

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 2

УДК 66.095.26:678-13:678.(746+744)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФУРФУРОЛА СО СТИРОЛОМ *

А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, З. А. Киракосян,
Г. С. Саркисян

В литературе имеются противоречивые данные относительно механизма превращения фурфурола в неплавкий черный полимер [1—5]. Большинство исследователей находят, что под действием кислых катализаторов происходит поликонденсация молекул фурфурола или поликонденсация фурфурола с продуктами его превращения. Однако мы считаем, что процесс осмоления фурфурола в безводной среде выявляет признаки реакции полимеризации; в противном случае невозможно объяснить существование таких фактов, как: 1) получение нерастворимого полимера при низких степенях превращения и при полном отсутствии низкомолекулярных продуктов конденсации (признак реакции полимеризации) и 2) термостабильность и черный цвет полимера.

Наша предыдущие работы показали, что масляный альдегид и бензальдегид в присутствии некоторых катализаторов [6] сополимеризуются со стиролом. В связи с этим возник интерес исследовать сополимеризацию фурфурола со стиролом под действием тех же катализаторов.

Экспериментальная часть

Работы проводили в атмосфере азота; очистку стирола см. [7]. Фурфурол марки ч.д.а. подвергли ректификации в вакууме и собрали фракцию в интервале 0,5°, которую сушили сульфатом кальция. Перед опытом фурфурол перегоняли с дефлегматором в вакууме (n_D^{20} 1,5262). Очищенный таким способом фурфурол в течение года не чернел.

Сополимеризацию проводили в ампулах. В ампулы вводили мономеры медицинским шприцем, затем после охлаждения сухим льдом добавляли катализатор. Сополимеры, полученные под действием перекиси бензоила (ПБ), очищали трехкратным пересаждением метанолом из бензольного раствора, когда мольная доля стирола в исходной смеси превышала 0,3. Когда же мольная доля была меньше 0,3, в вакууме удаляли мономеры, затем полимер промывали малым количеством метанола и пересаждали трижды гексаном из бензольного раствора. После очистки сополимеры сушили в вакууме до постоянного веса при 50°.

Сополимеры, полученные под действием катализаторов Фриделя — Крафтса, промывали бензолом и метанолом до прекращения окрашивания фильтрата. Очень малая часть сополимера растворялась в бензоле, однако, после осаждения очищенным бензином он переходил в нерастворимое состояние. Из бензольного фильтрата метанол не осаждает полимер (отсутствие полистирола в продукте полимеризации). Эфирант фтористого бора (ЭФБ) удаляли при промывании, остальные катализаторы удаляли промыванием соляной кислотой (1 : 1) до удаления Al^{3+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , затем продукт промывали дистиллированной водой; однако даже длительное промывание не дает возможности полностью освободиться от Cl^- . Ti^{4+} также удалялся с большим

* 8-е сообщение из серии «Гетероцепная сополимеризация».

Таблица 1

Данные о сополимеризации эквимолярных смесей стирола с фурфуролом под действием катализаторов в массе

Катализатор	Количество катализатора, мол. %	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	Степень превращения, %
AlCl ₃	1	50	—	6,85
AlCl ₃	1	20	312	10
SnCl ₄	0,5	20	768	14
FeCl ₃	1	50	31	9,6 *
ZnCl ₂	1	50	49	—
TiCl ₄	1	20	54 дня	25 *
Al ₂ O ₃	5	20, 50, 90	168, 78, 74	0
AlF ₃	5	20, 50, 90	168, 78, 74	0
Sn(O ₂ C ₂ H ₅) ₄	2	50, 70	65, 56	0
ПБ	1	70	64	2,5
BF ₃ · O(C ₂ H ₅) ₂	0,5	20	19 дней	10,7
B [OCH ₂ CH—(CH ₃) ₂] ₃	2	20	—	0

* От Cl⁻ промыть не удалось.

