Глицидиловый эфир n-крезола
	0,300—0,500	Диглицидиловый эфир резорцина

разбавители [1], для сравнения приведены данные вязкости смолы ЭД-20 на основе бисфенола А.

Как можно видеть, большинство популярных активных разбавителей эпоксидных смол содержат в своей структуре эпоксидный фрагмент. В данной работе нашей группой был предложен альтернативный подход, который заключается в использовании в качестве активных разбавителей соединений, не содержащих в своей структуре эпоксидного фрагмента, но способных в условиях катализа кислотами Льюиса вступать во взаимодействие с эпоксиановыми смолами.

Мы предлагаем использовать в качестве такого разбавителя производные фурфуrolа, фурановый цикл которого способен под действием кислот Льюиса, являющихся одновременно и катализаторами отверждения эпоксидных смол, образовывать катионы,

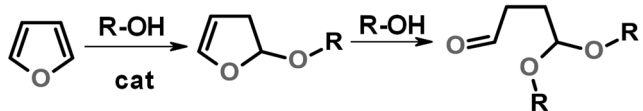


Рис. 3. Присоединение спиртов к фурановому циклу

которые вступают с водой и спиртами в реакции нуклеофильного присоединения, превращаясь в 1,4-дикарбонильные соединения или их производные (рис. 3).

Фурфурол производится во всем мире тысячами тонн из отходов сельскохозяйственного и деревообрабатывающего производства, являясь, таким образом, биовозобновляемым продуктом. Этот факт делает активный разбавитель на основе фурфуrolа ценным не только для улучшения технологичности полимерных композиций, но и с экологической точки зрения.

В СССР производился ряд фурфуrolацетонных смол, получивших название ФА, ФАМ, которые применялись совместно с эпоксидными смолами и отвердителем ПЭПА [1]. Однако не существует точных литературных данных об изучении реакции конденсации ацетона с фурфуrolом современными спектроскопическими методами, влиянии состава фурфуrolацетонной смолы на вязкость и об отверждении композиций эпоксидных смол с фурановыми активными разбавителями в присутствии кислот Льюиса.

## Обсуждение результатов

Использование производных фурфурола в качестве активных разбавителей обладает заманчивым сочетанием доступности исходного сырья, низкой вязкости и невысокой цены. Однако использование чистого фурфурола в качестве активного разбавителя существенно снизило бы среднюю молекулярную массу получившегося полимера из-за того, что фурфурол (и другие подобные активные разбавители с одной активной группой) будут способствовать терминации полимеризации. В дополнение к этому реакция отверждения фурфурольно-эпоксидной композиции кислотами Льюиса носит конденсационный характер, что может приводить к образованию воды и, следовательно, к порообразованию и ухудшению механических свойств. В связи с этим мы решили, что наиболее целесообразно использовать в качестве активного разбавителя фурфурацетоновую смолу, основными компонентами которой являются фурфурилиденацетон (ФА) *1* и дифурфурилиденацетон (ДФА) *2* (рис. 4).

Оба этих соединения обладают, кроме фуранового кольца, активной  $\alpha\beta$ -непредельной карбонильной функцией, которая также способна принимать участие в реакциях полимеризации. Таким образом, соединения *1* и *2* можно рассматривать как полифункциональные и, следовательно, способствующие росту полимерной цепи (рис. 5).

Соединения *1* и *2*, согласно литературным данным, представляют собой твердые низкоплавкие вещества [3]. Тем не менее можно ожидать, что их смеси будут жидкими и низковязкими при комнатной температуре. Также мы посчитали необходимым добиваться максимального содержания ДФА в смеси, исходя из тех соображений, что большая мо-

лекулярная масса и большее количество активных групп в разбавителе приведут к улучшению механических свойств отвержденного связующего и уменьшению усадки.

Реакция фурфурола с ацетоном в условиях основного катализа может идти с образованием многочисленных продуктов в разных соотношениях (схема 1). Поэтому перед нами стояло несколько задач:

1. Найти оптимальное соотношение фурфурилиденацетона и дифурфурилиденацетона.

2. Разработать методику для получения смеси ФА/ДФА нужного состава *one pot*.

3. Разработать метод контроля состава реакционной смеси.

