

## KOPOLYMERIZÁCIA 2-VINYLFURÁNU S VINYLIDÉNCHLORIDOM STANOVENIE KOPOLYMERIZAČNÝCH PARAMETROV

Š. KAMENÁR, I. ŠIMEK, E. REGENSBÖGENOVÁ

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pozoruhodný rozvoj furánovej chémie v posledných rokoch vyžaduje intenzívnejší prieskum možností použitia furánových derivátov. Kopolyméry 2-vinylfuránu predstavujú v závislosti od použitého komonoméru rozličné produkty od vysýchavých olejov cez laky a tavitelné živice až po polyméry kaučukovitého charakteru, schopné vulkanizácie.

Príprava 2-vinylfuránu vo väčšine prípadov vychádza z kyseliny  $\beta$ -(2-furyl)-akrylovej. Na prípravu tejto kyseliny sa použili rozličné metódy: Perkinova syntéza [1—7] z furalu a acetanhydridu, v plynnej fáze [8], reakcia furalu s keténom [9], oxydácia furfurylidénacetaldehydu a furfurylidénacetónu [10], oxydácia 3-(2-furyl)-akroleínu [11]. Z kyseliny  $\beta$ -(2-furyl)-akrylovej sa 2-vinylfurán získa termickou dekarboxyláciou [1, 2] za katalýzy práškovej medi [12] alebo dekarboxyláciou v chinolíne [13—16]. R. Paul a S. Tchelitcheff [17] spojili prípravu a dekarboxyláciu kyseliny  $\beta$ -(2-furyl)-akrylovej v jednu operáciu.

Polymerizačnú schopnosť 2-vinylfuránu posúdili viacerí autori [2, 6, 12, 18—21]. C. J. Mighton [22] uvádza kopolymerizáciu 2-vinylfuránu alebo substituovaných furyletylénov za použitia peroxydického iniciátora. Podľa A. M. Clifforda [23] 2-vinylfurán možno kopolymerizovať napr. s metylmetakrylátom [23], resp. metakrylonitrilom [24]. Japonskí autori [25] opisujú blokovú kopolymerizáciu 2-vinylfuránu s  $\beta$ -vinylnaftalénom. Autor [26] spozoroval, že kopolymerizačná rýchlosť v kombinácii so styrénom je nepriamo úmerná množstvu použitého 2-vinylfuránu.

Dobré elektroizolačné vlastnosti polyvinylfuránových lakov sa dajú úspešne využiť vo vysokofrekvenčnej elektrotechnike ( $\text{tg } \delta = 10^{-4}$  až  $10^{-3}$ ) [27].

Na stanovenie kopolymerizačných parametrov sme použili metódu F. R. Maya a F. M. Lewisa [28, 29], založenú na výpočte z analytických údajov pomerného molárneho zastúpenia obidvoch zložiek v monomérskej východiskovej zmesi a v kopolymére. Na výpočet sa používa pri konverzii asi do 10 % upravený integrovaný tvar kopolymerizačnej rovnice:

$$r_2 = \frac{\log \frac{[B_0]}{[B]} - \frac{1}{p} \log \frac{1-p \frac{[A]}{[B]}}{1-p \frac{[A_0]}{[B_0]}}}{\log \frac{[A_0]}{[A]} + \log \frac{1-p \frac{[A]}{[B]}}{1-p \frac{[A_0]}{[B_0]}}} \quad (1)$$

$$\log \frac{[A_0]}{[A]} + \log \frac{1-p \frac{[A]}{[B]}}{1-p \frac{[A_0]}{[B_0]}} \quad (2)$$

$$\text{kde } p = \frac{1 - r_1}{1 - r_2},$$

$[A_0]$ ,  $[B_0]$  = móly obidvoch zložiek v monomérskej zmesi na začiatku kopolymerizácie,

$[A]$ ,  $[B]$  = móly nezreagovaných monomérov po oddelení kopolyméru.

