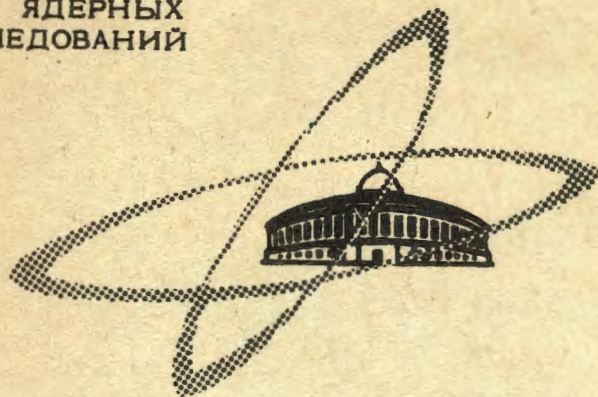


Д-56

29/II-68

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



12 - 3665

А.Добровольская, Е.Матвеева

ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

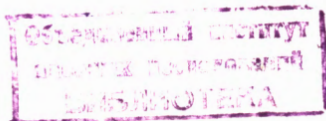
СИНТЕЗ 2-ВИНИЛФУРАНА
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1968

12 - 3665

А.Добровольская, Е.Матвеева

СИНТЕЗ 2-ВИНИЛФУРАНА
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ



1. Введение

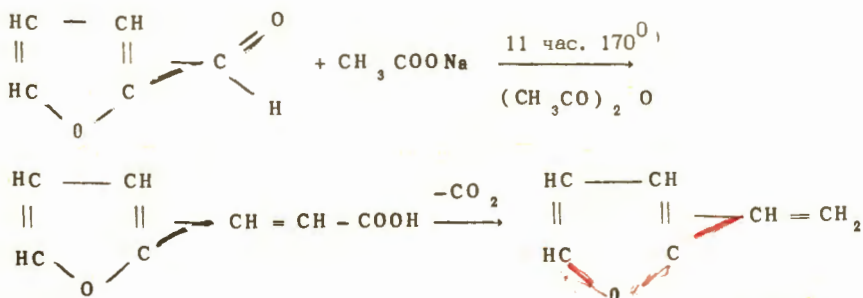
Данная работа посвящена исследованию сцинтилляционных свойств и полимеризации винильных производных некоторых ароматических и гетероциклических соединений /1-2/.

Винильные производные ряда фурана привлекли к себе внимание тем, что "ароматические" свойства фуранового ядра в сочетании с винильной группой могут давать соединения, близкие к стиrolу не только способностью к полимеризации, но и своими сцинтилляционными свойствами. Наличие в фурановом кольце кислородного атома не вызывало опасений, т.к. он не препятствует полимеризации /3,4/ и, кроме того, исследования, проведенные по изучению сцинтилляционных свойств оксазолов, тиазолов, оксидиазолов, показали, что присутствие в кольце атомов азота, кислорода и серы не влияет на сцинтилляционные свойства соединения /5,6/.

В работах М.М. Котона и сотрудников /4,7,8/ наряду с синтезом соединений фуранового ряда особое место отводилось получению этих продуктов в наиболее чистом виде. Варьируя способы полимеризации, можно было надеяться получить бесцветный полимер. Нами были проведены синтез 2-винилфурана, его очистка и испробованы некоторые способы его полимеризации. Результаты проделанной работы сообщаются.

2. Синтез 2-винилфурана

2-винилфуран получался декарбоксилированием 2-фурилакриловой кислоты



2-фурилакриловая кислота получалась по реакции Перкина конденсацией фурфурола с ацетатом натрия в присутствии уксусного ангидрида ^{18/}.

а) 2-фурилакриловая кислота

В круглодонную колбу емкостью 1,5-2 литра, снабженную обратным холодильником, помещали 100 г фурфурола, 200 г уксусного ангидрида и 200 г свежепрокаленного уксуснокислого натрия. Смесь нагревали на масляной бане при 170° в течение 11 часов. Далее реакционная смесь обрабатывалась горячей водой и горячий раствор фильтровался для освобождения от смолы; при охлаждении из фильтра выделялся желтый кристаллический осадок. Выход неочищенного вещества с $t \text{ пл. } 106^\circ$ - 140-147 г. После перекристаллизации получается 120-125 г светложелтой кристаллической кислоты с $t \text{ пл. } 139-140^\circ$, которая хорошо растворима в горячей воде и спирте.

