



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10996

### Эксклюзионная хроматография фурановых смол синтезированных электро(фото)химическим методом

Назим Рауф оглы Бекташи<sup>1✉</sup>, Этибар Мамед оглы Кулиев<sup>1</sup>,  
Вагиф Азиз оглы Джафаров<sup>1</sup>, Октай Валех оглы Аскеров<sup>1</sup>,  
Нелли Яковлевна Ищенко<sup>1</sup>, Эльнара Тельман кызы Асланова<sup>1</sup>,  
Дильбар Рушан кызы Нуруллаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт, Азербайджан,  
nazimbektash@gmail.com<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Методами электро- и фотоэлектрохимически инициированной полимеризации фурфуролового спирта и его пропиленхлоргидринового эфира осуществлен синтез фурановых смол. Эти методы имеют ряд преимуществ перед химическим. Во-первых, продуктом реакции являются пленки, локализованные уже на поверхности электрода и имеющие хорошую электропроводность. Другое достоинство метода – высокая стехиометрия процесса, позволяющая регулировать свойства молекулярно-массового распределения полимера в процессе его получения. Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований показали, что процесс полимеризации указанных соединений этими методами происходит по двум разным механизмам. Так, в первом случае протекает полимеризация с образованием низкомолекулярной фурановой смолы в виде индивидуального тримера и пентамера, а во втором, при фотоэлектрохимическом инициировании реакция происходит по механизму полимеризации диенов, образующихся при раскрытии фуранового кольца с образованием линейных олигодиенов, состоящих из элементарных звеньев с одной двойной связью. Показано, что при этом рост освещенности от  $20 \cdot 10^3$  до  $30 \cdot 10^3$  Лк, инициирование фурфуролового спирта сопровождается образованием олигомеров, молекулярными массами, колеблющимися в интервале 3220-4175 ( $M_w$ ) и 2300-2960 ( $M_n$ ) а инициирование пропиленхлоргидринового эфира в тех же условиях, приводит к образованию олигомеров растущими значениями молекулярных масс от 7345 до 9430 и от 4680 до 6110 ( $M_n$ ), до  $M_w=9430$  и  $M_n=6110$ . Растет также выход продуктов полимеризации исходных мономеров от примерно 45 до 70%. Электро- и фотоэлектрохимическая инициирования мономеров проведена в одинаковых условиях. Только во втором случае использованы лампы накаливания различной мощностью 150, 300 и 500 Вт, анодом и катодом служил графит. Электролит – водный раствор серной кислоты (0.5 М  $H_2SO_4$ ). Образец растворенный в диметилформамиде, вместе с фоновым электролитом помещали в электролизер, снабженный катодом и анодом из графита. С облучением реакционной зоны видимым светом инициированию осуществляли при плотности тока 0.1-0.15 А/см<sup>2</sup> и температуре в пределах 40-50°C. Время, требуемое для окислительной поликонденсации от 8 до 10 часов.

**Ключевые слова:** эксклюзионная хроматография, электрохимия, фотоэлектрохимия, фурановые смолы, молекулярно-массовое распределение

**Для цитирования:** Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М., Джафаров В.А., Аскеров О.В., Ищенко Н.Я., Асланова Э.А., Нуруллаева Д.Р. Эксклюзионная хроматография фурановых смол синтезированных электро(фото)химическим методом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 86-95. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10996>



Original article

## Size-exclusion chromatography of furan resins synthesized by an electro (photo)chemical method

Nazim R. Bektashi<sup>1</sup>✉, Etibar M. Kuliev<sup>1</sup>, Vagif A. Jafarov<sup>1</sup>, Oktay V. Askerov<sup>1</sup>, Nelli Ya. Ishchenko<sup>1</sup>, El'nara A. Aslanova<sup>1</sup>, Dil'bar R. Nurullayeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, nazimbektash@gmail.com✉

