

Caracterización de la estructura y oxidación del polímero furfuriliden acetona

V. J. RODRÍGUEZ Y A. GANDINI

Lab. Oxidación, Centro Nacional de Investigaciones Científicas de Cuba.

Recibido en: Agosto, 1973

ABSTRACT. Furfurilidene acetone polymers, prepared by acid catalysis were characterized spectroscopically and by other means; the evidence obtained indicates that polymerization takes place mainly via the olefinic double bond without appreciable condensation. A mechanism for the polymerization is proposed. A study of the oxidation of the polymer shows that near ultraviolet light has a strong accelerating influence on the process.

RESUMEN. Se realizó la caracterización de la estructura del polímero de la furfuriliden acetona catalizada por ácido. El análisis de los espectros I. R., U. V., Vis. y R. M. N. indica que en el polímero se mantiene el anillo furánico y que la polimerización transcurre por ruptura del enlace etilénico. Los datos del análisis elemental mostraron que en el proceso, no se produce condensación. Se propone un mecanismo de polimerización del monómero furfuriliden acetona. Los resultados del estudio de la estabilidad del polímero a la oxidación demostraron que ésta es solamente significativa en presencia de la luz.

INTRODUCCION

Del furfural se obtienen distintas resinas, entre ellas las resinas furfural urea y las resinas furfural acetona¹⁻⁴. La reacción del furfural con la acetona, catalizada por hidróxido de sodio, da lugar a una mezcla compleja, llamada resina o monómero FA^{5,6}, que consta fundamentalmente de furfuriliden acetona (FAc, aprox. 50%), difurfuriliden acetona (F₂Ac, aprox. 30%) y polímeros de bajo peso molecular (aprox. 20%). Las cantidades relativas de productos obtenidos varían dependiendo de las condiciones de reacción.

Las resinas FA tienen diversos usos, ya que éstas se utilizan, por ejemplo, en calidad de barnices, como aglutinante para abrasivos, para obtener materiales prensados con rellenos diversos y para la elaboración de artículos termoresistentes. Sin embargo es conocido que los polímeros de estas resinas expuestos a la intemperie, en las condiciones tropicales de nuestro país sufren deterioro, lo cual limita su aplicación.

En la literatura existen solamente dos trabajos en los que se caracteriza, la estructura de los polímeros FAc y F₂Ac obtenidos por catálisis ácida.

En el primero de ellos⁷ se plantea que en la polimerización del monomero FAc catalizada por 5% de ácido benceno sulfónico participa el grupo carbonilo, el hidrógeno en posición 5 del anillo furánico y todos los dobles enlaces etilénicos, conservándose en el polímero endurecido el anillo furánico y algunos de los grupos carbonílicos.

El endurecimiento del polímero se explica en base a una reacción del grupo carbonilo y el grupo CH_3 con eliminación de agua.

En el caso de la F_2Ac se sugiere que la reacción de polimerización tiene lugar sin eliminación de agua y la estructura ramificada se debe a reacciones entre los dobles enlaces etilénicos.

En el segundo de estos trabajos⁸, se establece que la reacción de polimerización del monómero FAc catalizada por 5% de ácido benceno sulfónico se efectúa con rompimiento de los anillos furánicos conservándose en parte según los datos de espectroscopía I. R. los dobles enlaces y los grupos carbonílicos. Si el polímero se calienta posteriormente con radiación I. R. aparece una banda en la zona de $3\,300 - 3\,680\text{ cm}^{-1}$ asignada al grupo hidroxilo.

En el caso de polímero F_2Ac se muestra que éste conserva todas las bandas características del monómero, aunque la intensidad de las mismas disminuye. Si este polímero se calienta con radiación I.R. se conservan las bandas características del doble enlace y el grupo carbonilo, pero desaparecen las bandas características del anillo furánico y al igual que en el caso del polímero FAc aparece una nueva banda a $3\,300 - 3\,680\text{ cm}^{-1}$.

El objetivo de nuestro trabajo es el estudio de la estabilidad a la oxidación del polímero obtenido a partir de FAc.

Para ello fue necesario la caracterización de la estructura del mismo, ya que los datos que hasta el momento existen en la literatura al respecto son pocos y en cierta forma contradictorios por lo que se hace necesario continuar y profundizar el estudio de la estructura de los polímeros FAc y F_2Ac .

