

PRÍSPEVOK K POLYMERIZÁCI 2-VINYLFURÁNU

I. ŠIMEK, M. HANUŠ

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Na možnosť polymerizácie 2-vinyľfuránu poukázali už C. Moureau, C. Dufraisse a J. R. Johnson [1]. Podrobnejšie sa polymerizáciou 2-vinyľfuránu zaoberali I. V. Andrejeva a M. M. Koton [2], ktorí sledovali procesy radikálového i iónového mechanizmu polymerizácie v bloku a v roztoku. Kinetiku polymerizácie sledovali dilatometricky pri teplotách 80—100 °C. Údaje o polymerizačnej rýchlosti sa značne rozchádzajú. M. M. Koton [3] zistil, že 2-vinyľfurán pri teplotách 70—100 °C polymerizuje značne pomalšie než styrén.

B. E. Sorenson [4] sa zaoberal použitím 2-vinyľfuránu ako základnej zložky lakov a náterových hmôt výbornej odolnosti voči vode. Polymerizácia sa uskutočňovala pod tlakom pri teplotách 180—200 °C. Pre iniciáciu polymerizácie sa odporúča použiť dibenzoylperoxyd, kyselinu furylakrylovú, ľadovú kyselinu octovú, kyselinu z lanového oleja, kyselinu kaprónovú, ozón, peroxyd vodíka a pod.

Predmetom nemeckého patentu [5] je polymerizácia a kopolymerizácia 2-vinyľfuránu v emulzii pri teplote miestnosti. Nevýhodou je dlhá doba polymerizácie (48—72 hodín). Emulzný polymér 2-vinyľfuránu je schopný vulkanizácie [6]. Vulkanizát má v porovnaní s vulkanizátmi z prírodného kaučuku horšie mechanické vlastnosti, ale vyznačuje sa výbornou odolnosťou voči aromatickým a alifatickým rozpúšťadlám.

V našej práci sme kvalitatívne preskúšali polymerizačnú schopnosť 2-vinyľfuránu v bloku; v oblasti kinetiky sme zistili konverzné krivky emulznej polymerizácie pre rôzne teploty.

Experimentálna časť

Predbežné pokusy

V predbežných pokusoch sme si overili polymerizačnú schopnosť 2-vinyľfuránu v rozmedzí teplôt 80—150 °C bez iniciátora, ako aj za iniciácie s radikálovým alebo iónovým mechanizmom. Polymerizáciu sme uskutočňovali v zatavených ampulkách o obsahu 3 ml monoméru. Pred zatavením sme prúdom suchého dusíka vytlačili vzduch, aby sa vylúčil vplyv vzdušného kyslíka. Ako iniciátor sme použili dibenzoylperoxyd, kyselinu mliečnu, kyselinu octovú, kyselinu mravčiu, kyselinu solnú, kyselinu fosforečnú a chlorid kremičitý.

Polyméry získané blokovoou polymerizáciou majú vo všeobecnosti nízky polymerizačný stupeň. Polymerizácia prebieha pomaly alebo za vyšších teplôt vedie k vzniku tmavo-sfarbených nerozpustných polymérov. V snahe pripraviť polymér o vyššom polymerizačnom stupni, pri zachovaní rozpustnosti a skrátení polymerizačného času, vykonalí sme sériu pokusov emulznej polymerizácie 2-vinyľfuránu.

Emulzná polymerizácia 2-vinylfuránu

Charakteristika surovín

Surový 2-vinylfurán, získaný dekarboxyláciou kyseliny β -(2-furyl)-akrylovej [7], prečistili sme takto: Pretrepal sa v oddeľovacom lieviku s rovnakým objemom 20 % NaOH a vodou do neutrálnej reakcie. Produkt sa nechal vymraziť pri -20°C , vysušil sa bezvodým síranom sodným a zrektifikoval sa na výplňovej kolóne o 7 TP za prídania 0,5 % hydrochinónu. B. v. = 99°C pri 753 mm Hg, $d_4^{18} = 0,9445$, $n_D^{18} = 1,4992$.

Oleát sodný, pripravený neutralizáciou kyseliny olejovej ch. č. vypočítaným množstvom NaOH ch. č.

Persíran sodný p. a.

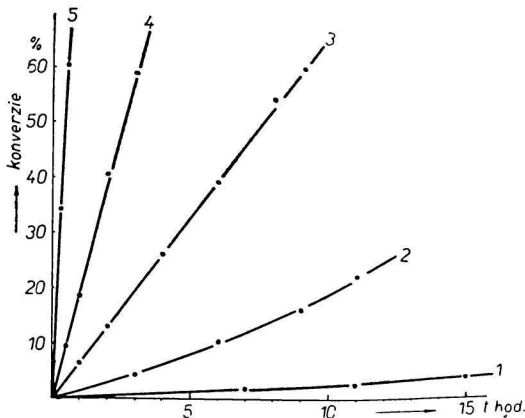
Etylalkohol čistý 96 %.