**Abstract.** The synthesis of furan resins was carried out using electro- and photoelectrochemically initiated polymerization of furfuryl alcohol and its propylene chlorohydrin ether. These methods have a number of advantages over chemical methods. Firstly, reaction products are films with good electrical conductivity, localized already on an electrode surface. Another advantage of the method is the high stoichiometry of the process, which allows controlling the properties of the molecular weight distribution of the polymer in the process of its production. The results of size exclusion chromatographic studies demonstrated that the process of polymerization of these compounds using these methods occurs according to two different mechanisms. Thus, in the first case, polymerization proceeds with the formation of a low molecular weight furan resin in the form of an individual trimer and pentamer, and in the second case, upon photoelectrochemical initiation, the reaction proceeds according to the mechanism of polymerization of dienes formed upon opening of the furan ring with the formation of linear oligodienes, consisting of elementary links with one double bond. It was shown that with the increase in illumination from 20·10<sup>3</sup> up to 30·10<sup>3</sup> Lux, the initiation of furfuryl alcohol was accompanied by the formation of oligomers, with molecular weights fluctuating in the range of 3220-4175 ( $M_w$ ) and 2300-2960 ( $M_n$ ) and the initiation of propylene chlorohydrin ether under the same conditions led to the formation of oligomers with increasing molecular weights from 7345 to 9430 and from 4680 to 6110 ( $M_n$ ), before  $M_w=9430$  and  $M_n=6110$ . The yield of polymerization products of the starting monomers also increased from about 45% to 70%. The electro- and photoelectrochemical initiation of the monomers was carried out under the same conditions. Only in the second case, incandescent lamps of various powers of 150, 300, and 500 W were used, graphite served as anode and cathode. The electrolyte was an aqueous solution of sulphuric acid (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The sample dissolved in dimethylformamide, together with the background electrolyte, was placed in an electrolytic cell equipped with a graphite cathode and anode. The initiation was carried out at a current density of 0.1-0.15 A/cm<sup>2</sup> and temperature within 40-50°C with irradiation of the reaction zone with visible light. The time required for oxidative polycondensation was from 8 to 10 hours.

**Keywords:** size exclusion chromatography, electrochemistry, photoelectrochemistry, furan resins, molecular weight distribution.

**For citation:** Bektashi N.R., Kuliev E.M., Jafarov V.A., Askerov O.V., Ishchenko N.Ya., Aslanova E.A., Nurullayeva D.R. Size-exclusion chromatography of furan resins synthesized by an electro (photo)chemical method. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 86-95. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10996>

### Введение

Термореактивные смолы, такие как феноло-формальдегидные, карбамидные, полиэфирные, фурановые, эпоксидные, кремнийорганические и т.д. относятся к числу важнейших смол, получаемых реакцией поликонденсации и широко применяются в технике и строительстве. Среди перечисленных смол немаловажные значения имеют фурановые (фуриловые) смолы, которые широко применяются при создании строительных матери-

алов, особенно при изготовлении полимербетонных, негорючих водостойких древесно-стружечных плит, антикоррозионных замазок (мастик), связующих в производстве стеклопластиков, плёнкообразующих лаков для антикоррозионных покрытий и т.д. Не отвержденные фурановые смолы на основе фурфурола, фурфурилового спирта и фурфурол-ацетоновых мономеров хорошо совмещаются с пластификаторами, термопластичными смолами, каучуками. Их сочетание с мономерными, олигомерными и полимерными добавками широко используют в

качестве модификаторов при получении композиционных материалов [1, 2]. Эти и многие другие области применения указанных смол делает их весьма перспективными в области создания полимерных композитов многоцелевого назначения.

### Теоретическая часть

Фурановые смолы (ФС) получили свое название за наличие в звене гетероциклического фуранового кольца. Один из широко применяемых способов получения ФС (ММ ~ 500-600) является поликонденсация фурфурола, фурфурилового спирта (ФФС) или их смесей, нагреванием (70-100°C) в присутствии малеинового ангидрида с последующей нейтрализацией щёлочью и сушкой продукта при 95-100°C в вакууме. ФФС также могут конденсироваться между собой, с другими альдегидами, кетонами, спиртами, а также с фенолами. При образовании олигомеров возможно возникновение мостиковых связей между циклами в результате частичной полимеризации по двойным связям. Не исключена также ионная полимеризация по двойным связям. При этом раскрытие цикла катализируются сильными протонными кислотами или кислотами Льюиса [3-5].

Одна из актуальных проблем синтеза полимеров – замена технологически сложных и дорогих химических процессов на относительно дешевые и простые. В этом плане электрохимическая полимеризация при электрохимическом иницировании и поликонденсации является наиболее прогрессивным и интенсивно развивающимся способом получения полимеров, особенно полимерных покрытий [6].