Согласно литературным данным, при взаимодействии ацетона и фурфурола в условиях основного катализа могут образовываться, в зависимости от условий, фурфурилиден-

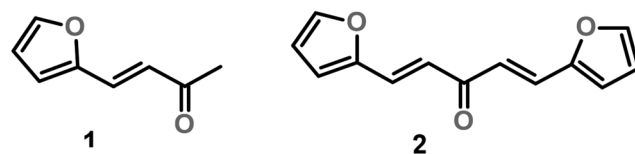


Рис. 4. Моно- (*1*) и дифурфурилиденацетон (*2*)

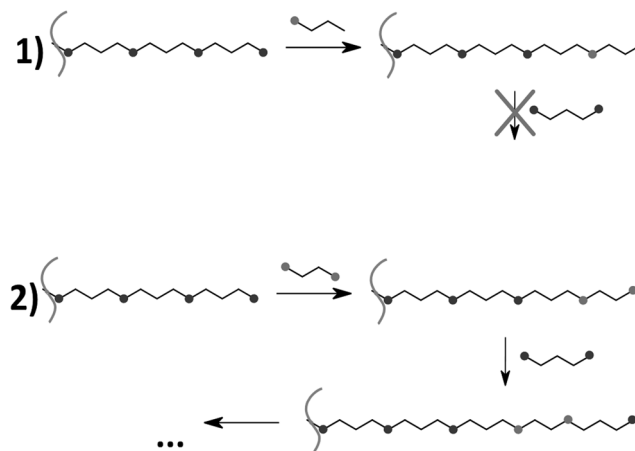


Рис. 5. Полимеризация с активным связующим с одной (*1*) и двумя (*2*) активными группами

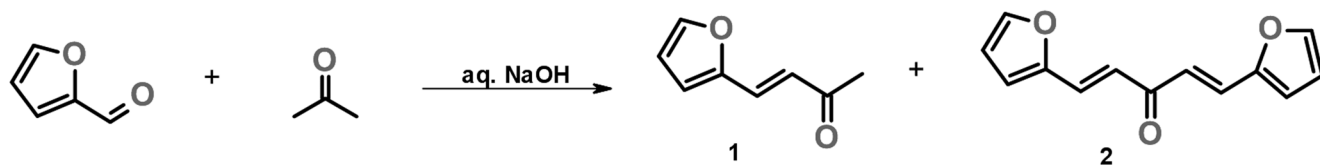


Схема 1. Реакция конденсации фурфурола с ацетоном

## 2. Зависимость температуры от соотношения продуктов реакции и их состава

Ацетон/фурфурол	Температура, °С	Время, ч	Экв воды	С (NaOH)	ДФА:ФА
1:1	70–75	4	5	1,11	0,33
1:1	70–75	4	5	1,11	0,54
1:1,5	70–75	4	5	1,11	1,56
1:1,5	70–75	4	5	1,11	1,67
1:1	70–80	4	5	1,11	0,71
1:1,5	комн.	2	41	1,36	3,81
1:1	комн.	2	27	1,37	0,66
1:1,25	комн.	2	33	1,13	1,16
1:1,25	комн.	2	33	1,13	1,07

ацетон, дифурфурилиденацетон, продукты олигомеризации и их смеси. В работе [2] систематизирован ряд экспериментальных данных, касающихся конденсации фурфурола и ацетона в щелочной среде. Исходя из этих данных мы предположили, что наибольший выход дифурфурилиденацетона должен получиться в условиях большого разбавления водой (>5 экв) и концентрации NaOH в диапазоне 1–1,5 г/л.