б) 2-винилфуран

В колбу Вюрца емкостью 100-150 мл помещалось 100 г 2-фурилакриловой кислоты и медные стружки; реакционная смесь очень медленно нагревалась на песчаной бане до $250-270^\circ\text{C}$. Фенил- β -нафтиламин, который рекомендуется добавлять в реакционную колбу в качестве ингибитора ^{17/}, мы не применяли.

В своих опытах мы решили пойти на некоторые потери мономера в результате полимеризации, но не вводить в реакционную смесь вещество, относящееся к красителям, чтобы избежать возможного влияния его на окраску полимера. Отгоняющиеся пары конденсировались в холодильнике, и в приемнике собирался 2-винилфуран в виде прозрачного светлого масла. Только в конце процесса в

приемнике скапливалось некоторое количество воды. Реакционную колбу рекомендуется снабдить ртутным затвором во избежание повышения давления в системе в результате закупорки отводящей трубки возгоняющейся 2-фурилакриловой кислотой.

Сырой продукт промывался 20% раствором щелочи для удаления углекислоты, водой – до нейтральной реакции, сушился CaCl_2 и перегонялся. Полученный после такой обработки 2-винилфуран содержал обычно 7% 2-фурилакриловой кислоты. Для полной очистки 2-винилфурана основную массу 2-фурилакриловой кислоты отделяли вымораживанием. Последние следы кислоты удалялись перегонкой продукта над твердой порошкообразной калиевой щелочью при комнатной температуре и остаточном давлении 7–10 мм рт. ст.

2-винилфуран представляет собой бесцветную подвижную жидкость, очень летучую, с запахом, напоминающим стирол. 2-винилфуран не растворим в воде, легко растворим в спирте, эфире, бензоле, толуоле, стироле. В перегонной колбе после отгонки 2-винилфурана остается большое количество бурой твердой смолы, по-видимому, представляющей собой полимер 2-винилфурана.

Хранить 2-винилфуран следует в запаянных ампулах; полученный в виде бесцветной жидкости мономер 2-винилфурана при хранении на свету в склянках с притертыми пробками желтеет. При длительном хранении в закрытых склянках происходит постепенная полимеризация, идущая с поверхности; продукт желтеет.

В эвакуированных запаянных ампулах 2-винилфуран может храниться месяцами (опытный образец мономера хранится в лаборатории год).

Свойства мономера показаны в таблице 1.

3. Полимеризация 2-винилфурана

На возможность полимеризации 2-винилфурана указывалось рядом авторов /10-13/, термическую полимеризацию 2-винилфурана с радикальными и ионными катализаторами детально исследовали М.М. Котон с сотрудниками /3,4,7,8/, а также И.Шимек и М. Гануш /14/. Кроме того, для различных практических целей были использованы сополимеры 2-винилфурана с другими мономерами /15,16,17/. Однако во всех перечисленных случаях были получены либо светлые, вязкие,

Таблица I

Свойства 2-винилфурана

Температура кипения		Удельный вес		Показатель преломления	
Наши данные	литерат. данные	наши данные	литерат. данные	наши данные	литерат. данные
96-97 (765мм)	95-101°/7, 9, 15/	0-9461 (20°)	0.9445 (18°)/9/ 0.9436 (20°) 0.9392 (28°)/7/	1,5019(20°)	1,5007(20°)/7/ 1,5032(20°)/15/ 1,4992(18°)/9/

жидкие или резиноподобные полимеры, растворимые в органических растворителях, либо твердые, блестящие, стекловидные полимеры темного или красного цвета, не растворимые в органических растворителях.

Интересна работа А. Трифонова и И.Панайотова^{/18/}, исследовавших кинетику фотополимеризации 2-винилфурана при комнатной температуре в отсутствие кислорода, и получивших твердый бледножелтый полимер со средним молекулярным весом 25000.

С точки зрения исследования сцинтилляционных свойств 2-винилфурана интересно было получить твердый бесцветный полимер. Такой полимер можно было рассчитывать получить при радиационной γ -полимеризации 2-винилфурана при комнатной температуре. Однако прежде чем приступить к радиационной полимеризации 2-винилфурана мы изучили его термическую полимеризацию при различных температурах.

а) Термическая полимеризации 2-винилфурана

В процессе проведения термической полимеризации 2-винилфурана внимание обращалось на чистоту мономера, на влияние наличия или отсутствия катализатора полимеризации, а также на температуру полимеризации и атмосферу, в которой она проводилась.

