

## ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА ФЛОРОГЛЮЦИНФУРФУРОЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ИХ АНАЛИЗ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ

Полуэктова В.А.<sup>1</sup>, Шаповалов Н.А.<sup>1</sup>, Мухачева В.Д.<sup>1</sup>, Макущенко И.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: [val.po@bk.ru](mailto:val.po@bk.ru)

При синтезе любых реакционноспособных олигомеров ученые и технологи сталкиваются со специфическими задачами: получение макромолекул нужной структуры и молекулярной массы и обеспечение образования на концах макромолекулы заданного числа функциональных групп заданного строения. Рассмотрено решение проблем синтеза пластифицирующей добавки на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров с помощью методов молекулярной спектроскопии. Изучены особенности инфракрасной спектроскопии макромолекул. Получены и расшифрованы ИК-спектры мономеров флороглюцина и фурфура, а также продукта их конденсации – флороглюцинфурфурольных олигомеров. Показано, что контроль синтеза и управление протекающими реакциями в процессе приготовления суперпластификатора для минеральных строительных суспензий на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров осуществляются сопоставительным анализом полученных ИК-спектров со спектром эталонного образца. Доказано, что ИК-спектры позволяют изучать структуру олигомеров и ее связь со способами получения и использования синтезированной добавки.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, флороглюцинфурфурольные олигомеры, синтез пластифицирующих добавок, суперпластификатор.

## PROBLEMS OF PHLOROGLUCINEPFURFUROL OLIGOMERS SYNTHESIS AND THEIR INFRARED SPECTRUM ANALYSIS

Poluektova V.A.<sup>1</sup>, Shapovalov N.A.<sup>1</sup>, Mukhacheva V.D.<sup>1</sup>, Makuschenko I.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, Kostyukov str., 46), e-mail: [val.po@bk.ru](mailto:val.po@bk.ru)

During the synthesis of any reactive oligomers scientists and technologists face specific tasks: production of macromolecules of the required structure and mass, support of formation of the given number of groups with the given structure on macromolecule ends. The decision of synthesis problems of plasticizer based on phloroglucinefurfural oligomers has been examined with the help of the molecular spectroscopy methods. The peculiarities of macromolecule infrared spectroscopy have been analyzed. The infrared spectrum of phloroglucine and furfural monomers have been received and decoded, as well as the infrared spectrum of their condensation product – phloroglucinefurfuraloligomers. It has been shown that during the process of the superplasticizer production for mineral building suspensions based on phloroglucinefurfural oligomers the synthesis control and the management of the proceeding reactions are realized by the comparative analysis of the received infrared spectrum the spectrum of the standard sample. It has been proved that the infrared spectrum allows to examine the structure of the oligomers and its link with the methods of the synthesized additive production and usage.

Keywords: infrared spectroscopy, phloroglucinefurfural oligomers, synthesis of plasticizers, superplasticizer.

Ведущая роль в регулировании подвижности строительных минеральных суспензий и в управлении процессами структурообразования в строительных изделиях и конструкциях отводится пластифицирующим добавкам. Наиболее востребованным представителем класса суперпластификаторов в России был и остается разжижитель С-3, представляющий собой продукт конденсации нафталинсульфоокислоты и формальдегида, однако его производство в последнее время столкнулось с проблемой дефицита нафталина и его высокой стоимостью. Поэтому работы в области синтеза и изучения механизма действия новых пластифицирующих добавок остаются актуальными и в наши дни.

Синтезированный нами высокоэффективный суперпластификатор СБ-ФФ на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров по своей активности не уступает лучшим отечественным и зарубежным аналогам [3-8].

Однако при синтезе любых реакционноспособных олигомеров ученые и, особенно, технологи на производстве сталкиваются со специфическими задачами: получить макромолекулы нужной структуры и молекулярной массы и обеспечить образование на концах макромолекулы заданного числа функциональных групп заданного строения. Каким бы путем не проводился синтез: катионной, анионной или радикальной полимеризацией или путем поликонденсации, процесс образования макромолекул с концевыми функциональными группами обычно состоит из многих стадий. При этом наряду с целевыми реакциями образования макромолекул заданной структуры и молекулярной массы, могут идти побочные, паразитные реакции, генерирующие дефектные макромолекулы. Для управления такими сложными реакциями нужно досконально знать их механизм.

ИК-спектроскопия макромолекул дает возможность контролировать условия получения реакционноспособных олигомеров и определять их состав и строение: тип концевых групп, наличие и тип разветвлений, характер межмолекулярного взаимодействия.