Pracovný postup

Emulzná polymerizácia sa uskutočňovala v 500 ml trojhrdlej banke, opatrenej miešadlom (160 ot./min.), teplomerom a spätným chladičom. Banka sa vyhrievala vodným kúpeľom s automatickou reguláciou teploty.

Do 100 g 10 % roztoku oleátu sodného sa pridalo 5 ml 30 % roztoku persíranu sodného. Po zapnutí miešadla a vytemperovaní na príslušnú teplotu sa priebehom 2 minút pridalo 50 g 2-vinylfuránu. V určitých časových intervaloch sa odoberala vzorka 10 ml emulzie, v ktorej sa po vyzrážaní polyméru 50 ml etanolu stanovilo percento konverzie vázkovou metódou. Polymér sa odsal na frite G3 a sušil pri 50°C .

Príslušné konverzné krivky pre rôzne teploty uvádzame na grafe 1.



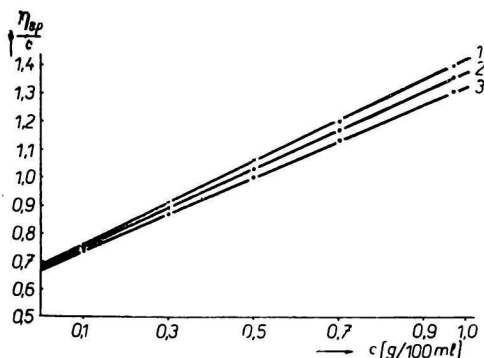
Graf 1. Závislosť percenta konverzie od polymerizačného času.
1. pri 17°C , 2. pri 30°C , 3. pri 40°C , 4. pri 50°C , 5. pri 60°C .

Zvýšenie teploty vedie spravidla k zníženiu polymerizačného stupňa. Za účelom zistenia, do akej miery sa tento vplyv prejavuje v danom prípade, stanovili sme pre získané polyméry limitné viskozitné čísla ako veličiny charakterizujúce príslušný polymerizačný stupeň. Limitné viskozitné číslo $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ sme zistili extrapoláciou závislosti

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ od c pre nulovú hodnotu koncentrácie polyméru. Špecifická viskozita je daná vzta-

hom $\eta_{sp} := \eta_{rel} - 1$. Relatívnu viskozitu sme zisťovali z pomeru prietokových časov roztoku polyméru a čistého rozpúšťadla. Ako rozpúšťadlo sme použili kryoskopický benzén. Čas prietoku sme merali v Úbbelohdeho viskozimetri č. 1 pri teplote $20 \pm 0,02$ °C.

Závislosť $\frac{\eta_{sp}}{c}$ od koncentrácie polyméru uvádzame na grafe 2.



Graf 2. Závislosť $\frac{\eta_{sp}}{c}$ od koncentrácie polyméru c .
1. pre 17 °C, 2. pre 40 °C, 3. pre 60 °C.

Výsledky a diskusia

Pri polymerizácii s radikálovou iniciáciou, ako aj bez iniciátora je polymerizačná rýchlosť v oblasti dolnej hranice skúmaných teplôt veľmi malá. Až zvýšením teploty nad 150 °C znateľne stúpa viskozita so zmenou farby polyméru.

Pri polymerizácii s iniciáciou iónového typu (organické a anorganické kyseliny, chlorid kremičitý) sa viskozita vzoriek v priebehu dvoch dní pri 90 °C zvyšuje veľmi málo. Zvýšením polymerizačnej teploty na 125 °C 2-vinylfurán za iniciácie organickými kyselinami poskytuje po 24 hodinách filmotvorný polymér, rozpustný v organických rozpúšťadlách, ktorý po ďalšom zvýšení teploty nad 150 °C sa mení v nerozpustný produkt. Anorganické kyseliny a chlorid kremičitý zrejme v oveľa väčšej miere vplyvajú na tvorbu priestorovej štruktúry už za relatívne nižšej teploty (125 °C) za vzniku červených až čiernych tmavosfarbených produktov. Je zrejme, že pri polymerizácii 2-vinylfuránu za prítomnosti kyselín, ako aj za vyšších teplôt sa polymerizácia neobmedzí len na vinylovú skupinu, ale zúčastnia sa jej aj dvojité väzby furánového kruhu, čo vedie k vzniku priestorovej štruktúry s jej zrejmyými dôsledkami, ako je nerozpustnosť a netaviteľnosť polymérov. V prítomnosti kyselín totiž nastáva adícia protónu na voľný elektrónový pár kyslíkového atómu, čím sa poruší vodivé spojenie furánového kruhu a do popredia vystúpi diénový charakter so sklonom k priestorovej polymerizácii.

Ukázalo sa, že emulznú polymerizáciu možno viesť za podstatne vyšších teplôt (50—60 °C), než sa uvádza v literatúre [5], bez toho, že by došlo k znateľnejšiemu poklesu polymerizačného stupňa. Polymerizačný čas sa tým skrátí zo 48 hodín na 5 hodín (50 °C), až 1 hodinu (60 °C) s výťažkom polyméru 85—90 %, čo z hľadiska hospodárnosti znamená značnú úsporu.