Перед заливкой в полимеризационные ампулы мономер подвергался двукратной перегонке над КОН (квалификации "хч"), что давало возможность получить мономер высокой степени чистоты^{/17/}.

Ввиду того, что работами М.М. Котона^{/4/} было установлено влияние молекулярного кислорода на процессы полимеризации 2-винилфурана, он полимеризовался в условиях наиболее полного удаления кислорода воздуха, что давало возможность получать хорошо воспроизводимые результаты.

Это достигалось длительным откачиванием ампул (до давления 10^{-4} мм рт.ст.) при температуре жидкого азота или же пробулькиванием азота в продолжение всего процесса полимеризации.

Как показали опыты, в отсутствие катализатора в интервале температур 60–100°C 2-винилфуран полимеризуется медленно – за 100–150 часов, давая вязкие, прозрачные, желтые жидкости, растворимые в органических растворителях. В интервале температур 120–150°C за 50–70 часов образуются мягкие,

Таблица II

Полимеризация 2 винилфурана

№ пп	Условия полимеризации	Темпера- тура полиме- ризации °C	Время поли- мериза- ции в часах	Инициатор полимеризации (% от веса стирола)	Окраска полимера	Характер полимеризата
1	2	3	4	5	6	7
1	В вакууме (10^{-4} мм)	60-80 ⁰	100	перекись бензола, 0.05	светло- желтый	вязкая, прозрачная жидкость
2	"-	"-	"-	отсутств.	"-	"- "
3	"-	150 ⁰	78	пер.бенз.0.05	желтый	очень вязкая, тягучая жидкость
4	"-	"-	72	"-	оранжевый	резиноподобная, мягкая, тягучая, нерастворимая масса
5	"-	"-	"-	отсутств.	"-	"- "
6	"-	170 ⁰	24	пер.бен.0.05	оранжево- красный	твердая нерастворимая масса
7	"-	"-	48	"-	красный	твёрдый, блестящий, нераство- римый продукт
8	"-	"-	48	отсутств.	красный	"- "

I	2	3	4	5	6	7
9	В атм.азота	60-80 ⁰	72	пер.бенз.0.05	жёлтый	вязкая жидкость
I0	"-	"-	"-	отсутств.	"-	"-
II	В атм.азота	150 ⁰	48	перек.бенз.0.05	оранжево-красный	мягкая нерастворимая масса
I2	"-	150 ⁰	"-	отсутств.	"-	"-
I3	"-	170 ⁰	24	пер.бен.0.05	красный	твердая нераств.масса
I4	"-	"-	36	"-	темно-красный	твердый, блестящий, хрупкий продукт
I5	"-	"-	36	отсутств.	"-	"- "-

резиноподобные, липкие, иногда твердые массы оранжевого или красного цвета, не растворимые в органических растворителях (после кипячения в бензоле в течение 2-5 часов полимеры немного набухают). При 170° за 20-30 часов образуются прозрачные твердые стекловидные массы красного или темнокрасного цвета иногда с черными, вкраплениями, также не растворимые в органических растворителях.

Введение перекиси бензоила мало влияет на ускорение процесса полимеризации 2-винилфурана. Полимеризация в атмосфере азота происходит быстрее, чем в эвакуированных ампулах.

Результаты исследования термической полимеризации 2-винилфурана представлены в таблице II.

Таким образом, при термической полимеризации, как в вакууме, так и в атмосфере азота, в присутствии или в отсутствие катализатора - перекиси бензоила, в зависимости от температуры полимеризации можно получить два вида полимеров 2-винилфурана: или вязкие светло-желтые жидкости, или твердые, блестящие, красные, неплавимые и не растворимые в органических растворителях продукты.

в) Радиационная полимеризация 2-винилфурана

Радиационная полимеризация 2-винилфурана проводилась под действием γ -излучения Co^{60} при комнатной температуре в запаянных стеклянных ампулах в вакууме 10^{-4} мм рт.ст. После облучения в ампуле образуется желтая вязкая жидкость с небольшими твердыми включениями. Твердый полимер не образуется после снятия с облучения в течение 10 месяцев. Только после распылки ампулы, на воздухе образуется твердый прозрачный стекловидный полимер 2-винилфурана, вначале желтый, постепенно темнеющий при хранении до темно-желтого. Образованный полимер не растворим в органических растворителях; при кипячении в бензоле набухает.