Из наших предыдущих исследований известно, что сочетание электрохимического метода с фотоэлектрохимическим, где образование свободных радикалов происходит при поглощении кванта световой энергии молекулой мономера, способствует образованию свободных радикалов и приводит к повышению выхода

полимера, к изменению параметров молекулярно-массового распределения (ММР) и т.д. Эти методы имеют ряд преимуществ перед химическим. Во-первых, продуктом реакции являются пленки, локализованные уже на поверхности электрода и имеющие хорошую электропроводность. Другое достоинство метода – высокая стехиометричность процесса, позволяющая регулировать молекулярно-массовое распределение полимера в процессе его получения [6].

В настоящей работе полимеризация ФФС и его пропиленхлоргидринового эфира (ПЭФФС) впервые осуществлена электро- и фотоэлектрохимическими методами (ЭХ, ФЭХ). Методом эксклюзионной хроматографии изучена динамика изменения молекулярных характеристик фурановых смол, полученных в исследуемых условиях.

### Экспериментальная часть

Электро- и фотоэлектрохимическая окислительная поликонденсация мономеров проведена по известной методике [7, 8]. В случае применения метода ФЭХ использовали лампы накаливания различной мощностью 150, 300 и 500 Вт, анодом и катодом служил графит. Электролит – водный раствор серной кислоты (0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). ФФС (ПЭФФС), растворенный в диметилформамиде, (2г) вместе с фоновым электролитом помещали в электролизер, снабженный катодом и анодом из графита. С облучением реакционной зоны видимым светом процесс окислительной поликонденсации осуществляли при плотности тока 0.1-0.15 А/см<sup>2</sup> и температуре в пределах 40-50°C. Время, требуемое для окислительной поликонденсации от 8 до 10 часов. Образующийся в объеме электролита продукт удаляли из раствора, после отгонки растворителя доводили до постоянной массы сушкой в вакуумном шкафу



Таблица 1. Молекулярно-массовое распределение фурановых смол, синтезированных методом электро- (образцы 1 и 2) и фотоэлектрохимически (образцы 3-8) инициированной полимеризации фурфурилового спирта и фурфурилового эфира пропиленхлоргидрина\*

Table 1. Molecular weight distribution of furan resins synthesized by electro- (samples 1 and 2) and photoelectrochemically (samples 3-8) initiated polymerization of furfuryl alcohol and propylene chlorohydrin furfuryl ether

№ п.п.	Соединение (мономер)	Степень освещенности, $Lk \cdot 10^{-3}$	$n^*$	ММР				Выход, %
				$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_p$	
1	I (ФФС)	-	3.38(4.35)	470	400	1.18	400	35
2	II (ПЭФФС)	-	4(5.16)	1200	980	1.22	980	33
3	III (ФФС)	20	23(32)	3220	2300	1.40	2440	48
4	III(ФФС)	25	26(37)	3760	2650	1.42	2870	58
5	III (ФФС)	30	29(41)	4175	2960	1.41	3290	66
6	IV(ПЭФФС)	20	26(38)	7345	4680	1.57	4955	52
7	IV(ПЭФФС)	25	29(41)	7970	5245	1.52	5525	58
8	IV (ПЭФФС)	30	32(49)	9430	6110	1.54	6345	68

\* $M_p - M_n$  на максимумах пиков.  $n^*$  – здесь и в таблице 2 – степени полимеризации соответствующих образцов по  $M_w$  и  $M_n$  (в скобках).

при температуре 40°C. Полученные олигомеры представляют собой густую жидкость и твердые аморфные вещества от светло- до темно-коричневого цвета.

Молекулярные массы (ММ) и параметры молекулярно-массового распределения (ММР) определяли на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы «Ково» (Чехия) с рефрактометрическим детектором. Использована колонка размером 3.3×150 мм, неподвижная фаза «Seraon-SGX» с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Элюентом служил диметилформамид, скорость его подачи 0.3 см<sup>3</sup>/мин,  $1 \text{ счет} = 0.13 \text{ см}^3$ , температура – комнатная. Калибровочную зависимость  $\lg M$  от  $V_R$  в диапазоне  $M = (2 \times 100) \cdot 10^2$  получали с использованием полиэтиленгликолевых стандартов описывающегося уравнением  $V_R = C_1 - C_2 \cdot \lg M$ , где,  $C_1 = 24,4$  и  $C_2 = 4,0$ .