Таблица 2

Данные о сополимеризации стирола с фурфуролом под действием ЭФБ (0,5 мол. %) в массе при 50°

Мольная доля фурфурола в исходной смеси	Продолжительность реакции, часы	Степень превращения, %	Содержание С в сополимере, %	Мольная доля фурфурола в сополимере	Выделившийся НВг, моли на 100 г полимера	Расход Вг, моли на 100 г полимера	Количество альдегидных групп, моли на 100 г полимера
1,00	100	4,7	63,01; 63,11	1,00	—	—	0,18
0,91	25	9,4	69,58; 70,2	0,77	—	—	—
0,80	16	12,2	72,00	0,70	0,67 ± 0,05	0,70 ± 0,05	0,12
0,64	37	12,9	76,8	0,54	—	—	—
0,5	19 дней **	10,7	—	—	0,57	0,42	—
0,31	42	9,05 *	77,81	0,51	0,56	0,74	—
0,21	16	10,2	79,78	0,44	—	—	—
0,11	37	8,03	80,65	0,41	0,38 ± 0,06	0,52 ± 0,05	0,08
0,07	150	0,87 *	85,68	0,24	—	—	—

* При 0,3 мол. % ЭФБ. ** При 20°.

Таблица 3

Данные о сополимеризации фурфурола со стиролом под действием перекиси бензоила (от 1 до 5 мол. %) в массе при 70°

Мольная доля фурфурола в исходной смеси	Продолжительность реакции, часы	Выход, %	Содержание С в сополимере, %	Мольная доля фурфурола в сополимере	Выделившийся НВг, моли на 100 г полимера	Расход Вг, моли на 100 г полимера	Количество альдегидных групп, моли на 100 г полимера
0,91	41	42,1	69,39	0,78	—	—	0,26
0,90	74	44,3	74,34	0,72 *	—	—	0,23
0,80	41	8,7	77,65; 77,94	0,51	0,56	0,43	0,16
0,78	41	5,2	72,90; 72,74	0,67	0,57	0,45 ± 0,05	0,20
0,68	41	5,3	81,12	0,39	0,45 ± 0,06	0,34 ± 0,03	—
0,66	12	1,84	79,41	0,45	—	—	—
0,51	24	7,8	84,00	0,29	—	—	—
0,50	64	2,5	84,36	0,28	—	—	—
0,50	66	12,0	82,85	0,33	0,24	0,23	—
0,38	4	3,6	86,53	0,21 **	0,16	0,10	—
0,30	4	5,0	87,60	0,17	0,095	0,07	0,04
0,18	3	1,1	88,11	0,15	0,074 ± 0,02	0,058 ± 0,006	0,04
0,10	4	9,9	92,51	0,00	—	—	—

* η = 2 мл/г. ** η = 5 мл/г.

трудом после длительной промывки. Очищенные черные нерастворимые полимеры сушили в вакууме до постоянного веса при 70°. Эти полимеры не реагируют с 80%-ной серной кислотой при 70° в течение одного месяца.

Сополимеризацию фурана со стиролом проводили вышеописанным методом, а полимеры очищали трехкратным переосаждением метанолом из бензольного раствора.

В сополимерах, полученных под действием ПБ и ЭФБ, определены альдегидные группы методом оксимирования [8], но с тем различием, что параллельно ставили холостой опыт и титрование проводили на рН-метре до рН-2,65 (черные полимеры были в тонкоизмельченном состоянии). Эти же сополимеры бромировали по [9].

Полученные данные и их обсуждение

Данные о сополимеризации стирола с фурфуролом (M_1) под действием разных катализаторов приведены в табл. 1.

Из этих данных следует, что фурфурол сополимеризуется со стиролом только под действием сильных кислот Льюиса.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации под действием ЭФБ подчиняется уравнению Майо и Льюиса ($r_1 = 0,27$, $r_2 = 0,1$) (см. табл. 2 и рис. 1).