**Влияние температуры и разбавления**

На основании литературных данных было трудно сделать вывод о влиянии температуры на соотношение продуктов в реакции. Поэтому первым этапом нашей работы было исследование влияния температуры на состав продукта. В результате серии опытов (см. табл. 2) мы пришли к выводу, что при одинаковом соотношении реагентов и концен-

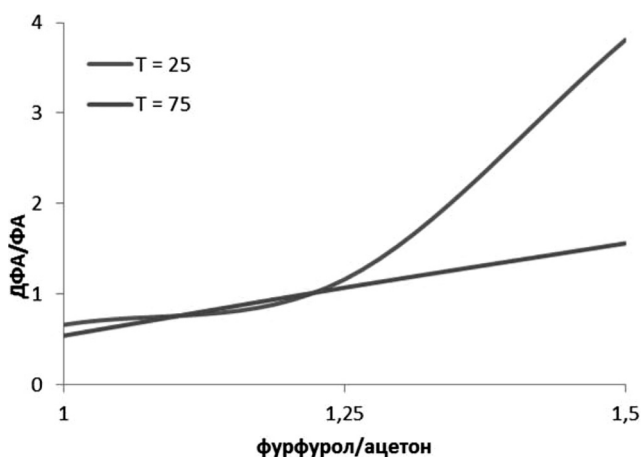


Рис. 6. Зависимость содержания ДФА/ФА в реакционной смеси от соотношения реагентов и температуры

трации основания повышение температуры приводит к продукту с меньшим содержанием дифурфурилиденацетона.

**Влияние концентрации NaOH**

Согласно нашим экспериментальным данным, высокая концентрация NaOH (>3 г/л) ведет к образованию большого количества олигомерных продуктов. При концентрации щелочи 20% получается исключительно твердый и хрупкий полимерный продукт, что подтверждается спектроскопическими методами.

**Влияние соотношения реагентов**

Так как молекулы дифурфурилиденацетона и фурфурилиденацетона имеют разное строение (в первом случае на один моль ацетона приходится 2 моля фурфурола, во втором только один), то мы предположили наличие простой корреляции между соотношением реагентов и составом смеси.

Мы изучили эту зависимость для двух температур. На основании полученных данных мы имеем возможность прогнозировать и получать смесь требуемого состава. Данные о влиянии соотношения реагентов суммированы на графике (рис. 6).

Таким образом, на основе этих экспериментальных данных мы разработали методику получения фурфуролацетонной смолы заранее известного состава, содержащей в качестве основных компонентов соединения 1 и 2.

### Эффективность разбавления эпоксидиановой смолы ЭД-20 фурфуролацетоновыми смолами различного состава

Следует отметить, что уже при соотношении ФА/ДФА 1:1,15 начинается медленная кристаллизация соединения 2 из реакционной смеси через 2—4 дня при комнатной температуре. При нагревании смеси до 50 °С смола возвращается в жидкое состояние и стабильна в таком виде не менее 24 ч.

Несмотря на то что с точки зрения увеличения количества функциональных групп следует стремиться к максимизации содержания ДФА (2) в продукте конденсации, следует заметить, что эффективность смеси как активного разбавителя, то есть понижение вязкости эпоксидной смолы при разбавлении, понижается с ростом содержания ДФА.

Нами были исследованы реологические свойства фурфуролацетоновых смол с различным содержанием ДФА (2) в чистом виде и в смеси с эпоксидиановой смолой ЭД-20. Нами показано, что собственная вязкость

фурфуролацетоновых смол с отношением ДФА/ФА от 0,6:1 до 1,6:1 при 30 °С отличается незначительно. В то же время, смеси 30 частей фурфуролацетоновой смолы с 100 частями смолы ЭД-20 имеют в разы отличающиеся вязкости в широком диапазоне температур. Так, например, при 25 °С вязкость смеси 30 частей фурфуролацетоновой смолы (ДФА/ФА = 0,6:1) с 100 частями смолы ЭД-20 составляет 1500 сПз. Измеренная в тех же условиях система с содержанием ДФА/ФА = 1:1 имеет вязкость 1700 сПз, а композиция с содержанием ДФА/ФА = 1,6:1 — 2600 сПз. На рис. 7 отображена зависимость вязкости смеси 100 частей ЭД-20 с 30 частями фурфуролацетоновых смол от температуры.

На основании этих данных мы делаем вывод, что оптимальным соотношением компонентов ДФА/ФА в фурфуролацетоновой смоле является отношение 1:1. Такой состав смолы позволяет сохранить эффективность разбавителя при достаточно большом содержании высокомолекулярного компонента.