Hodnoty  $p$  sa volia ľubovoľne tak, aby vypočítané pomocné body  $r_1$  a  $r_2$  boli v žiadanej oblasti grafickej závislosti parametra  $r_1$  a  $r_2$ . Na grafe dostávame len nezávislých priamok, koľko bolo vykonaných pokusov s rôzne zvoleným zložením východiskovej zmesi monomérov. Spoločný priesečník všetkých zostrojených priamok udáva skutočnú hodnotu parametrov  $r_1$  a  $r_2$ . Oblasť priesečníkov určuje mieru chýb pri určení kopolymerizačných parametrov.

## Experimentálna časť

### Použité chemikálie

2-Vinylfurán, pripravený dekarboxyláciou kyseliny  $\beta$ -(2-furyl)-akrylovej podľa [6, 7];  $d_4^{21} = 0,9430$ ,  $n_D^{20} = 1,5001$ .

Vinylidénchlorid — komerčný druh z Chemických závodov W. Piecka, n. p., Nováky, čistený podľa [30].

Di-*tert*-butylperoxyd, pripravený laboratórne z *tert*-butylalkoholu a peroxydu vodíka cez *tert*-butylsulfát [31].

Benzén bez tiofénu, n. p. Lachema.

Metylalkohol čistý, n. p. Lachema.

Dusík technický, n. p. Technoplyn, čistený cez alkalický roztok pyrogalolu.

### Pracovný postup

Navážená zmes monomérov o určitom molárnom zložení sa po vytemperovaní na  $20 \pm 0,1$  °C dávkovala v množstve 0—4 g pre každý monomér do sklenených ampuliek o obsahu asi 6 ml. Po prepláchnutí dusíkom sa ampulky zatavili a vložili do termostatu o teplote  $130 \pm 0,2$  °C. Ako iniciátor sa používal di-*tert*-butylperoxyd v množstve 0,5 až 1,0 %. Po dosiahnutí žiadaného stupňa konverzie, zisteného orientačnými pokusmi, kopolymér sa vyzrážal z benzénového roztoku metylalkoholom a vysušil do konštantnej váhy.

### Výsledky

V predbežných pokusoch sme určili priebeh konverzných kriviek termickej a di-*tert*-butylperoxydom (1,0 %) iniciovanej polymerizácie 2-vinylfuránu pri 130 °C, znázornených na grafe 1.

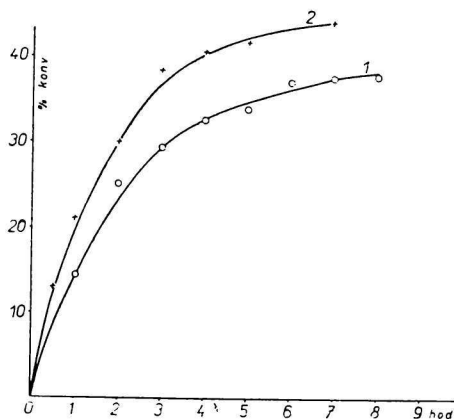
Z priebehu kriviek vidieť, že iniciátor spôsobuje len malé zvýšenie konverzie oproti termickej polymerizácii, avšak v ďalšom sa predsa použil v množstve 0,5 % pre malú náklonnosť vinylidénchloridu k termickej polymerizácii.

Po kvalitatívnom zistení prítomnosti chlóru v kopolyméru [32] uskutočnili sme sériu predbežných pokusov, aby sme mohli určiť približný čas kopolymerizácie pre jednotlivé zmesi monomérov, potrebný na dosiahnutie určitej konverzie. Výsledky sú zhrnuté na grafe 2.