MATERIALES Y METODOS

Aparatos y Reactivos

Para la obtención de los espectros I. R. se utilizó un equipo UNICAM SP-200, para los espectros U.V. y visible un equipo UNICAM SP-800 y para el espectrograma R.M.N. del polímero se utilizó un equipo Hitachi modelo H 60 de 60 MHZ e imán permanente.

Para medir la cinética de oxidación del polímero se utilizó un equipo gasométrico con regulación automática de la presión construido en nuestro laboratorio según se describe en la literatura.⁹

En los experimentos en que se oxidó el polímero en presencia de luz U.V. se utilizó una lámpara de mercurio de presión media marca Hanovia con filtro que deja pasar la luz de longitud de onda mayor de 300 nm.

El peso molecular del polímero fue determinado en un osmómetro de presión de vapor marca Knauer.

Los reactivos utilizados en la síntesis del monómero FAc y de los polímeros, así como los solventes fueron todos de calidad analítica, suministrados por firmas comerciales.

Obtención de FAc.

Se obtuvo por destilación en atmósfera de nitrógeno del monómero FA de procedencia soviética, suministrado por el Instituto Cubano de la Caña de Azúcar. La primera fracción que destila es la FAc (72-74°/0.1 mm Hg), la cual posteriormente se purificó por una técnica similar a la descrita por Isacescu¹⁰ y que consistió en la recrystalización por dos veces en éter de petróleo (60-80°) conteniendo una mezcla de carbón activado-óxido de aluminio (1/1). El producto se secó al vacío sobre cloruro de calcio, obteniéndose así cristales blancos con temperatura de fusión 39°C que coincide con el rango señalado en la literatura¹¹ (39-40°C). Este producto siempre se utilizó inmediatamente después de purificado.

Polimerización del monómero FAc catalizado por 5% de ácido Orto fosfórico 88%.

En un balón provisto de condensador de reflujo, embudo goteador, agitación mecánica y termómetro, se colocan 40 g de FAc monómero y se gotea lentamente con agitación 40-50°C 2 g de ácido ortofosfórico 88%. A continuación la mezcla reaccionante se calienta hasta 130-140°C durante dos horas y después a 100-110°C durante una hora. Cuando la mezcla alcanza la temperatura ambiente, se disuelve en cloroformo, se neutraliza con disolución saturada de bicarbonato de sodio y se lava con agua destilada hasta neutralidad. El extracto clorofórmico se seca con cloruro de calcio.

Después de destilada la mayor parte del cloroformo, el polímero se evacúa en una línea de alto vacío a 10^{-5} torr y a una temperatura de 90°C para eliminar el resto del cloroformo y el monómero que no reaccionó.

El polímero es de color negro, reblandece entre 98-102°C, es soluble en acetona, cloroformo, dicloroetano y clorobenceno. Su peso molecular promedio determinado por el método osmométrico es de $1\,000 \pm 50$.

Síntesis del Polímero en Atmósfera de Nitrógeno

Se realizó en forma similar a la descrita anteriormente haciendo pasar una corriente de nitrógeno a través del balón de reacción.

Polimerización del monómero FAc catalizado por 5% de ácido Benceno sulfónico

Se efectuó en forma similar a la polimerización catalizada por ácido ortofosfórico. La temperatura de reacción fue 50-60°C durante 8 horas. El monómero que no reaccionó se extrajo con metanol en un aparato soxhlet.

DISCUSION DE RESULTADOS

Con vista a esclarecer la influencia del oxígeno en las características estructurales del polímero obtenido por la polimerización del monómero FAc catalizado por 5% de ácido ortofosfórico 88% en las mismas condiciones experimentales, pero en un caso en presencia de aire y en el otro en atmósfera inerte, se compararon los espectros I.R. de ambos, lo cual aparece en la (Fig. 1), espectros a y b.

La identidad de los mismos indica que el oxígeno en el proceso de polimerización no influye en la estructura del polímero obtenido.

Otro de los aspectos considerados consistió en el efecto de la naturaleza del ácido, en la polimerización, por lo que se corrió el espectro I.R. del polímero obtenido por catálisis con ácido benceno sulfónico (Fig. 1), espectro c. Si comparamos este espectro con el espectro del polímero catalizado con ácido ortofosfórico notamos que las bandas aparecen en los mismos rangos, lo que demuestra que las estructuras de los polímeros obtenidos no se afectan porque se utilice un ácido u otro.