Результаты проведения радиационной полимеризации 2-винилфурана представлены в таблице III.

Таблица III

Радиационная полимеризация 2-винилфурана

№ опыта	Условия облучения	Интенсивность облучения (мощность дозы рад/сек)	Общая доза (мега-рад)	Примечание
1	В вакууме (10^{-4} мм рт.ст.)	4	0,35	никаких изменений нет
2	" "	4	1,05	небольшое пожелтение жидкости, увеличение вязкости
3	" "	50	15,3	жёлтая, вязкая жидкость с твёрдыми взвесями

Таким образом, получить бесцветный прозрачный полимер путем радиационной полимеризации 2-винилфурана не удается. Полученный желтый полимер не представляет практического интереса.

3. Обсуждение результатов

При облучении мономера 2-винилфурана ультрафиолетом, выделенным из спектра ртутной лампы светофильтром, визуально наблюдалась слабая желто-зеленая люминесценция.

Аналогичная картина наблюдалась и на всех жидких полимеризатах, растворимых в органических растворителях. У твердых, не растворимых в органических растворителях полимеров всякая люминесценция отсутствует.

По-видимому, такое различие физических свойств обусловлено химическим различием молекулярной структуры образованных полимеров. Можно думать, что при низких температурах и малых дозах облучения полимеризация 2-винилфурана происходит только в винильных группах, причем образуются полимеры с длинными нитевидными молекулами, растворимые в органических растворителях.

При высоких температурах и больших дозах облучения в полимеризации 2-винилфурана начинают принимать участие и двойные связи фуранового ядра, образуя сетчатые, пространственные полимеры, не растворимые в органических растворителях. "Ароматические" свойства фуранового ядра, влияющие, в частности, на способность к люминесценции, нарушаются, начинает проявляться диеновый характер соединения, возникает пространственная структура и образуются нерастворимые полимеры, у которых люминесценция отсутствует. Таким образом, получаемые твердые прозрачные полимеры 2-винилфурана не могут быть использованы в качестве основы для пластических сцинтилляторов.

В ы в о д ы

1) При термической полимеризации 2-винилфурана могут быть получены вязкие полимеры светложелтой окраски при температурах до 150°C; при температурах выше 150°C получают твердые красные полимеры, не растворимые в органических растворителях;

2) при радиационной полимеризации 2-винилфурана в вакууме образуются вязкие желтые жидкости с твердыми включениями.

Авторы благодарят В.Я. Кабанова за помощь при полимеризации образцов и М.Д. Шафранова за обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

1. Матвеева Е.Н., Медведев М.Н. Шафранов М.Д. Изв. АН СССР, с.ф., XXIII, №1 (1959).
2. Матвеева Е.Н., Медведев М.Н., Писарева М.Г., Шафранов М.Д. Изв. АН СССР, с.ф. XXVII, № 6, 765 (1963).

3. М.М. Котон, *Polimer Science*, XXX, N 121, 331 (1958).
4. И.В. Андреева, М.М. Котон, ДАН СССР, 110, №1, 75 (1965).
5. Л.Я. Жильцова, Е.Н. Матвеева, М.Н. Медведев ПТЭ, №1, 55 (1957)
Изв. АН СССР, с.ф., XXII, № 1 (1958).
6. F.N. Hayes, *Nucleonics*, (1954), 27.
7. И.В. Андреева, М.М. Котон, ЖОХ, XXVЦ 3, 571 (1957).
8. М.М. Котон, ЖПХ, 14, 2, 181 (1941).
9. И. Шимек, М. Гануш, *Chemicke zvesti* 13, 2, 108 (1959).
10. *Moureas, Dufraisse, Johnson, Ann.Chim.* 7,5 (1927)
11. *Crilman, J.Am.Chem.Soc.* 56, 464, 1123 (1934).
12. *Burk, J. ind. Eng. Ch.* 1054 (1938).
13. Шорыгин и Шорыгина, ЖОХ, 9, 845 (1939).
14. И. Шимек, М. Гануш, *Chemicke zvesti*, 14, 2, 124 (1960).
15. *Ind. Eng. Chem.* 40, 3, 420 (1948)
16. Ам. патент 1911722 (1933).
17. Нем. патент 677868 (1934).
18. А. Трифонов, И. Панайотов. Докл. Болгарской АН, 10, № 4, 301 (1957).

Рукопись поступила в издательский отдел
12 января 1968г.