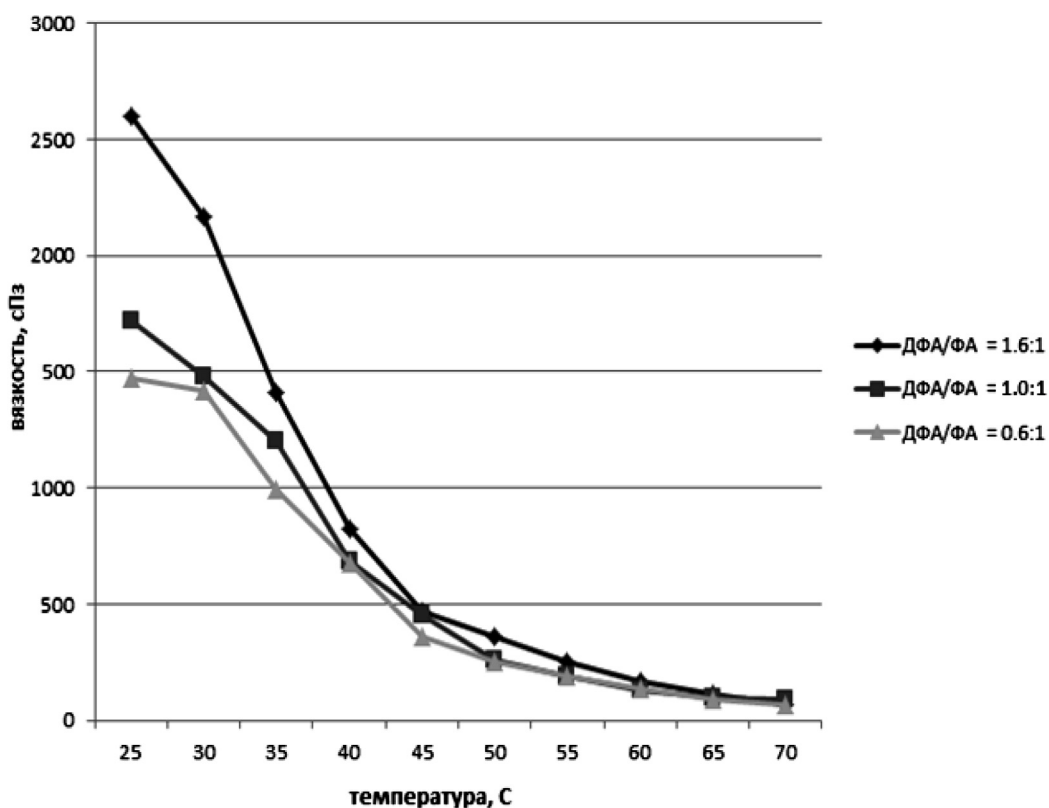


Рис. 7. Зависимость вязкости от температуры для эпоксиэфированных композиций

### Исследование продуктов реакции методом ЯМР

Для того чтобы определять соотношение продуктов реакции в реакционной смеси, требовался метод, позволяющий качественно и количественно контролировать ход реакции. Первоначально мы использовали метод ТСХ на пластинах *Silufol*, однако этот метод позволял проводить только качественную оценку. В итоге нами был выбран метод ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ . Вначале мы синтезировали и охарактеризовали образцы ДФА 2 (рис. 8) и ФА 1 (рис. 9).

На рис. 10 представлен спектр смеси ФА/ДФА в соотношении 1:1. Легко заметить, что дифференцировать сигналы в смеси ФА и ДФА в области 8–6 м. д. практически невозможно. Поэтому мы решили вычислять соотношение ФА и ДФА исходя из соотношения интегральных интенсивностей сигнала 2,28 м. д., соответствующего метильной группе ФА и интегральной интенсивности всех

остальных протонов, находящихся в области 7,7 м. д. и 6,2 м. д.

Таким образом, массовая доля ДФА вычисляется по формуле:

$$\omega_{\text{ФДМ}} = (S_{7,7-6,2} - 5) \cdot 0,157,$$

где  $S_{7,7-6,2}$  — интегральная интенсивность сигналов между 7,7 м.д. и 6,2 м.д.

Предложенный метод определения соотношения продуктов реакции является достаточно точным, универсальным и простым.