Вычисления проведены по уравнениям:

$$M_w = \sum M_i \omega_i, \quad M_n = \frac{1}{\omega_i \sum M_i}$$

где  $M_i$  – молекулярная масса, соответствующая  $i$  площади хроматограммы,  $\omega_i$  – доля площади части  $i$ .

Среднечисленная функциональность  $f_n$  по двойным связям вычислена по формуле  $f_n = M_n/M_s$  по методике [9]. Величина  $M_s$  (эквивалентная ММ) получена из соотношения  $F \cdot 100/g$  – где  $F$  соответствует ММ связей  $C=C$ , равным – 26,  $g$  – их содержание. При этом содержание двойных связей определено методом озонирования на приборе АДС-4 при 0°C в растворе  $CCl_4$ . В качестве эталона стильбен с концентрацией  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Концентрация пробы 1 масс.%. ИК-спектральный анализ образцов осуществлен на спектрофотометре «Specord M-80» в области волновых чисел 400-3200 см<sup>-1</sup>.

### Обсуждение результатов

Исследование проводилось на фоне сравнения результатов, полученных как электро- (табл. 1, образцы 1 и 2), так и фотоэлектрохимическими методами (табл. 1, образцы 3-8). При этом наблюдали за динамикой изменения ММР в процессе образования ФС, при переходе от одного мономера к другому, т.е. от ФФС к ПЭФФС. Полученные результаты представлены ниже в таблице 1.

Как следует из этих данных, молекулярные массы ФС, синтезированные

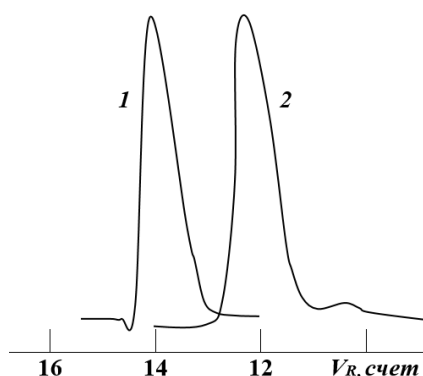
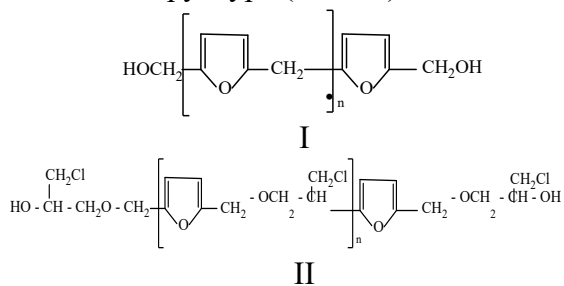


Рис 1. Эксклюзионные кривые ММР фурановой смолы синтезированной полимеризацией фурфурилового спирта (кривая 1) и его пропиленхлоргидринового эфира (кривая 2) электрохимическим методом. Условия хроматографирования (здесь и на рис. 2): Колонки размером 3.3×150 мм, адсорбент: Separon-SGX с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Детектор: рефрактометр. Элюент-ДМФА, скорость потока 0.3 см<sup>3</sup>/мин.

Fig. 1. Exclusion curves of MWD of furan resin synthesized by electrochemical polymerization of furfuryl alcohol (curve 1) and its propylene chlorohydrin ether (curve 2). Chromatographic conditions (here and in Fig. 2): Columns size 3.3×150 mm, adsorbent: Separon-SGX with a particle size of 7 μm and a porosity of 100 Å. Detector: refractometer. Eluent-DMF, flow rate 0.3 ml/min.

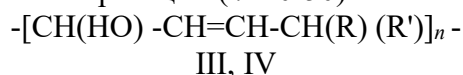
электрохимическим методом близки значениям, известным в литературе ( $M_n = 455$ ,  $M_w = 540$ ) [1, 2], а также теоретическим значениям, вычисленным по указанной ниже структуре ( $M \sim 450$ ):



Интересно отметить, что в обоих случаях близкая природа ФФС и ПЭФФС отражается на значениях их степени полимеризации. Так, в случае ЭХ практически полимеризация протекает образованием низкомолекулярной ФС в виде индивидуального тримера и пентамера ( $n=3, 5$ ), с небольшим количеством тетра- и гексамера ( $M_w = 470$  и 1200) (таблица, образцы 1 и 2; рис.1, кривые 1 и 2). Острый характер кривых также свидетельствует об индивидуальности полученных соединений. Выход продуктов в этом случае практически одинаков и составляет около 55%.