En la (Fig. 1), espectro d, se muestra el espectro I.R. del monómetro FAc. Si lo comparamos con el del polímero, se aprecia que en ambos aparecen las bandas características del anillo furánico^{12,13} entre ellas 745, 820, 880, 936, $1\,020\text{ cm}^{-1}$. Este resultado está en contradicción con los datos de Isacescu⁸ que plantea que el anillo furánico se abre durante la polimerización. En el espectro del polímero se mantuvo en parte la señal del grupo carbonilo $1\,675\text{ cm}^{-1}$ y la del doble enlace a $1\,620$ - $1\,640\text{ cm}^{-1}$. Es interesante destacar que apareció una nueva banda en la zona de $1\,725\text{ cm}^{-1}$, característica del grupo carbonilo no conjugado, lo cual podría indicar que durante la polimerización desaparecen dobles enlaces etilénicos. Este

hecho experimental coincide con los resultados de los espectros U.V. del monómero y del polímero respectivamente, los cuales se muestran en la (Fig. 2). En la comparación de ambos espectros se observa que mientras en la FAc aparece un máximo a 233 nm, en el polímero tenemos un máximo a 220 nm, lo cual también indica una disminución de la conjugación por rompimiento del doble enlace etilénico. Además el coeficiente de extinción de la FAc a 233 nm es de 1 950 mientras que el coeficiente de extinción aparente del polímero a 220 nm es de 4 400, es decir ha aumentado. Este resultado también está de acuerdo con una ruptura del enlace π , etilénico, ya que los 2 alquil-furanos según literatura¹⁴⁻¹⁶ absorben en el mismo rango que el polímero, con coeficientes de extinción comparables a éste.