Emulzný polymér 2-vinylfuránu je svetlá elastická látka, rozpustná v acetóne, benzéne, chlórovaných alifatických rozpúšťadlách, esteroch a v pyridíne. Roztoky polyvinylfuránu zanechávajú po odparení rozpúšťadla lesklé filmy, odolné voči vode a zriedeným kyselinám. Dlhším státím na vzduchu dostávajú hnedú farbu a stávajú sa nerozpustnými. Toto vytvrdzovanie možno pripísať vplyvu vzdušného kyslíka, ktorý vedie k vzniku zosieťovanej štruktúry. Proces vytvrdzovania možno urýchliť zvýšením teploty. Pri 160 °C prebehne za 15 minút. Polyvinylfurán možno spracovať i priamo v podobe latexu. Filmy vzniknuté vysušením nanoseného latexu sú však krehké a majú malú priľnavosť. Latex vystavený účinku vzduchu na povrchu koaguluje. Možno ho stabilizovať prídavkom antioxydantov. Po pridaní 1 % fenyl- β -naftylamínu zostávala emulzia tekutá viac týždňov. Polymér vyzrážaný z latexu stabilizovaného fenyl- β -naftylamínom zachováva si elastické vlastnosti podstatne dlhšie než z nestabilizovaného, ktorý skrehne priebehom 24 hodín.

Súhrn

Blokovou polymerizáciou 2-vinylfuránu v atmosfére dusíka možno získať elastické polyméry svetlej farby, rozpustné v organických rozpúšťadlách. Polymerizačná rýchlosť je však pomerne malá. Použitie silných anorganických kyselín a SiCl_4 , ako aj termická polymerizácia za vyšších teplôt (okolo 150 °C) vedie k vzniku tvrdých, lesklých, tmavosfarbených, nerozpustných a netaviteľných polymérov. Pri emulznej polymerizácii iniciovanej persulfátom sodným sa zistila polymerizačná rýchlosť pri teplotách 17—60 °C. Ukázalo sa, že emulznú polymerizáciu možno viesť pri teplotách značne vyšších, než sa uvádza v literatúre. Zvýšením teploty na 50 °C sa doba polymerizácie skrátí približne desaťnásobne, bez toho, že by došlo k znateľnejšiemu poklesu polymerizačného stupňa.

ЗАМЕТКА К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ВИНИЛФУРАНА

И. ШИМЕР, М. ГАНУШ

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Bratislave

Выводы

Путем блочной полимеризации 2-винилфурана в среде азота можно получить гибкие полимеры светлой окраски, растворимые в органических растворителях. Скорость полимеризации сравнительно небольшая. Применением сильных неорганических кислот

и SiCl_4 , а также полимеризацией при повышенной температуре около 150°C получаются твердые, блестящие, темного цвета, не растворимые и не плавимые полимеры. При эмульсионной полимеризации иницированной персульфатом натрия была определена скорость полимеризации при температурах $17\text{--}60^\circ\text{C}$. Показалось, что эмульсионную полимеризацию можно вести при значительно высших, по сравнению с литературными данными, температурах. При 50°C время полимеризации приблизительно в 10 раз короче, причем степень полимеризации заметно не понижается.

Поступило в редакцию 21. 5. 1959 г.

BEITRAG ZUR POLYMERISATION DES 2-VINYLFURANS

I. ŠIMEK, M. HANUŠ

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Durch Blockpolymerisation von 2-Vinylfuran in einer Stickstoffatmosphäre kann man ein elastisches Polymer von heller Farbe gewinnen, welches in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist jedoch verhältnismässig klein. Die Verwendung starker anorganischer Säuren und SiCl_4 , ebenso auch die Polymerisation bei höheren Temperaturen um 150°C , führt zur Entstehung harter, glänzender, dunkelgefärbter, unlöslicher und nichtschmelzbarer Polymeren. Bei der durch Natriumpersulfat initiierten Emulsionspolymerisation wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Temperaturen von $17\text{--}60^\circ\text{C}$ ermittelt. Es hat sich gezeigt, dass die Emulsionspolymerisation bei bedeutend höheren Temperaturen vorgenommen werden kann, als diese in der Literatur angeführt werden. Durch Erhöhung der Temperatur auf 50°C wird die Dauer der Polymerisation annähernd um das 10-fache verkürzt, ohne dass es zu einem merklichen Sinken des Polymerisationsgrades kommt.

In die Redaktion eingelangt den 21. 5. 1959.

LITERATÚRA

1. Moureau C., Dufraise C., Johnson J. R., Ann. chim. 7, 17 (1927). — 2. Andrejeva I. V., Koton M. M., Dokl. Akad. nauk SSSR 110, 75 (1956). — 3. Koton M. M., Ž. prikl. chim. 14, 181 (1941). — 4. Sorenson B. E., USP 1 911 722 (1933). — 5. Bock W., Nem. patent 677 868 (1939). — 6. Mighton J., USP 2 390 446 (1945). — 7. Šimek I., Hanuš M., Chem. zvesti 13, 108 (1959).

Do redakcie došlo 21. 5. 1959

Adresa autorov:

Inž. Ivan Šimek, inž. Milan Hanuš, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.