Макромолекулы имеют много колебательных степеней свободы, так как они содержат большое число атомов. Теория колебательных спектров макромолекул вытекает из теории колебания кристаллов. Существенное различие между этими теориями заключается в том, что в полимерных молекулах взаимодействие между элементарными звеньями вдоль цепи обычно значительно превосходит межмолекулярное взаимодействие в силу гибкости цепи. Благодаря этому можно рассматривать линейные макромолекулы как одномерные кристаллы.

Колебательный спектр изолированной молекулы можно получить в разреженном газе или инертном растворителе. При переходе к конденсированным системам (жидкость, твердое тело) приходится учитывать влияние соседних молекул на поглотительную функцию системы, что приводит к незначительному смещению частот, а также изменению симметрии силового поля и появлению новых полос поглощения. Кристаллы и регулярные молекулярные цепи в отличие от простых молекул обладают трансляционной симметрией, т.е. симметрией, которая передается по цепи при изменении ее энергетического состояния. ИК-спектры очень чувствительны к малейшим изменениям в химическом составе и структуре макромолекул.

В реальных условиях имеет место отклонение от идеальной регулярной структуры макромолекулы: неполная стереорегулярность, дефекты в строении решетки,

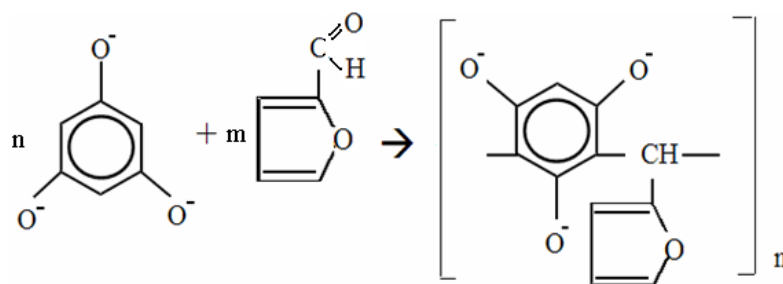
неоднородность по молекулярной массе, регулярные и нерегулярные складки цепей макромолекул и др.

Любой «дефект» вызывает обрыв цепи, так что получаемые спектры олигомерных веществ есть результат анализа цепных молекул разной длины, т.е. наложение спектров различных поворотных изомеров цепной молекулы. Это приводит с одной стороны к асимметричному уширению полос поглощения по сравнению с идеальной регулярной структурой, с другой стороны – к нарушению правил отбора и появлению полос, которые отсутствуют в спектре регулярной молекулы.

Помимо химического строения на колебательный спектр отдельных фрагментов цепи влияет положение одних звеньев относительно других, а также межмолекулярное взаимодействие между цепями, что позволяет изучать структуру олигомера и ее связь со способом получения и использования.

Из литературных источников [1] известно, что для химически родственных мономеров ИК-спектры их сополимеров имеют вид совмещенных спектров гомополимеров. При сополимеризации разнородных макромолекул спектры сополимеров имеют индивидуальный вид, отличающийся от спектров каждого гомополимера. В этом случае для определения состава сополимера большое значение имеет выбор полос поглощения, интенсивность которых зависит только от концентрации соответствующих мономерных звеньев. Для определения состава сополимеров спектральными методами создаются эталонные образцы или аттестованные искусственные смеси гомополимеров.

Синтез исследуемых олигомеров проводили путем поликонденсации флороглюцина с фурфуролом при температуре 70°C в щелочной среде. Схему протекания синтеза можно представить следующим образом:



Строение флороглюцинофурфурольных олигомеров (СБ-ФФ) определяли с помощью ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70.

Детальная интерпретация колебательного спектра макромолекулы связана с громоздкими вычислениями, однако в большинстве случаев можно ограничиться различными приближенными приемами. Например, для интерпретации колебательных спектров олигомеров необходимо и достаточно знать полосы поглощения характерных групп

звена макромолекул. Иногда такая единица совпадает с мономерным звеном цепи, в некоторых случаях она содержит два мономерных звена, либо включает лишь "половину" мономерного звена.

Известно, что альдегиды, кетоны и карбоксилсодержащие соединения нельзя идентифицировать только по положению полосы поглощения карбонильной группы  $C=O$ , которая входит во все эти молекулы. Кроме полосы поглощения, характерной для группы  $C=O$ , каждая другая функциональная группа дает дополнительную характеристическую полосу поглощения: альдегидная группа полосу  $C-H$ , карбоксильная  $-OH$ . И все же ИК-спектр не всегда позволяет однозначно решить вопрос о строении вещества, точно его идентифицировать, так как часто в одной области спектра поглощают несколько групп и полосы поглощения перекрываются. Поэтому помимо ИК-спектра полимера для его идентификации необходимы результаты качественного и количественного элементного анализа, а также определение спектров модельных соединений.