### Выводы

Нами была исследована реакция конденсации фурфурола и ацетона в щелочной среде, определены оптимальные условия реакции (температура, концентрация основания, количество растворителя) и разработан метод качественного и количественного определения продуктов реакции. Мы также показали, что отношение основных компонентов фурфуролацетоновой смолы ДФА/ФА = 1:1 является наилучшим для использования дан-

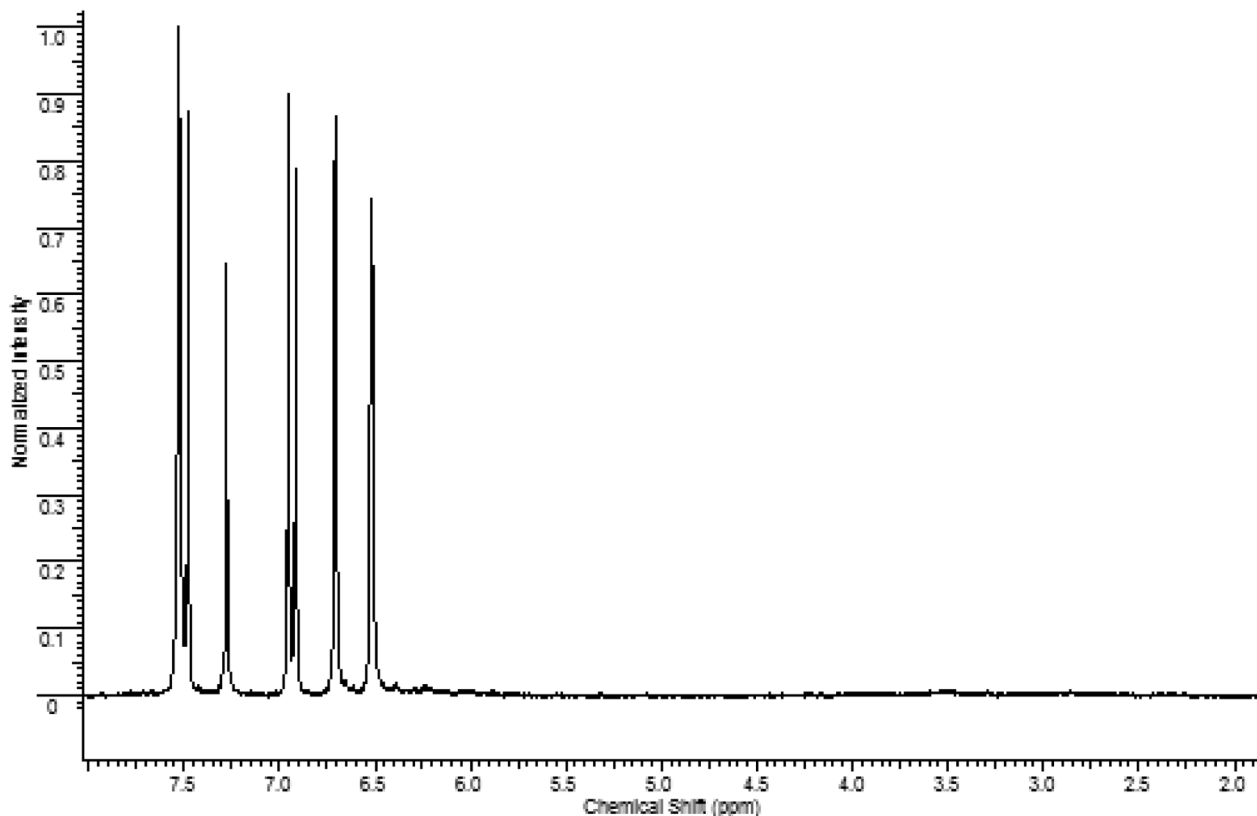


Рис. 8. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 2

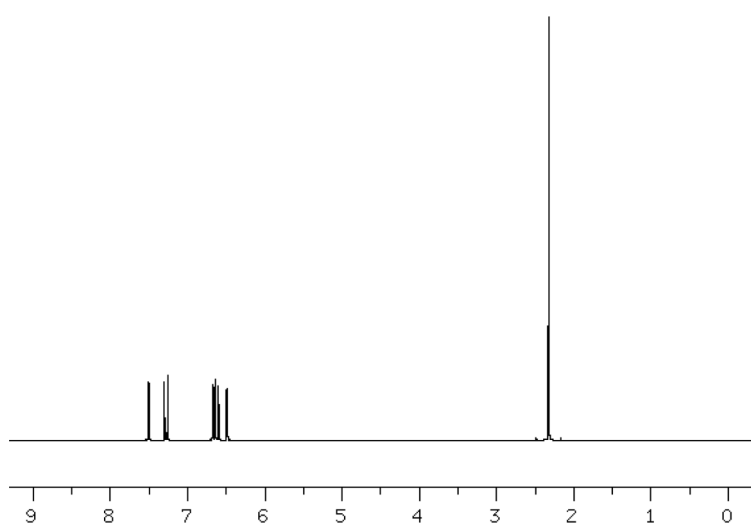
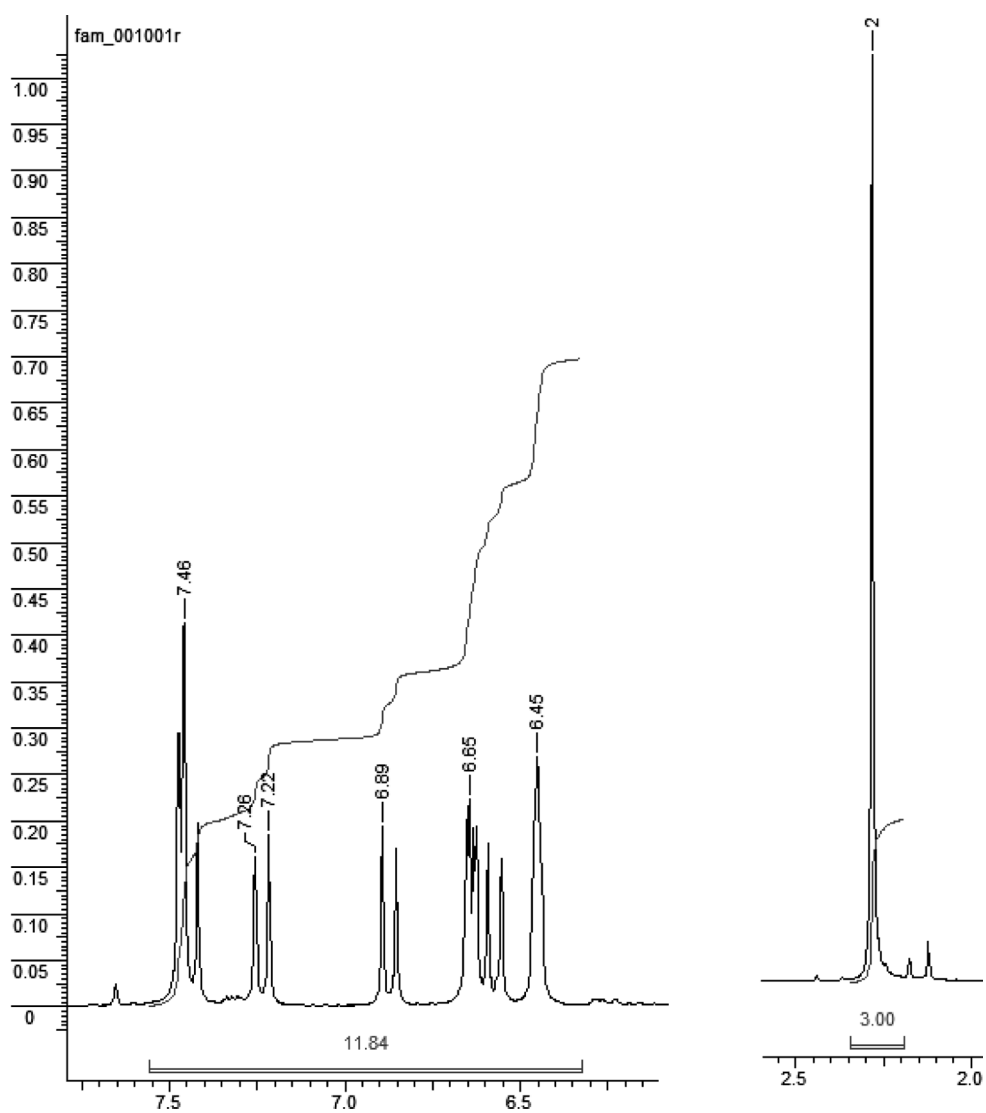
Рис. 9. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 1

Рис. 10. Спектр ЯМР смеси ФА/ДФА в соотношении 1:1

ной системы в качестве активного разбавителя эпоксициановых смол.