В отличие от метода ЭХ, фотоэлектрохимически инициированная полимеризация ФФС и ПЭФФС происходит с раскрытием фуранового кольца, свидетельством которого являлось отсутствие соответствующего сигнала в ИК-спектрах образующихся олигомеров (смотри ниже). По известным теоретическим представлениям можно полагать, что в этом случае в начальной стадии исследуемого процесса образуются *промежуточные диены*:

Пента-1,5-диол-2,4-диен (НО-СН=СН-СН=СН-СН<sub>2</sub>ОН) и пропиленхлоргидриновый эфир пента-1-ол-2,4 диена (НО-СН=СН-СН=СН-СН<sub>2</sub>-ОСН<sub>2</sub>-СН(ОН)-СН<sub>2</sub>Сl), которые далее подвергаются моментальной полимеризации по двойным связям приводящей к образованию олигомеров с сравнительно высокой степенью полимеризации ( $n \sim 20-50$ ):



где R и R' → СН<sub>2</sub>ОН (ФФС) и фрагменты -СН<sub>2</sub>-ОСН<sub>2</sub>-СН(ОН)-СН<sub>2</sub>Сl (ПЭФФС).

Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований продуктов

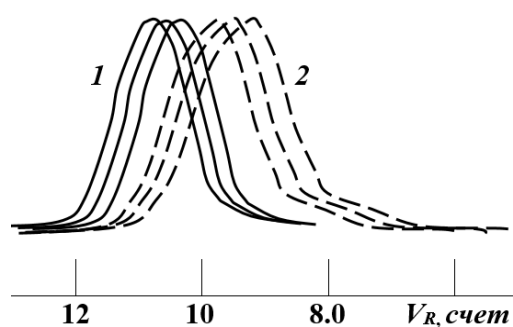


Рис. 2. Эксклюзионные кривые ММР фурановой смолы синтезированной полимеризацией фурфурилового спирта (кривые 1, сплошные линии) и его пропиленхлоргидринового эфира (кривые 2 – пунктиры) фотоэлектрохимическим методом.

Fig. 2. Exclusion curves of MWD of furan resin synthesized by polymerization of furfuryl alcohol (curves 1, solid lines) and its propylene chlorohydrin ether (curves 2 – dotted lines) by the photoelectrochemical method.

олигомеризации показали, что рост освещенности от  $20 \cdot 10^3$  до  $30 \cdot 10^3$  Лк, ФЭХ инициирование ФФС сопровождается образованием олигомера (III), значениями ММ колеблющимися в интервале 3220-4175 ( $M_w$ ) ( $n \rightarrow 32-41$ ) и 2300-2960 ( $M_n$ ) ( $n \rightarrow 23-29$ ) (табл., образцы 3-5). Ниже на рис. 1 представлены эксклюзионные кривые ММР указанных продуктов.

Установлено, что при этом наблюдается заметная тенденция к повышению значений параметров ММР, в том числе степени превращения мономера. Из представленных в таблице данных видно, что превращение исходного мономера в значительной степени зависит от освещенности и наименьший выход реакционных продуктов наблюдается при ее значении  $20 \cdot 10^3$  Лк. При этом выход продуктов полимеризации исходного мономера составлял 48%. Дальнейший рост освещенности приводит к повышению выхода до 66%. Как отмечено выше, рост значений ММ продуктов олигомеризации, сопровождается синхронным перемещением

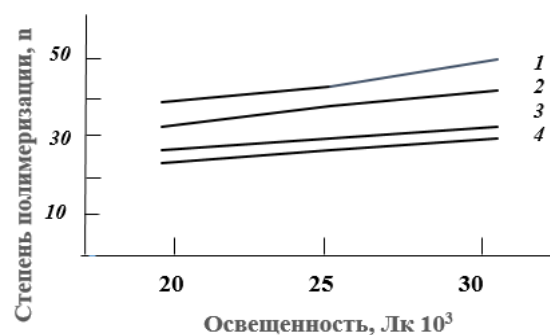


Рис. 3. Динамика изменения степени полимеризации олигомеров III и IV, вычисленная по параметрам ММР, в зависимости от освещенности. Кривые 1 и 3  $M_w$  (IV) и  $M_w$  (III), кривые 2 и 4  $M_n$  (IV) и  $M_n$  (III).