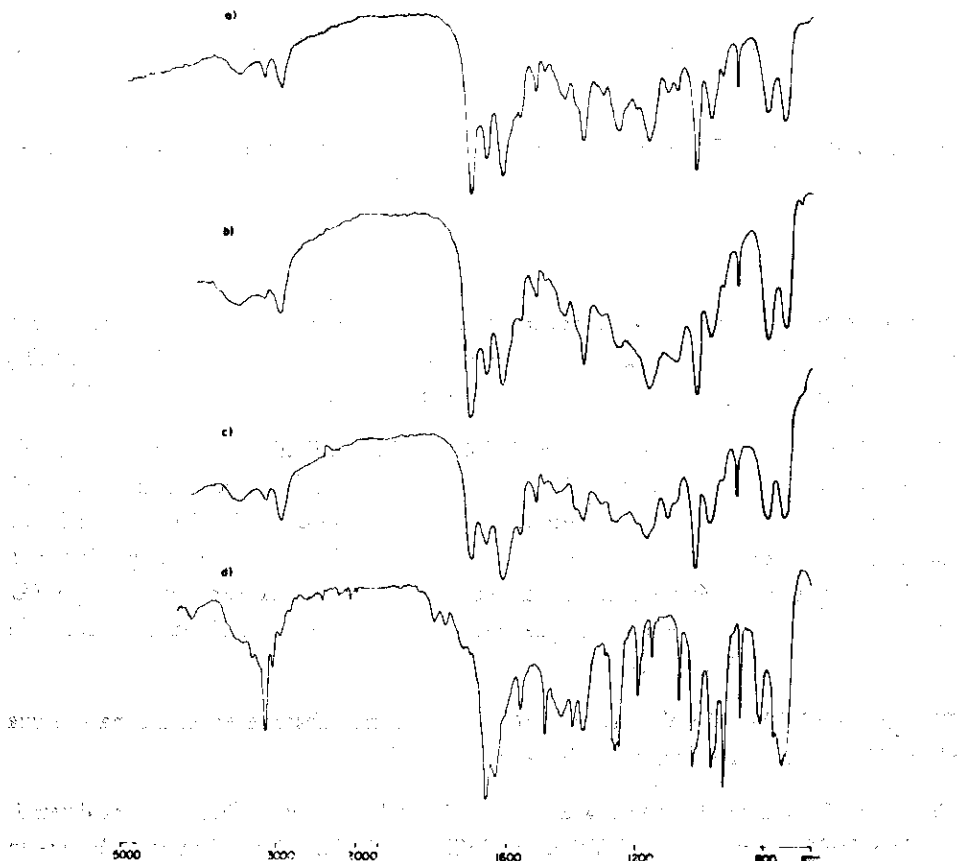


FIG. 1. Espectros I.R. de a) polímero FAc (en KBr) obtenido por catálisis con ácido orto-fosfórico, en presencia de aire b) polímero FAc (en KBr) obtenido por catálisis con ácido ortofosfórico en atmósfera de nitrógeno c) polímero FAc (en KBr) obtenido por catálisis con ácido benceno sulfónico en presencia de aire d) monómero FAc (fundido).

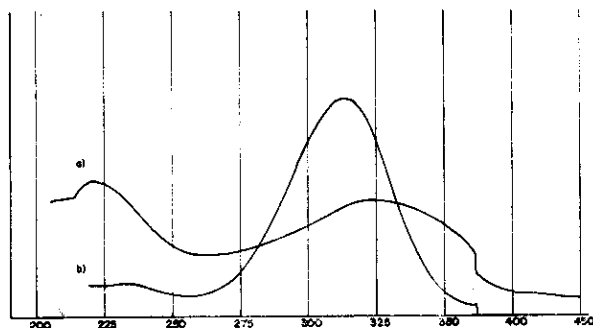


FIG. 2. a) Espectro U.V. del polímero FAc en dicloroetano b) Espectro U.V. del monómero FAc en dicloroetano.

En el espectro U.V. podemos observar además, otras bandas de absorción que corresponden para el monómero a 313 nm con un coeficiente de extinción de 24 500 y otra en el polímero a 325 nm con un coeficiente de extinción aparente de 3 700.

Si la polimerización se produce por el doble enlace etilénico quedarían en el polímero estructuras con grupos cetónicos no conjugados, los cuales tienen un coeficiente de extinción muy bajo, sin embargo el coeficiente de extinción nos da relativamente alto comparado con el de las moléculas de tipo cetónico, lo que induce a considerar que la molécula polimérica debe terminar en una estructura de tipo FAc con su doble enlace etilénico, lo que determinaría que el coeficiente de extinción aparente fuese mucho mayor.

El espectro visible del polímero mostró que el mismo absorbe en esta zona con una absorción monotonicamente creciente hacia el U.V.

También obtuvimos el espectrograma R.M.N. del polímero (Fig. 3) para determinar la relación de protones alifáticos a vinílicos más furánicos. Esta relación que en la FAc es de $(3/5)$, en el polímero es aproximadamente de $(5/3)$, como nos lo muestra la integral del espectro, lo cual también está de acuerdo con la apertura del doble enlace etilénico.

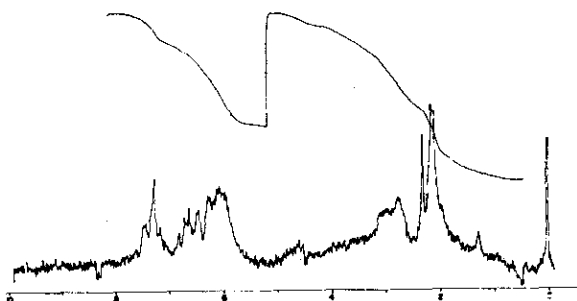


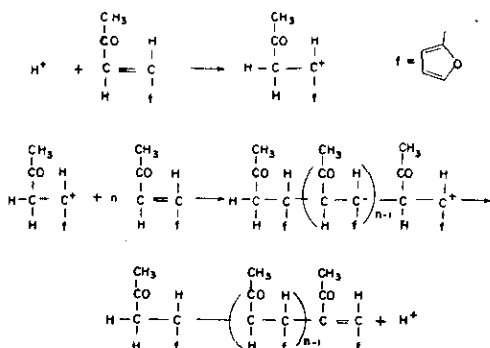
FIG. 3. Espectro R.M.N. del polímero FAc en deuterocloroformo.