Значения констант указывают на то, что получается истинный сополимер, и мономеры имеют тенденцию чередоваться. Однако возникает вопрос, как реагирует фурфурол при сополимеризации под действием ЭФБ. Для выяснения этого вопроса исследована сополимеризация фурфурола со стиролом под действием ПБ (см. табл. 3 и рис. 1), в случае которого можно с большей вероятностью исключить реакцию замыкания цикла. Определены константы сополимеризации в присутствии ПБ: $r_1 = 0,25$, $r_2 = 2,0$. Величины констант указывают на то, что стирол более активен, чем фурфурол. Фурфурол является сильным замедлителем реакции полимеризации, поэтому необходимо большое количество инициатора.

С целью получения дополнительных данных в полученных сополимерах определены альдегидные группы (методом оксимирования) и двойные связи (методом бромирования) (см. табл. 2 и 3). Результаты оксимирования показывают, что при радикальной сополимеризации независимо от количества фурфурола в сополимере расходуется почти 69% карбонильных групп. При катионной сополимеризации из альдегидных групп ~18% остается в сополимере, а остальные расходуются (если они количественно определяются в хорошо измельченной пробе).

Результаты бромирования сополимера, полученного под действием ПБ, показывают, что на моль фурфурола расходуется менее одного моля брома с выделением немного больше эквивалентного количества бромистого водорода. Это указывает на то, что кроме реакции замещения протекает и реакция эlimинирования бромистого водорода. В случае сополимера, полученного под действием ЭФБ, на моль фурфурола также расходуется приблизительно моль брома с выделением немного меньшего количества бромистого водорода. В связи с этим нужно указать, что фуран со стиролом (0,45 мол.% в исходной смеси) под действием ПБ не сополимеризуется (получается чистый полистирол, содержание С = 92,0%), но сополимеризуется под действием ЭФБ с образованием белого сополимера. При сополимеризации смеси мономеров, содержащей 80 мол.% фурана, получается сополимер, содержащий 58 мол.% фурана.

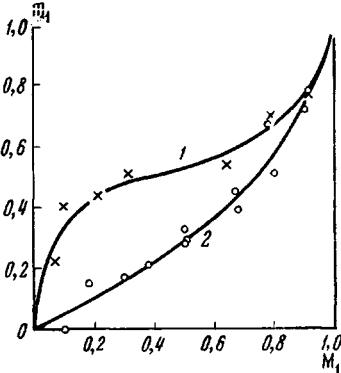


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации фурфурола со стиролом в мас- се под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при 50° (1) и ПБ при 70° (2)

M_1 — мольная доля фурфурола в исходной смеси, m_1 — мольная доля фурфурола в сополимере

Сняты также ИК-спектры полимеров на спектрофотометре UR-10 (рис. 2). В отличие от спектра радикального сополимера, спектры полимера и сополимера и полимера фурфурола, полученные под действием ЭФБ, нечеткие и имеют мало полос поглощения, что, по-видимому, связано с полисопряженной структурой сополимера. Наличие полисопряженных частей в сополимере доказывает также спектр ЭПР. Эти полимеры в спектре ЭПР имеют поглощение, аналогичное с углем.

В одном из последних исследований механизма полимеризации фурфурола и его производных Каменский и др. [2] заключили, что под действием кислот фурфурол подвергается поликонденсации с образованием продукта с гидроксильными группами, который одновременно реагирует с фурфуролом за счет гидроксильных групп с образованием сетчатого полимера. Исходя из этой схемы, количество альдегидных групп в полимере должно быть равно количеству выделившихся молей воды плюс единица, а согласно данным работы [3], наоборот с уменьшением количества альдегидных групп в полимере количество воды увеличивается. При поликонденсации неизбежно присутствие совместно с полимером и мономером еще и олигомерных продуктов поликонденсации, однако последние никогда в продуктах реакции не были обнаружены. Последнее может иметь место только в том случае, когда скорость реакции димера и более высоких олигомеров (тримера, тетрамера и т. д.) с фурфуролом, будет намного больше, чем скорость реакции фурфурола с фурфуролом, что мало вероятно; следовательно, реакцию поликонденсации, как основную реакцию, можно исключить. Наши данные: а) стирол