Tabuľka 1

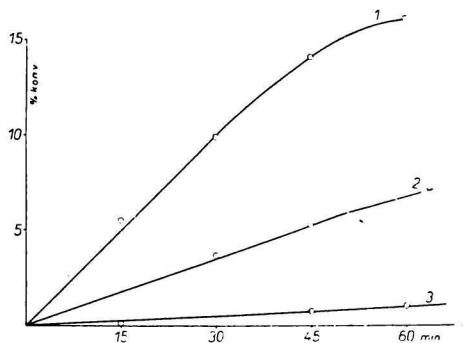
Por. čís.	Monoméry	Váha g	Váh. %	Monomér v zmesi monomérov móly	$f_A$	Kopolymér g	Konverzia %	Cl g	Cl %	Monomér v kopolymére g	Monomér v kopolymére móly	Nezrengované monoméry móly	$F_A$
1	2-VF	0,194	4,85	0,002061	0,0500	0,1688	4,00	0,07350	43,50	0,06850	0,000728	0,001333	0,4130
	VDC	3,8060	95,15	0,039237						0,10030	0,001035	0,038202	
2	2-VF	1,172	29,30	0,012454	0,3000	0,2525	6,28	0,03636	14,4	0,202822	0,002155	0,010299	0,808
	VDC	2,828	70,70	0,029154						0,04967	0,000512	0,028642	
3	2-VF	2,368	59,20	0,025164	0,6000	0,3740	9,30	0,016942	4,53	0,35085	0,003728	0,021436	0,940
	VDC	1,632	40,80	0,016824						0,02314	0,000238	0,016586	
4	2-VF	2,972	74,30	0,031584	0,7500	0,4146	10,02	0,008825	2,19	0,39096	0,004154	0,027430	0,971
	VDC	1,028	25,70	0,010597						0,01205	0,000124	0,010474	
5	2-VF	3,588	89,70	0,038129	0,9000	0,4527	11,30	0,00339	0,75	0,44806	0,004761	0,033368	0,990
	VDC	0,412	10,30	0,004247						0,004638	0,000048	0,004199	
6	2-VF	3,792	94,80	0,040297	0,9500	0,4400	11,00	0,00158	0,36	0,43783	0,004653	0,035644	0,995
	VDC	0,208	5,20	0,002144						0,00216	0,000022	0,002122	

Z priebehu kriviek je zrejmé, že so stúpajúcim množstvom vinylidénchloridu v monomérskej východiskovej zmesi rýchlosť kopolymerizácie plynule klesá.



Graf 1. Konverzné krivky polymerizácie 2-vinylfuránu.

1 — termická polymerizácia, 2 — polymerizácia iniciovaná 1 váh. % di-*tert*-butylperoxydu.



Graf 2. Konverzné krivky kopolymerizácie 2-vinylfuránu (2-VF) s vinylidénchloridom (VDC).

1 — 10 mol. % VDC, 2 — 50 mol. % VDC, 3 — 90 mol. % VDC.

#### Stanovenie parametrov

Vykonalí sme sériu kopolymerizačných pokusov monomérskej dvojice 2-vinylfurán (monomér A) a vinylidénchlorid (monomér B). Molárne zloženie monomérskej zmesi ( $f_A$ ) sa menilo v rozmedzí 0—1. Výsledky sa počítali vždy z dvoch paralelných pokusov. Molárne množstvo nezreagovaného monoméru sa zistilo výpočtom z údajov kvantitatívneho stanovenia chlóru vo vzniknutých kopolyméroch metódou Zacherle—Krainickovou [34]. Prehľad volených, nameraných a vypočítaných hodnôt uvádzame v tab. 1.

Na základe získaných hodnôt podľa rovníc (1), (2) vypočítali sa pomocné body pre ťubovoľné hodnoty  $p$ . Výsledky udáva tab. 2.