El resultado experimental del análisis elemental del polímero es el siguiente:

$$H = 5.39\% \quad C = 69.78\% \quad O = 24.83\%$$

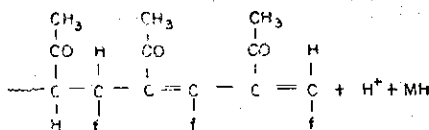
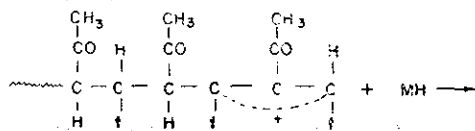
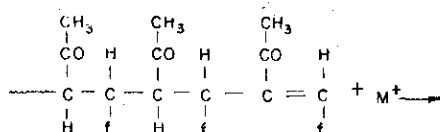
Lo que concuerda dentro del rango permitido, con la composición elemental de la FAc. Esto nos indica que en el proceso de polimerización no hay condensación del grupo metilo con el grupo carbonilo como afirma Ungurean⁷ en su trabajo.

En base a todo lo antes expuesto concluimos que la polimerización de la FAc catalizada por ácido ocurre por el doble enlace etilénico proponiéndose el mecanismo siguiente:



Esta estructura está de acuerdo con los datos aportados por espectroscopía I.R., U.V., así como por R.M.N. y análisis elemental.

La absorción en el visible así como que el máximo a 313 nm en el monómero aparezca en el plímero a mayor longitud de onda, la explicamos por el hecho de que algunas moléculas poliméricas puedan sufrir una transformación según el siguiente mecanismo:



En el cual por transferencia de un ión hidruro y posterior pérdida de un protón se llegue a la estructura mostrada.

Oxidación del polímero FAc.

El estudio de la oxidación del polímero se llevó a cabo midiendo la absorción de oxígeno en el tiempo en un equipo gasométrico con regulación automática de la presión. Se preparó una disolución del polímero en clorobenceno de concentración $8 \cdot 10^{-3}$ molar, la reacción se realizó a la temperatura de 60° y a una atmósfera de presión de oxígeno. Los resultados obtenidos se muestran en la (Fig. 4b), en la cual se puede apreciar que la reacción del oxígeno con el polímero es insignificante.

En estas mismas condiciones se irradió el balón de reacción con luz U.V. con una longitud de onda mayor de 300 nm. La curva cinética de absorción de oxígeno se muestra en la (Fig. 4a) como se puede apreciar bajo la influencia de la luz U.V. si es iniciada la reacción de oxidación, la cual transcurre a una alta velocidad.

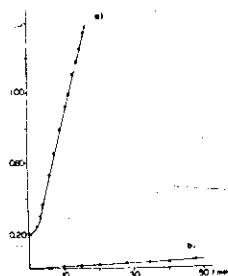
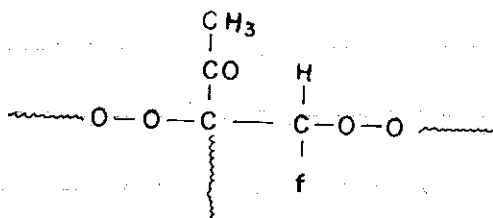


FIG. 4. Curvas Cinéticas de absorción de oxígeno. $T = 60^{\circ}\text{C}$ $P = 1$ atm. a) irradiando el balón de reacción con luz U.V. b) sin irradiación.

La oxidación del polímero ocasiona cambios notables en su estructura lo que se manifiesta en la precipitación de un sólido inmediatamente después de comenzada la reacción. Al cabo de los 30 minutos se separó este precipitado y después de secado al vacío se comprobó su insolubilidad en distintos solventes orgánicos, y sólo se disolvió ligeramente en una disolución acuosa de hidróxido de sodio; además presentó la característica de ser infusible.

El espectro I.R. del polímero oxidado comparado con el espectro del polímero (Fig. 5a y b), muestra que se mantienen las bandas debidas al anillo furánico, mientras que la correspondiente al doble enlace ($1620\text{-}1640$) cm^{-1} se hace relativamente más pequeña. La banda a 1670 cm^{-1} del grupo carbonilo conjugado casi desaparece no así la banda a 1725 cm^{-1} . Se puede ver además la aparición de una nueva banda en la zona de 3400 cm^{-1} presumiblemente del grupo hidróxilo.