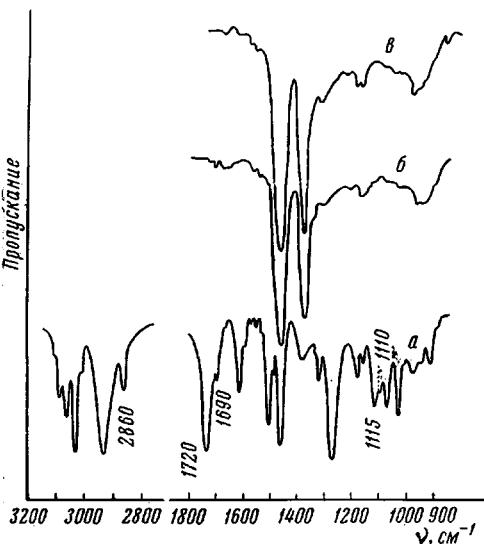
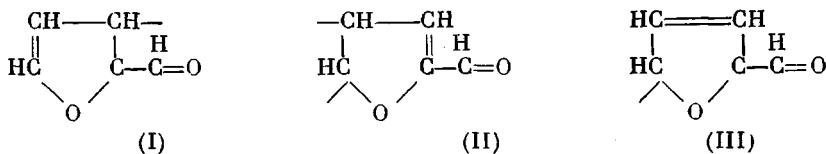


Рис. 2. ИК-спектры:

а — сополимера фурфурола со стиролом, полученного под действием ПВ (пленка); б — полимера фурфурола, полученного под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (паста в вазелиновом масле); в — сополимера фурфурола со стиролом, полученного под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (паста в вазелиновом масле)

сополимеризуется с фурфуролом, б) скорость сополимеризации зависит от количества стирола, в) почти постоянный состав полученного сополимера независимо от состава исходной смеси — тоже подтверждает вышеизложенное.

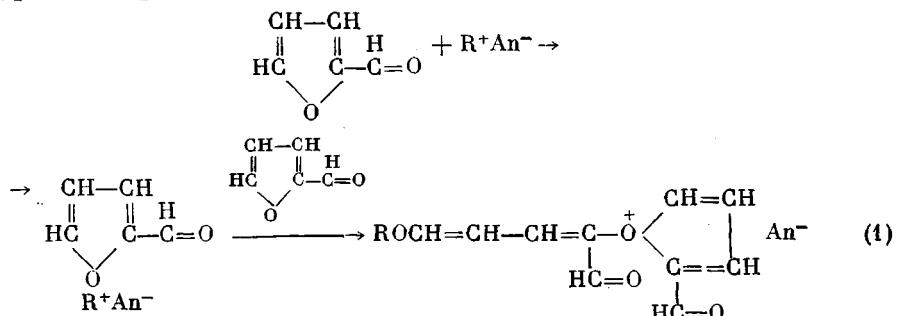
Согласно данным о сополимеризации стирола с фурфуролом под действием ПВ, вероятно, протекают две реакции: 1) реакция с участием альдегидных групп и 2) реакция с участием кольца фурфурола (см. данные оксимирования в табл. 3 и спектр на рис. 2). Из ИК-спектра (рис. 2) видно, что происходит очень сильное понижение интенсивностей поглощения сопряженной $\text{C}=\text{O}$ альдегидной группы ($1675-1690 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}-\text{H}$ -связи альдегидной группы при 2820 и 2860 см^{-1} . Эти данные вместе с результатами оксимирования показывают, что альдегидные группы в основном расходятся, а поглощение при 1100 и 1115 см^{-1} можно рассматривать как доказательство присутствия неароматической $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связи в сополимере. В пользу реакции с участием кольца фурфурола говорит поглощение при 1720 см^{-1} , что указывает на присутствие несопряженной альдегидной группы, образующейся при реакции фурфурола за счет 2,3- или 2,5-присоединения (см. формулы I и III). Наличие частичного поглощения при 1690 см^{-1} указывает на возможность 4,5-присоединения (формула II) [10].