Tabuľka 2

Číslo pokusu	$p$	$r_1$	$r_2$
1	1,0	0,0182	0,0182
	0,1	0,902	0,021
2	1,0	-0,336	-0,336
	0,1	0,870	-0,299
3	1,0	-1,474	-1,474
	0,1	0,780	-1,200
4	1,0	-3,500	-3,500
	0,1	0,643	-2,565
5	0,1	0,063	-8,370
	10,0	14,900	2,390
6	10,0	13,300	2,230
	100,0	12,480	1,148

Grafickým zobrazením sa získalo šesť priamok, ktorých približný spoločný priesečník udáva hodnotu parametrov  $r_1$  a  $r_2$ .

Numerický výpočet parametrov sa vykonal metódou najmenších štvorcov [33] podľa rovníc:

$$\Sigma q = nr_1 - (\Sigma k) \cdot r_2$$

$$\Sigma kq = (\Sigma k) \cdot r_1 - (\Sigma k^2) \cdot r_2,$$

kde  $k$  = smernica priamky,

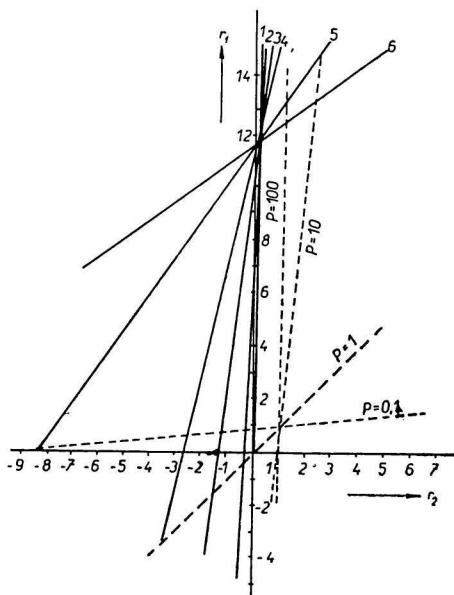
$q$  = úsek na osi poradníc,

$n$  = počet pokusov.

Údaje pre výpočet sú zhrnuté v tab. 3.

Tabuľka 3

$n$	$k$	$q$	$kq$	$k^2$
1	80,00	-0,10	-8,00	6400,00
2	20,00	8,20	164,00	400,00
3	7,61	10,50	79,90	58,00
4	4,20	11,32	47,50	17,60
5	1,37	11,60	15,90	1,87
6	0,73	11,63	8,49	0,53
$\Sigma$	113,91	53,15	307,79	6878,00



Graf 3. Grafické stanovenie kopolymerizačných parametrov.  
Číslo priamok zodpovedajú číslam pokusov.

Riešením oboch rovníc sme zistili hodnoty kopolymerizačných parametrov  $r_1 = 11,7$  a  $r_2 = 0,15$ .

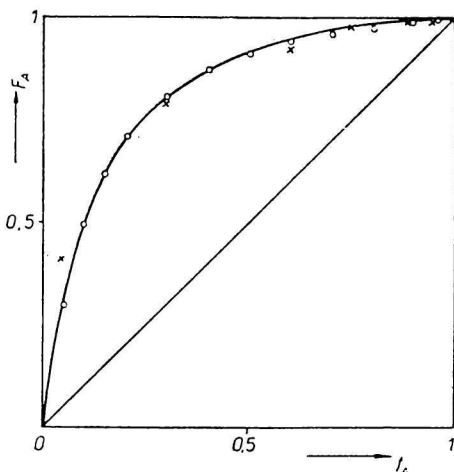
Pre posúdenie presnosti získaných hodnôt sme určili strednú chybu aritmetického priemeru pre každý parameter osobitne podľa vzťahu

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n A_i^2}{n(n-1)}}$$

kde  $A_i$  je odchýlka súradnice daného priesečníka od vypočítanej hodnoty:

$$\delta r_1 = \pm 0,07, \quad \delta r_2 = \pm 0,014$$

Na grafe 4 možno pozorovať veľmi dobrú zhodu zistených hodnôt s priebehom teore-



Graf 4. Kopolymerizačný diagram dvojice 2-vinylfurán—vinylidénchlorid.