При анализе спектров следует учитывать, что число характеристических колебаний для данной химической группы будет различно в зависимости от того, принадлежит ли эта группа молекуле олигомера или мономера.

Полученные ИК-спектры мономеров фурфурола и флороглуцина, а также продукта конденсации олигомеров СБ-ФФ приведены на рис.1-3.

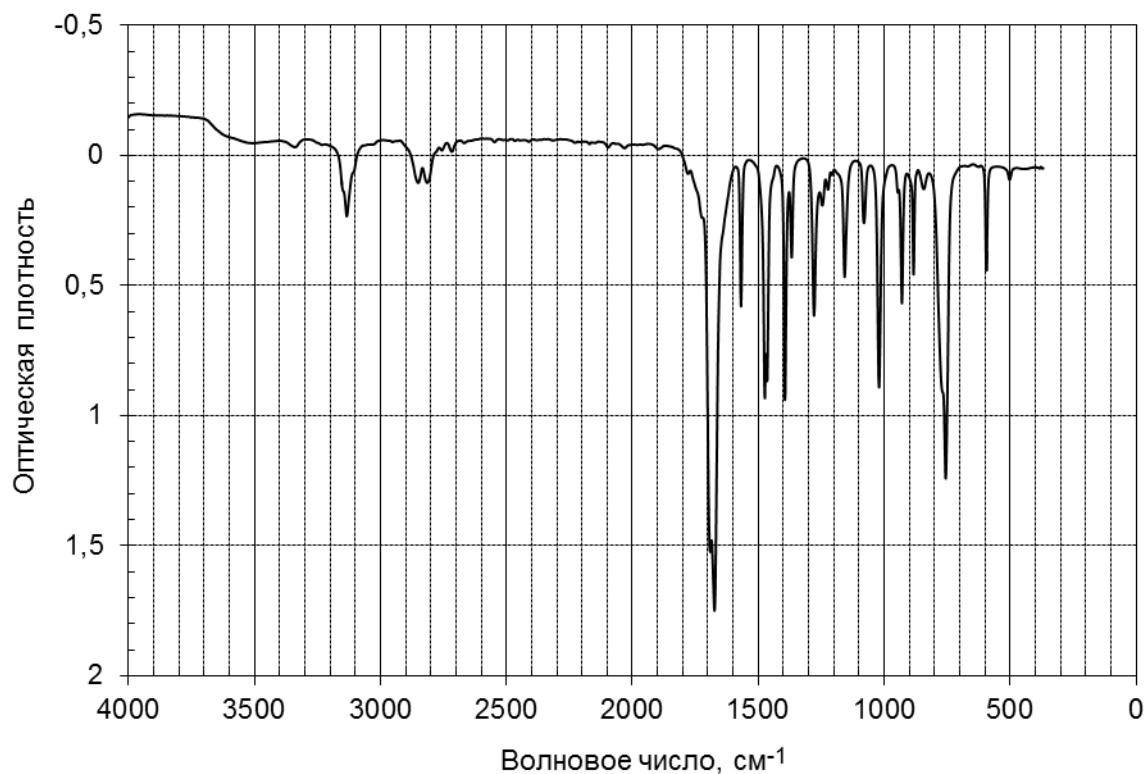
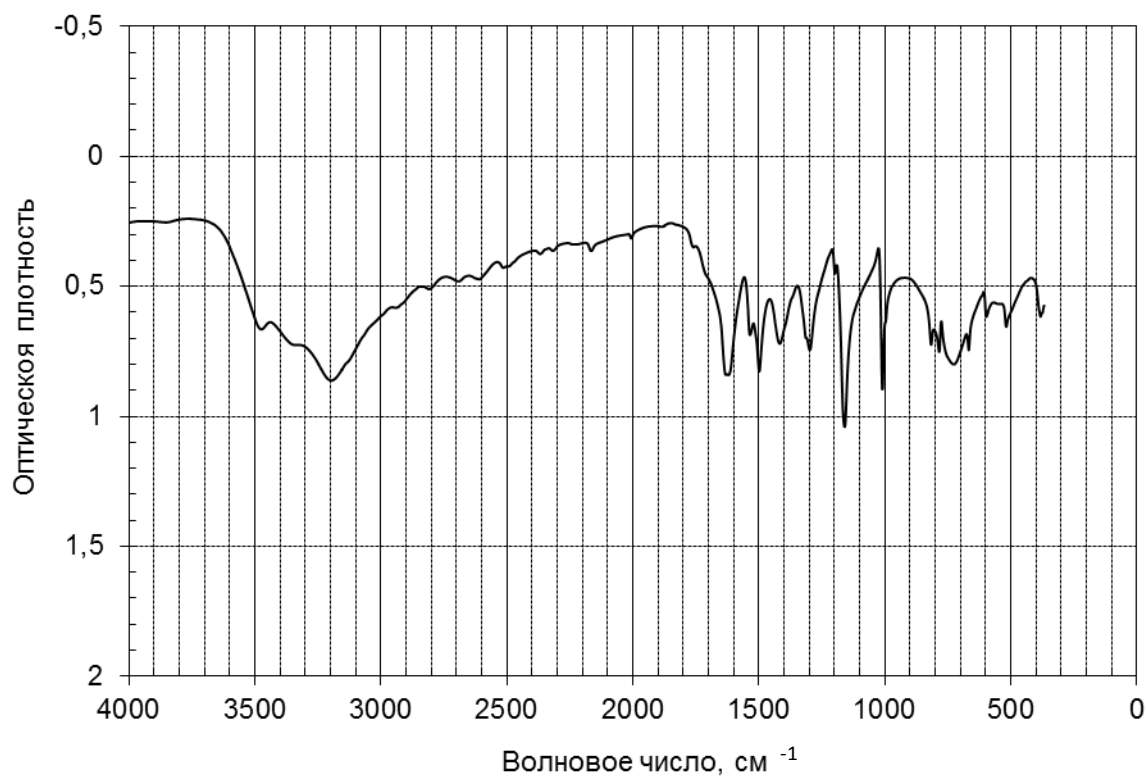
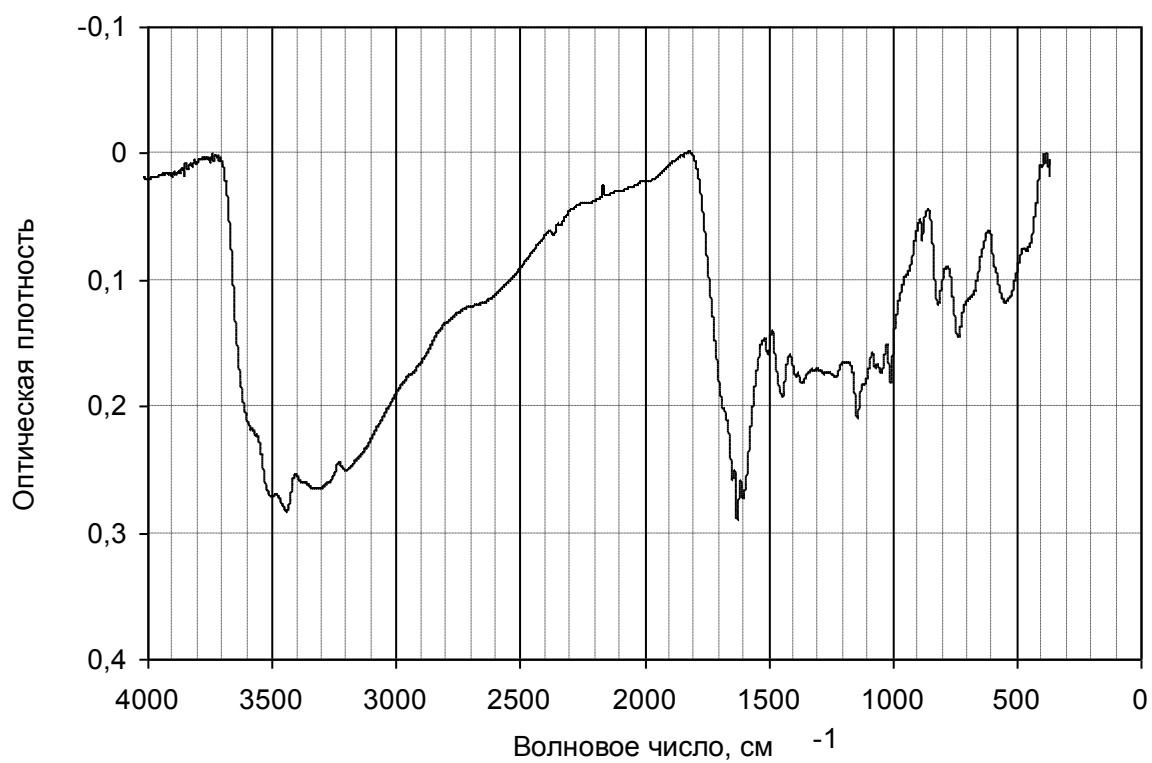