Los resultados obtenidos permiten suponer que de una forma similar a la reportada en la literatura para el estireno,¹⁷ durante la oxidación del polímero FAc se produce una reticulación del oxígeno con los dobles enlaces residuales en las moléculas poliméricas que originan la estructura siguiente:



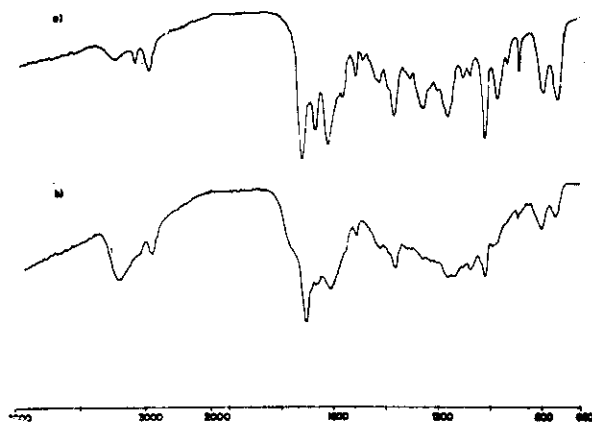


FIG. 5. a) Espectro I.R. del polímero FAc (en KBr) b) Espectro I.R. del polímero FAc oxidado (en KBr).

La aparición del grupo hidróxilo se pudiese explicar por la ruptura del enlace $\text{CH}_3\text{-CO}$ por efecto de la luz lo cual se ha constatado en algunas cetonas.¹⁸

De todo lo anteriormente expuesto se puede concluir que para lograr una mayor estabilidad del polímero FAc a la oxidación es necesario tener en cuenta el efecto de la luz en la iniciación de la oxidación.

REFERENCIAS

1. HACHIHAMA Y., IMOTO M. AND IMAI M. *J. Soc. Chem. Ind.*, **45**, 404, 1952; *C. A.* **44**, 8859, 1950.
2. HARVEY M. T. *Pat U.S.A.* **2600**, 403, 1952; *C. A.* **46**, 10690, 1952.
3. HARVEY M. T. *Pat. U.S.A.* **2600**, 764, 1952; *C. A.* **46**, 8898, 1952.
4. KAMENSKII I. V. AND UNGUREAN N. V. *Plasticheski Massy*, **8** 17, 1960; *C. A.* **55**, 11907, 1961.
5. ISACESCU D. A., GAVAT I., STOICESCU C., AND PETRUS I. *Revue Roumaine Chimie* **10**, 219, 1965.
6. ISACESCU D. A., GAVAT I., IONESCU I. V. AND STOICESCU C. *Revue Roumaine Chimie* **10**, 233, 1965.
- 7) KAMENSKI I. V., UNGUREAN N. V., KOVARSKAYA B. M. AND ITINSKII V. I. *Plasticheski Massy* **12**, 9, 1960.

- 8) ISACESCU D. A., GAVAT I. AND URSU V. *Reveu Roumaine Chimie*, 10, 237, 1965.
- 9) ENMANUEL N. M., DENISOV E. T. AND MAIZUS Z. K. Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons. 1-19. Plenus Press, New York, 1967.
- 10) ISACESCU D. A., URSU V., *Rebedea I. si TOMUS F. Analele Universitatii Bucuresti. Seria Stintele Naturii Chimie*. 14, 87, 1965.
- 11) HODGMAN C. D. Handbook of Chemistry and Physics, 44th Edition 622. The Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, Ohio, 1963.
- 12) KATRITZKY A. R. AND LAGOWSKY J. M. *J. Chem. Soc.* 657, 1959.
- 13) CROSS A. H., STEVENS S. G. AND WATTS T. H. *J. Appl. Chem.* 7, 562, 1957.
- 14) HERBERT E. Ungnade. Organic Electronic Spectral Data. 2, Interscience Publishers, New York, 1955.
- 15) HERBERT E. Ungnade. Organic Electronic Spectral Data. 1, 23. Interscience Publishers, New York, 1952.
- 16) HORVATH G. AND KISS A. I. *Spectrochim. Acta*, 23A, 921, 1967.
- 17) MILLER A. A. AND MAYO F. R. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1017, 1956.
- 18) NOYES W. A., HAMMOND G. S. AND PITTS J. N. Advances in Photochemistry III, 90-95 Interscience Publishers, New York, 1964.