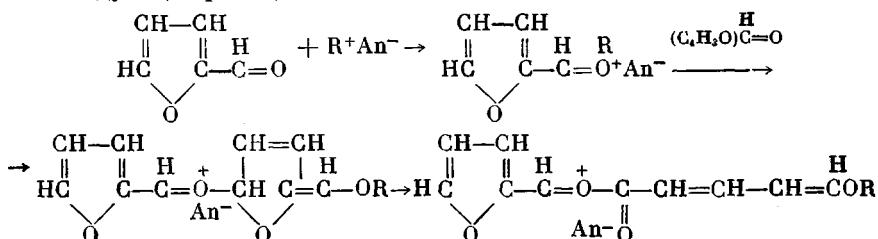
Спектр сополимера рассмотрен совместно со спектрами полистирола и фурфурова.

При сополимеризации под действием ПБ все сополимеры хорошо растворимы, они белого или желтого цвета, и их спектр резко отличается от спектра сополимеров, полученных под действием катионных катализаторов, имеющих черный цвет и практически нерастворимых в обычных растворителях.

Все вышеуказанное приводит к мысли, что при катионной полимеризации и сополимеризации фурфурова протекают реакции, приводящие к полисопряженным структурам. Такой реакцией является полимеризация фурфурова с открытием цикла согласно уравнению:

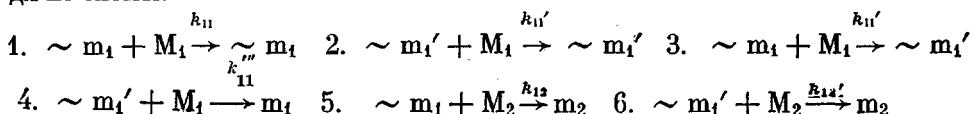


Если альдегидные группы действительно расходуются и наш метод определения дает количественные результаты, тогда реакция (1) является одной из возможностей полимеризации фурфурова. Другой возможностью является следующая реакция:



При вышеуказанной полимеризации возможно образование также спиральных полимеров, благодаря возможности реакции сополимеризации полимера с растущей цепью другого полимера. Характер полимеров, полученных под действием кислот в водной среде [1], также указывает на полисопряженную структуру полимера, однако в водной среде количество побочных реакций увеличивается и более вероятным становится одновременное протекание нескольких различных реакций.

Полученные зависимости состава сополимера от состава исходной смеси описываются обычным уравнением состава сополимера; однако, если учесть, что при радикальной сополимеризации фурфурол реагирует двояким образом, то использовать уравнение Майо — Льюиса для данного случая нельзя. Поэтому нами выведено уравнение состава сополимера, исходя из схемы:





Если имеет место квазистационарность активных центров, а скоростью расхода мономера на другие реакции можно пренебречь по сравнению с их расходами на рост цепи, тогда:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \frac{k_{11}[m_1] + k_{11}'[m_1'] + k_{11}''m_1 + k_{11}'''m_1' + k_{21}m_2 + k_{21}'m_2}{k_{12}'m_1' + k_{12}m_1 + k_{22}m_2}$$

$$k_{11}''m_1M_1 + k_{12}m_1M_2 = k_{11}'''m_1'M_1 + k_{21}m_2M_1$$

$$k_{11}'''m_1'M_1 + k_{12}'m_1'M_2 = k_{11}''m_1M_1 + k_{21}'m_2M_1$$

Решение этих уравнений дает:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1}{1 + r_2/S} + S \frac{[(r_1 + r_1')(r_1'''S + a) + (r_1'' + r_1''')(r_1'S + 1 - a)]}{(1 + r_2/S)(r_1'''S + 1 + r_1'S)}, \quad (2)$$