Рис.1. ИК- спектр фурфурола



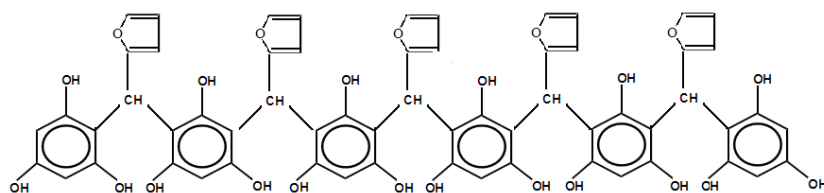
*Рис.2. ИК-спектр флороглуцина*



*Рис.3. ИК-спектр флороглюцинфурфурольных олигомеров СБ-ФФ*

Из соотнесения полос поглощения на ИК-спектрах мономеров и полученного олигомера видно, что в спектре СБ-ФФ сохраняются полосы в области  $1610\pm 5\text{ см}^{-1}$ ,  $1500\pm 10\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$  ароматического кольца);  $1370\pm 10\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}-\text{O}$  фенольные);  $1165\pm 10\text{ см}^{-1}$  (плоскостные деформационные колебания фенольных  $\text{OH}$ -групп);  $1075\pm 10\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  фуранового кольца); а полосы в области  $1680\pm 5\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ -карбонильные) исчезают. Появляется интенсивный пик в области  $3450\pm 10\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания атомов водорода групп  $\text{C}-\text{H}$ ).

На основании данных ИК-спектроскопии, других методов анализа [2] и проведенным расчетам (в среднем в одной молекуле содержится  $18\pm 0,5$  фенольных  $\text{OH}$ -групп) можно предположить, как наиболее вероятную, следующую схему  $\text{H}$ -формы молекулы олигомеров СБ-ФФ.



На производстве добавку СБ-ФФ рекомендуется получать и использовать в виде натриевых солей, хорошо

растворимых в воде. Состав и строение олигомеров достаточно периодически контролировать в центральной заводской лаборатории по ИК-спектру эталонного образца.

Флороглюцинфурфурольные олигомеры являются реакционноспособными, то есть, как и другие низкомолекулярные полимеры с  $M = 500-10\ 000$  различного строения, содержащие несколько реакционноспособных функциональных групп, способны к дальнейшим химическим превращениям в сравнительно мягких условиях, поэтому со временем происходит отверждение пластифицирующей добавки СБ-ФФ. С помощью ИК-спектроскопии был определен временной период существования флороглюцинфурфурольных олигомеров со средней молекулярной массой  $950\pm 10$  в виде 20%-го раствора суперпластификатора СБ-ФФ, что определило срок использования водного раствора добавки – 3 месяца со дня приготовления.

Таким образом, проблемы синтеза флороглюцинфурфурольных олигомеров, контроль и управление протекающими реакциями в процессе приготовления пластифицирующей добавки СБ-ФФ решаются с помощью методов молекулярной спектроскопии. ИК-спектроскопия позволяет изучать структуру олигомеров и ее связь со способами получения и использования синтезированной добавки.

*Работа выполнена в рамках научного проекта № 14-41-08015 р\_офи\_м при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области.*

#### Список литературы

1. Иголинская Н.М., Костенко О.В. Абсорбционная молекулярная спектроскопия полимеров // Метод. указ. к лабораторным работам по курсу «Современные методы исследования полимеров». Кемерово, 2006. 23с.
2. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Балятинская Л.Н. Синтез и строение суперпластификаторов на основе оксифенольных олигомеров // Фундаментальные исследования. 2013. №11(6). С. 1136-1141.
3. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Здоренко Н.М. Регулирование коллоидно-химических свойств каолиновых и глинистых суспензий комплексными добавками // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2011. Т. 15. № 9. С. 114-121.
4. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Здоренко Н.М. Комплексные разжижающие добавки для керамических шликеров // Стекло и керамика. 2009. № 8. С. 29-30.
5. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Ефимов К.А. Пластификатор на основе флороглюцина как разжижающая добавка для полиминеральных суспензий // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2006. № 6. С. 39-42.
6. Слюсарь А.А., Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Регулирование реологических свойств цементных смесей и бетонов добавками на основе оксифенолфурфурольных олигомеров // Строительные материалы, 2008. №7. С. 42-43.
7. Слюсарь О.А. Разжижающая добавка для каолиновых суспензий // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2003. №5. С. 139-144.
8. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. Влияние олигомерных электролитов на агрегативную устойчивость и реологические свойства водных минеральных суспензий // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 3. С. 384-390.

**Рецензенты:**

Борисов И.Н., д.т.н., профессор кафедры технологии ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Свергузова С.В., д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.