### Экспериментальная часть

Все реакции проводились в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником. К раствору 0,5 моль фурфурола и требуемого количества ацетона прибавляли заранее приготовленный и охлажденный раствор щелочи так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась более чем на 5 градусов выше комнатной. После окончания реакции реакционную смесь нейтрализовывали 50%-ным раствором серной кислоты до  $\text{pH} = 5$ , водный слой отделяли, органическую фазу промывали водой до нейтральной реакции, вновь отделяли и сушили в вакууме мембранного насоса 2 ч при температуре 50 °С.

Продукты охарактеризованы методом ПМР на приборе *Bruker Avance 400*. Вязкость измеряли на вискозиметре *Brookfield-LV* в режиме, рекомендованном производителем. Все образцы смол непосредственно перед измерением вязкости выдерживались в эксикаторе под вакуумом мембранного насоса до полного удаления пузырьков воздуха.

*Получение дифурфурилиденацетона 2.* Смесь 65,3 г (0,68 моль) фурфурола, 200 мл воды, 19,7 г (0,41 моль) ацетона и 2 мл 10% NaOH перемешивали при комнатной температуре 15 ч. Выпавшие желтоватые кристаллы отфильтровали, промыли холодной водой

и высушивали в вакууме мембранного насоса. Выход 70 г (96%),  $T_{\text{пл}}$ : 50–53 °С,  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta$  (м. д.) = 7,51 (д, 2H,  $J = 1,8$  Гц), 7,48 (д, 2H,  $J = 15,6$  Гц), 6,91 (д, 2H,  $J = 15,6$  Гц), 6,685 (д, 2H,  $J = 3,6$  Гц), 6,495 (дд, 2H,  $J = 1,8, 3,6$  Гц);

*Получение дифурфурилиденацетона 1.* Из синтезированной смеси ФА/ДФА в соотношении 1:1 фракционной перегонкой был выделен 1 г ФА I в виде желтоватого масла, медленно кристаллизующегося на воздухе.  $T_{\text{пл}}$ : 39–40 °С,  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц):  $\delta$  (м. д.) = 7,49 (д, 1H,  $J = 1,2$  Гц), 7,27 (д, 1H,  $J = 15,9$  Гц), 6,66 (д, 1H,  $J = 3,4$  Гц), 6,51 (д, 1H,  $J = 15,9$  Гц), 6,47 (дд, 1H,  $J = 3,4, 1,8$  Гц), 2,32 (с, 3H).

*Отдельные результаты настоящей работы получены при финансовой поддержке по проекту ГК 16.523.113012.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Справочник по композиционным материалам.* Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. Б.Э. Геллера. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
2. *Isacescu D.A., Avramescu F.* Reaction mechanism for the condensation of furfural with acetone catalyzed by sodium hydroxide. I. Systematization and interpretation of experimental results. *Revue Roumaine de Chimie*, 23, 5. P. 661–665
3. *Каменский И.В., Унгуреан Н.В.* Полимеры на основе продуктов конденсации фурфурола с ацетоном. Сообщение I // Пластические массы, 1960. № 8. С. 17–19.
4. *Patel A.A., Patel S.R.* Synthesis and characterization of furfural-acetone polymers // *European Polymer Journal*. 1983. Vol. 19. Iss. 3. P. 231–234.
5. *Raj L.M., Raj M.M., Patel H.S., Shah T.B.* Glass Reinforced Composites Based on (Epoxy-Furfural-Acetone) Resin Blends, // *International Journal of Polymeric Materials*. 2000. Vol. 46. Iss. 1–2.
6. *Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Зубакова Л.Б. и др.* Технология пластических масс. М.: Химия, 1988. 448 с.