где

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_1' = \frac{k_{11}''}{k_{12}'}, \quad r_1'' = \frac{k_{11}'}{k_{12}'}, \quad r_1''' = \frac{k_{11}'''}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21} + k_{21}'}, \quad a = \frac{k_{21}}{k_{21} + k_{21}'}$$

Если $r_1 + r_1' = r_1'' + r_1'''$ (2), тогда $d[M_1]/d[M_2] = S[(r_1 + r_1')S + 1]/(S + r_2)$. Таким образом, уравнение (1) превращается в уравнение Майо и Льюиса с той разницей, что найденная константа является суммой двух констант; это и понятно, так как в равенстве (2) скорости присоединения мономера M_1 к радикалам m_1 и m_1' равны.

С таким приближением в действительности наши данные могут быть выражены уравнением Майо — Льюиса.

Выводы

1. Исследована сополимеризация фурфурола (M_1) со стиролом под действием эфирата фтористого бора (ЭФБ) и перекиси бензоила (ПБ) и определены $r_1 = 0,27$, $r_2 = 0,1$ (ЭФБ) и $r_1 = 0,25$, $r_2 = 2,0$ (ПБ).

2. Определено количество альдегидных групп в сополимерах. Методом бромирования показано, что сополимеры участвуют в основном в реакции замещения.

3. Сняты ИК-спектры сополимеров и на основании их и предыдущих данных предложен механизм реакции сополимеризации.

4. Выведено уравнение состава сополимера, когда один из мономеров реагирует двояким образом с образованием двух разных активных центров.

Ереванский государственный университет
Физико-техническая лаборатория АН АрмССР

Поступила в редакцию
21 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

4. A. P. Dunlop, E. N. Peters, *The Furans*, N. Y. 1953, p. 395.
2. М. В. Каменский, Н. В. Унгуреан, В. И. Итинский, Пласт. массы, 1960, № 10, 8.
3. F. A. H. Rice, A. R. Johnson, J. Organ. Chem., 23, 1966, 1958.
4. M. V. Natesan, P. Ghosh, P. K. Choudhury, J. Indian Chem. Soc. 36, 215, 1959; N. Dutta, P. K. Choudhury, J. Indian Chem. Soc., 38, 407, 1961; РЖХим, 1962, 7P45.

5. N. O. Caloway, Iowa State Coll. J. Sci., 9, 141, 1934; Chem. Abstrs., 29, 5443, 1935.
 6. A. A. Дургариан, А. О. Агумян, Высокомолек. соед., 5, 1755, 1963.
 7. A. A. Дургариан, А. С. Григорян, Арм. химич. ж., 21, № 1, 1968.
 8. Э. Льюис, Аналитическая химия полимеров. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 386.
 9. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 287.
 10. А. А. Щербаков, Фурфурол, Гостехиздат УССР, Киев, 1962, стр. 154.
-

COPOLYMERIZATION OF FURFUROL WITH STYRENE

*A. A. Durgaryan, Zh. N. Terlemezyan, Z. A. Kirakosyan,
G. S. Sarkisyan*

Summary

It has been studied copolymerization of furfurol (M_1) with styrene caused with Friedel — Crafts catalysts and benzoyl peroxide (BP). Copolymerization constants are $r_1 = 0,27$, $r_2 = 0,1$ ($BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$) and $r_1 = 0,25$ and $r_2 = 2,0$ (PB). The amount of aldehyde groups in the copolymers has been determined. As shown by bromination that the copolymers mainly take part in substitution reaction. Infrared spectra of the polymers have been taken. The reaction mechanism is proposed. The copolymerization equation for the case when one of the monomers reacts in dual way to give two active centers have been derived.