Fig. 3. Dynamics of change in the degree of polymerization of oligomers III and IV, calculated based on MWD parameters, depending on the illumination. Curves 1 and 3  $M_w$  (IV) and  $M_w$  (III), curves 2 and 4  $M_n$  (IV) and  $M_n$  (III).

кривых в сторону меньших удерживаемых объемов, т.е. больших значений ММ (кривые 1, на рис. 2, сплошные линии).

А ФЭХ инициирование ПЭФФС в тех же условиях, приводит к образованию олигомеров (IV) растущими значениями ММ от 7345 до 9430 ( $M_w$ ) ( $n \rightarrow 38-49$ ) и от 4680 до 6110 ( $M_n$ ) ( $n \rightarrow 26-32$ ), до  $M_w=9430$  ( $\sim 45$ ) и  $M_n=6110$  ( $\sim 32$ ) ( $30 \cdot 10^{-3}$  Лк). Как и в предыдущем случае происходит синхронное перемещение эксклюзионных кривых в сторону больших значений ММ (кривые 2, на рис. 2, пунктиры). Следует отметить, что при этом степень полидисперсности продуктов олигомеризации практически меняются в одинаковых уровнях ( $M_w/M_n=1.54-1.57$ ). В этом случае рост выхода олигомера достигает до 63%.

Зависимость степени полимеризации олигомеров III и IV, вычисленной по параметрам ММР, от освещенности, представлена на рис. 3.

Как следует из рисунка линейный характер зависимости степени полимеризации олигомеров III и IV от освещенности,

Таблица 2. Среднечисленные функциональности ( $f_n$ ) фурановых смол, синтезированных методом электро- (образцы 1 и 2) и фотоэлектрохимически (образцы 3-8) инициированной полимеризации фурфуроилового спирта и фурфуроилового эфира пропиленхлоргидрина  
 Table 2. Number-averaged functionalities ( $f_n$ ) of furan resins synthesized by electro- (samples 1 and 2) and photoelectrochemically (samples 3-8) initiated polymerization of furfuryl alcohol and propylene chlorohydrin furfuryl ether

№ п.п.	Соединение (мономер)	Степень освещенности, $Lk \cdot 10^{-3}$	$M_n$	$M_{экв}^*$	g C=C, масс. %	$f_n^{**}$
1	I (ФФС)	-	400	-	-	-
2	II (ПЭФФС)	-	980	-	-	-
3	III (ФФС)	20	2300	75	34.56	0.96(30,72)
4	III (ФФС)	25	2650	76	34.14	0.94(34,78)
5	III (ФФС)	30	2960	75	34.44	0.96(39,36)
6	IV(ПЭФФС)	20	4680	140	18.62	0.88(33,44)
7	IV(ПЭФФС)	25	5245	147	17.63	0.87(35,67)
8	IV (ПЭФФС)	30	6110	143	18.13	0.85(41,65)

$M_{экв}^*$  соответствует молекулярной массе одного элементарного звена;  $f_n^{**} = f_n^{общая}$  (в скобках) /  $n$ .

показывают, что рост цепи при формировании макромолекул носит упорядоченный характер. Эти факторы имеют важные значения при получении олигомеров с регулируемыми параметрами ММР.

Изучение функциональной характеристики исследуемых олигомеров показало, что в соответствии с представленной химической формулой они проявляют функциональность по двойным связям. В табл. 2 представлены функциональные характеристики полученных олигомеров. По данным таблицы близкое к единице значение среднечисленной функциональности по двойным связям, рассчитанное для одного элементарного звена ( $f_n=0.85-0.96$ ) указывает, что продукты ФЭХ инициированной полимеризации ФФС и ПФФС в основном состоят из линейных макромолекул, состоящих из элементарных звеньев с одной двойной связью. В случае олигомеров III, освещенность практически не влияет на их функциональные характеристики и значения  $f_n$ , по двойным связям, как указаны выше, варьируется на одном уровне (табл. 2, образцы 3-5). Фиксируется лишь слабая тенденция их к понижению, в случае олигомеров IV, от 0.88 до 0.85. Можно полагать, что сравнительно заниженные значения  $f_n$ , тогда как в идеальном случае

они должны быть равными единице, указывает на наличие в составе полученных продуктов в малом количестве разветвленных макромолекул гидроксил- (III) и пропиленхлоргидрин- (IV) содержащих олигоалифатические блоки. Указанное явление является характерной особенностью процесса полимеризации диенов. Так в случае олигомеров IV, при больших значениях ММ (9000-12000) (рис. 2,  $V_R=7.0-8.5$ ), наблюдаются размытые хвосты до 10% от общей площади пиков, соответствующие разветвленным макромолекулам пропиленхлоргидринсодержащими олигоалифатическими блоками.