tickej kopolymerizačnej krivky, vypočítanej na základe zistených kopolymerizačných parametrov podľa vzťahu [29]:

$$F_A = \frac{f_A(r_1 - 1) + f_A}{f_A(r_1 + r_2 - 2) + 2f_A(1 - r_2) + r_2}$$

### Diskusia

Z experimentálnych výsledkov možno usúdiť, že pri radikálovej, organickými peroxydmi iniciovanej polymerizácii za skúmaných podmienok samotný vinylidénchlorid polymerizuje podstatne rýchlejšie (45 % konv. za hod.) než 2-vinylfurán (17 % konv. za hod.). V zmesi obidvoch monomérov dochádza k značnému poklesu polymerizačnej rýchlosti, takže rýchlosť kopolymerizácie je značne menšia než polymerizačná rýchlosť samotného 2-vinylfuránu. Rýchlosť kopolymerizácie je nepriamo úmerná obsahu vinylidénchloridu v monomérovej zmesi (pri obsahu 90 mol. % vinylidénchloridu je za 1 hod. asi 1 % konverzia).

Z hodnôt kopolymerizačných parametrov pre túto dvojicu monomérov  $r_1 = 11,7 \pm 0,07$  a  $r_2 = 0,15 \pm 0,014$  vidieť, že pri kopolymerizácii 2-vinylfuranu s vinylidénchloridom vstupuje 2-vinylfuran do kopolyméru v miere oveľa väčšej než vinylidénchlorid. Polymér—radikál, zakončený 2-vinylfuranovou jednotkou, oveľa ľahšie reaguje s vlastným monomérom než s vinylidénchloridom (pomer rýchlostných konštánt rastu  $k_{aa} : k_{ab} = 11,7 : 1$ ), kým polymér—radikál, zakončený vinylidénchloridom, zasa uprednostňuje reakciu s 2-vinylfuranom omnoho viac než s vlastným monomérom (pomer rýchlostných konštánt rastovej reakcie  $k_{bb} : k_{ba} = 3 : 20$ ). Čiže pri blokovej kopolymerizácii oboch monomérov sa vznikajúci kopolymér prednostne obohacuje 2-vinylfuranom v zmysle Bagdasarjanovho pravidla o recipročnej reaktivite monoméru a z neho vytvoreného radikálu [35].

### Сúhrn

V práci sme sledovali priebeh kopolymerizácie monomérovej dvojice 2-vinylfuran + vinylidénchlorid formou stanovenia kopolymerizačných parametrov podľa upraveného integrovaného tvaru kopolymerizačnej rovnice. Pomerné molárne zastúpenie monomérov v kopolymére sme stanovovali metódou Zacherle—Krainickovou. Numerický výpočet parametrov sme vykonali metódou najmenších štvorcov s príslušnými údajmi stredných chýb:

$$r_1 = 11,7 \pm 0,07, \quad r_2 = 0,15 \pm 0,014$$

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ВИНИЛФУРАНА С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ

Ш. КАМЕНАР, И. ШИМЕК, Е. РЕГЕНСБОГЕНОВА

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Братиславе

### Выводы

В работе исследовался ход сополимеризации мономерной пары 2-винилфурана + винилиденхлорида формой определения сополимеризационных параметров по приспособленной интегрированной форме сополимеризационного уравнения. Относительное молекулярное замещение мономеров в сополимере мы определяли методом Захерле—Крайницковой. Нумерический расчет параметров мы провели методом наименьших квадратов с соответствующими данными средних ошибок:

$$r_1 = 11,7 \pm 0,07, \quad r_2 = 0,15 \pm 0,014$$

# KOPOLYMERISATION VON 2-VINYLFURAN MIT VINYLIDENCHLORID BESTIMMUNG DER KOPOLYMERISATIONSPARAMETER

Š. KAMENÁR, I. ŠIMEK, E. REGENSBOGENOVÁ

Lehrstuhl für organische Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchten die Autoren den Verlauf der Kopolymerisation des monomeren Paares 2-Vinylfuran + Vinylidenchlorid mittels der Bestimmung der Kopolymerisationsparameter gemäss der angepassten integrierten Form der Kopolymerisationsgleichung. Die verhältnismässige molare Vertretung der Monomeren im Kopolymeren wurde nach der Methode von Zacherle—Krainick bestimmt. Die numerische Berechnung der Parameter wurde mittel der Methode der kleinsten Quadrate mit den entsprechenden Angaben der mittleren Fehler:

$$r_1 = 11,7 \pm 0,07, \quad r_2 = 0,15 \pm 0,014$$

durchgeführt.

In die Redaktion eingelangt den 8. 3. 1960

## LITERATÚRA

1. Liebermann C., Ber. 27, 287 (1894). — 2. Moureau C., Dufraisse C., Johnson J. R., Ann. chim. 7, 5 (1927). — 3. Dunlop A. P., Peters E. N., *The furans*, New York 1953. — 4. Bayer, Ber. 10, 355 (1877). — 5. Marckwald, Ber. 200, 2811 (1887). — 6. Koton M. M., Ž. prikl. chim. 14, 181 (1941). — 7. Šimek I., Hanuš M., Chem. zvesti 13, 108 (1953). — 8. Brubaker M. M., USP 2341016 (1944). — 9. Hurd C. D. a spolupracovníci, J. Am. Chem. Soc. 55, 275 (1933). — 10. Hagemayer H. J., USP 2466420 (1949).
11. Gavatin E. J., Švéd. patent 118461 (1948). — 12. Andrejeva I. V., Koton M. M., Dokl. Akad. nauk SSSR 110, 75 (1956). — 13. Pfan, Pictet a spolupracovníci, Helv. Chim. Acta 18, 935 (1935). — 14. Hachihama Y., Imoto M., C. A. 44, 9721 (1950). — 15. Mora A., Infiesta J., C. A. 42, 8519 (1948). — 16. Galimberti L., C. A. 37, 3410 (1943). — 17. Paul R., Tchelitcheff S., Bull. soc. chim. 14, 453 (1947). — 18. Sorenson E. B., USP 1911722 (1933). — 19. Bock W., Nem. patent 677863 (1938). — 20. Hachihama Y., Yoshikazu, Minoru Imoto, C. A. 44, 9721<sup>f</sup> (1950).
21. Šimek I., Hanuš M., Chem. zvesti 14, 124 (1960). — 22. Mighton C. J., USP 2401769 (1946). — 23. Clifford A. M., USP 2419057 (1947). — 24. Clifford A. M., USP 2444807 (1948). — 25. Skoza Yura a spolupracovníci, J. Soc. Chem. Ind. Japan 45, 575 (1942). — 26. Imoto Minoru, J. Soc. Chem. Ind. Japan 45, 1065 (1942). — 27. Mighton J., USP 2390446 (1945). — 28. Mayo F. R., Lewis F. M., J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944). — 29. Veselý K., *Polyreakce*, Praha 1955. — 30. Brighton C. A., C. A. BIOS, Fin. Rep. No 1478.



31. Milas N. A., Surgenor D. M., J. Am. Chem. Soc. 68, 205 (1946). — 32. Jureček M., *Organická analyza*, Praha 1955. — 33. Batuner L. M., Pozin M. E., *Matematické metody v chémii* (preklad), Bratislava 1956, 320. — 34. Jureček M., *Organická analyza*, Praha 1950. — 35. Bagdasarjan Ch. S., *Uspechi chimii i technologii polimerov*, Sbornik 2, 72, Moskva 1957.

Do redakcie došlo 8. 3. 1960

*Adresa autorov:*

*Inž. Štefan Kamenár, kandidát chemických vied, inž. Ivan Šimek, inž. Eva Regensbogenová, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*