Структура продуктов изучена и подтверждена методом ИК спектроскопии и выявлено, что на ИК-спектрах ФС I и II в области 3115-3120 и 1070-1080  $cm^{-1}$  присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей C-H и C-O-C в фурановых кольцах соответственно. Скелетные колебания фуранового кольца обнаруживаются в области 1548-1552  $cm^{-1}$ . А в области 1472-1474  $cm^{-1}$  проявляются валентные колебания двойных связей в фурановых кольцах. Полосы характерных для валентных колебаний  $CN_2$  наблюдаются при 2915  $cm^{-1}$ . Широкая интенсивная полоса поглощения с



максимумом в области  $3300\text{ см}^{-1}$ , соответствует валентному колебанию гидроксильной группы. В ИК спектре ФС II кроме этих сигналов в области  $2885\text{ см}^{-1}$  наблюдается полосы поглощения метоксигруппы и интенсивная полоса поглощения в области валентных колебаний  $580\text{--}800\text{ см}^{-1}$  групп C–Cl.

В ИК-спектре олигомеров III и IV, как и следовало ожидать, в областях  $2930$  и  $2880\text{ см}^{-1}$  наблюдались валентные колебания группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  соответственно. Широкая полоса поглощения в области  $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям ОН группы. Интенсивная полоса, наблюдаемая в области  $1640\text{ см}^{-1}$ , соответствует валентным колебаниям двойных связей. В ИК спектре ФС IV, как и в случае ФС II, кроме этих сигналов в области  $2885\text{ см}^{-1}$  зафиксированы полосы поглощения метоксигруппы, а в области валентных колебаний  $580\text{--}800\text{ см}^{-1}$  наблюдается полоса соответствующая группе C–Cl.

Таким образом, при переходе от ЭХ к ФЭХ наблюдаются два разных механизма полимеризации. Следует отметить, что разработанная методика радикальной олигомеризации ФФС и ПЭФФС, иници-

рованной ФЭХ методом, позволяет проводить реакцию в сравнительно мягких условиях, например, при низкой температуре и в низких значениях силы тока и получить олигомеры с высоким выходом и регулируемые параметрами ММР.

### Заключение

Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований показали, что процесс полимеризации фурфуролилового спирта и его пропиленхлоргидринового эфира методами ЭХ и ФЭХ происходит по двум разным механизмам. Так в первом случае протекает обычная полимеризация с образованием ФС, а во втором, реакция происходит по механизму полимеризации диенов, образующихся при раскрытии фуранового кольца с образованием линейных олигодиенов состоящих из элементарных звеньев с одной двойной связью.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

6. Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.

7. Кулиев Э.М., Бекташи Н.Р., Асланов Т.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов реакции олигомеризации этилендиамидадисульфоимида дисахаринкарбонической кислоты, синтезированной методом фотоэлектрохимии // *Химические проблемы*. 2014. № 2. С. 169-173.

8. Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М. Фотоэлектрохимическая олигомеризация  $\beta$ -хлорбутилметакрилата. // *Современные концепции научных исследований. Ежемесячный научный ж-л*. 2015. № 7. Ч. 3. С. 156-157.

9. Бекташи Н.Р. Исследование структурной неоднородности олигомеров методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. //

### Список литературы

1. Зефирова Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия. Т.5. М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. 783 с.

2. Николаев, А.Ф., Крыжановский, В.К., Бурлов, В.В. Технология полимерных материалов: учеб. пособие по спец. Хим. технология высокомолекулярных соединений под общ. ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. 533 с.

3. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 464 с.

4. Маматов Ю.М., Полимерные материалы на основе фурановых смол и их применение. М. Химия, 1975. 97 с.

5. Бессонов Н.В., Копыцина М.Н., Нелюб В.А. Синтез фурфуроли-декацетонов // *Ж. общей химии*. 2014. Т. 84, №12. С. 2023-2028.





Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 1. С. 64-72.

### References

1. Zefirov N.S., Kulov N.N. Chemical encyclopedia. Vol. 5. M.: Big Russian Encyclopedia, 1998. 783 p. (In Russ.)
2. Nikolaev A.F., Kryzhanovsky V.K., Burlov V.V. Polymer materials technology: textbook. manual for specials. Chem. technology of high molecular weight compounds under total. ed. VC. Kryzhanovsky. SPb : Professiya, 2008. 533 с. (In Russ.)
3. Gilchrist T. Chemistry of Heterocyclic Compounds. M.: Mir, 1996. 464 p. (In Russ.)
4. Mamatov Yu.M. Polymer materials based on furan resins and their application. M.: Khimiya. 1975. 97 p. (In Russ.)
5. Bessonov N.V., Kopytsina M.N., Nelyub V.A. Synthesis of furfuralideneacetones. *J. of General Chemistry*. 2014; 84(12): 2023.

6. Tarasevich M.R., Orlov S.B., Shkolnikov E.I. Electrochemistry of Polymers. M. Nauka, 1990. 238 p.

7. Kuliyeв E.M., Bektashi N.R., Aslanov T.A. Molecular weight distribution of the products of the oligomerization reaction of ethylenediamide disulfoimide of disaccharincarboxylic acid synthesized by photoelectrochemistry. *Chemical Problems*. 2014; 2: 169.

8. Bektashi N.R., Kuliev E.M. Photoelectrochemical oligomerization of  $\beta$ -chlorobutyl methacrylate. *Modern concepts of scientific research. Monthly scientific journal*. 2015; 7(3): 156.

9. Bektashi N.R. Investigation of the structural heterogeneity of oligomers by high performance liquid chromatography. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2018; 18(1): 64-72.

### Информация об авторах / Information about the authors

**Н.Р. Бекташи** – к.х.н., доцент лаборатории физико-химического анализа, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

**Э.М. Кулиев** – к.х.н., доцент лаборатории высоковетвленных полимеров, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

**В.А. Джафаров** – к.х.н., доцент, руководитель лаборатории олигомеров и полимеров специального назначения, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

**О.В. Аскеров** – к.х.н., доцент лаборатории олигомеров и полимеров специального назначения, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук, Сумгаит, Азербайджан

**Н.Я. Ищенко** – к.х.н., доцент, руководитель лаборатории физико-химического анализа, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

**Э.Т. Асланова** – к.х.н., доцент, руководитель лаборатории высоковетвленных полимеров,

**N.R. Bektashi** – Leading Researcher, Associate Professor of the Laboratory of Physical-Chemical Analysis, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, [nazimbektash@gmail.com](mailto:nazimbektash@gmail.com)

**E.M. Kuliev** – Associate Professor of the Laboratory of highly branched polymers, Institute of Polymer Materials National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, [ehtibar.g@ramblol.14](mailto:ehtibar.g@ramblol.14)

**V.A. Jafarov** – Associate Professor, Head of the Laboratory of Special-Purpose Oligomers and Polymers, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, [Vagifaziz@mail.ru](mailto:Vagifaziz@mail.ru)

**O.V. Askerov** – Associate Professor, Laboratory of Special Purpose Oligomers and Polymers, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences, Sumgait, Azerbaijan, [askerov.oktay39@mail.ru](mailto:askerov.oktay39@mail.ru)

**N.Ya. Ishchenko** – Associate Professor, Head of the Laboratory of Physical-Chemical Analysis, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, [nelly1949@yandex.ru](mailto:nelly1949@yandex.ru)

**E.T. Aslanova** – Associate Professor, Head of the Laboratory of highly branched polymers, Institute of



Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

**Д.Р. Нуруллаева** – руководитель отдела информационных телекоммуникаций и издательского дела, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, [elnaraslanova@rambler.ru](mailto:elnaraslanova@rambler.ru)

**D.R. Nurullayeva** – Head of Information Telecommunications and Publishing department, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, [ipoma@science.az](mailto:ipoma@science.az)

*Статья поступила в редакцию 17.05.2022; одобрена после рецензирования 7.09.2022; принята к публикации 21.09.2022.*

*The article was submitted 7.05.2022; approved after reviewing 7.09.2022; accepted for publication 21.09.2022.*