

Efecto inhibitor de compuestos furfurilidénicos en la polimerización térmica del estireno

Recibido en: Enero de 1974

Laboratorio de Polímeros, CNIC, Habana, Cuba

C. HERNÁNDEZ, N. GALEGO, N. LLERANDI Y A. GANDINI

ABSTRACT. The effect of some 2-furfurylidene compounds as inhibitors in the thermal polymerization of styrene at 80° in closed and open systems was studied. It was found that these substances are good inhibitors for radical polymerization, though they are not as effective as the best commercial inhibitors available.

RESUMEN. Se estudió el efecto inhibitor de algunos compuestos furfurilidénicos en la polimerización térmica del estireno a 80° en sistema abierto y al vacío. Se encontró que estas sustancias son buenos inhibidores radicálicos, aunque no tan efectivos como los mejores inhibidores comerciales.

INTRODUCCION

Es conocido que, en general, las olefinas 1, 2— sustituidas muestran poca tendencia a la homopolimerización debido al impedimento estérico de los sustituyentes, aunque se han reportado algunas excepciones.^{1,2}

Sin embargo, la copolimerización de estas sustancias con otros monómeros es un hecho más factible.²

Dentro del marco de las investigaciones sobre el comportamiento de compuestos furánicos, intentamos inicialmente la copolimerización radicálica del ácido furanacrílico y sus ésteres metílico y etílico con monómeros vinílicos.

Desde los primeros ensayos se comprobó que no se obtenía copolímero alguno y que además estas sustancias inhibían completamente la homo-

polimerización del monómero vinílico (estireno, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acenaftileno).

Este sorprendente resultado nos condujo a investigar el efecto inhibitor de algunos compuestos furfurilidénicos en la polimerización radical de monómeros vinílicos.

La bibliografía relacionada con este tema es escasa. Hemos encontrado una patente³ y un artículo de Borrows y colaboradores sobre la polimerización térmica del estireno.⁴

Para nuestro estudio se seleccionaron monómero y condiciones de trabajo iguales a las de Borrows, a fin de poder comparar directamente nuestros resultados y conclusiones con las obtenidas en su investigación.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Estireno. De grado comercial, fue purificado convencionalmente.⁵ El monómero destilado fue almacenado por períodos cortos antes de ser utilizado en lugares protegidos de la luz a una temperatura de -20° .

Inhibidores. Las síntesis de los compuestos furfurilidénicos utilizados como inhibidores se llevaron a cabo con elevados rendimientos a partir de furfural recién destilado, siguiendo técnicas conocidas.

Se purificaron por sucesivas recristalizaciones hasta lograr puntos de fusión concordante con la literatura, siendo envasados y almacenados en lugares protegidos de la luz a 5° . Estas sustancias se caracterizaron por espectroscopía i.r., u.v. y en ocasiones r.m.n.

Acido furanacrílico. Fue obtenido a través de la reacción de Perkin⁶ p.f. = 141° .

Furanacrilato de metilo y furanacrilato de etilo. Se sintetizaron según el artículo de Hinz y colaboradores,⁷ dando puntos de fusión de 26° - 27° y 24° respectivamente.

Furil acroleína. Para la obtención de esta sustancia se siguió la técnica de Hinz antes mencionada.⁷ p.f. = 51°.

Furfurilidén acetona y difurfurilidén acetona. Estos compuestos fueron sintetizados según la técnica de Henck y Cejka,⁸ purificados por el método de Isacescu⁷ y almacenados en desecadora de vacío.

p.f. furfurilidén acetona = 40°

p.f. difurfurilidén acetona = 59°

Técnicas

Con el objetivo de eliminar el efecto del oxígeno del aire en la polimerización, se llevaron a cabo pruebas de vacío.

En una experiencia típica, se sellaron al vacío (aproximadamente 10^{-1} Torr.) tubos de borosilicato conteniendo cantidades iguales de estireno y concentraciones variables del inhibidor en cuestión, incluyendo un blanco con monómero solo.

También se realizaron ensayos en sistema abierto con el ácido furanacrílico y la furfurilidenacetona, manteniendo las mismas condiciones de las pruebas al vacío, pero utilizando tubos cerrados en los que se permitió el contacto del aire con las muestras.

Los tubos llenos se colocaron verticalmente en un baño termostático a $80^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ durante 24 horas. Al cabo de ese tiempo se precipitaron los polímeros sobre etanol y se secaron hasta peso constante en una estufa de vacío a 50°, determinando el efecto inhibidor por los % de polimerización alcanzados en función de las concentraciones de inhibidor empleadas.

En cada experiencia se verificó la ausencia de polímero en el monómero de partida, vertiendo sobre etanol un volumen de estireno igual al utilizado en las muestras.

Para las pruebas en sistema abierto se realizaron ensayos a distintos tiempos para detección cualitativa de peróxidos en los blancos y en tubos conteniendo inhibidor. Para ello se utilizó el ensayo del yoduro de potasio en medio ácido.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las figs. 1-8 se reporta gráficamente el efecto inhibitor de cada una de las sustancias utilizadas, tanto en sistema al vacío como en sistema abierto. Estos resultados aparecen resumidos en la (Tabla I).

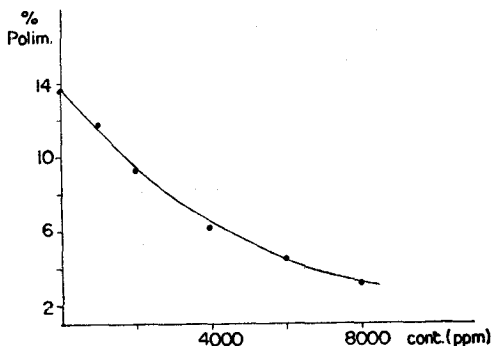


FIG. 1. Efecto inhibitor del ácido furanacrílico en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema al vacío.

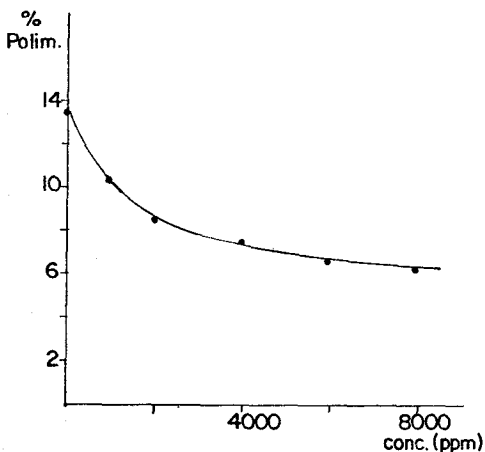


FIG. 2. Efecto inhibitor del furanacrilato de metilo en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema al vacío.

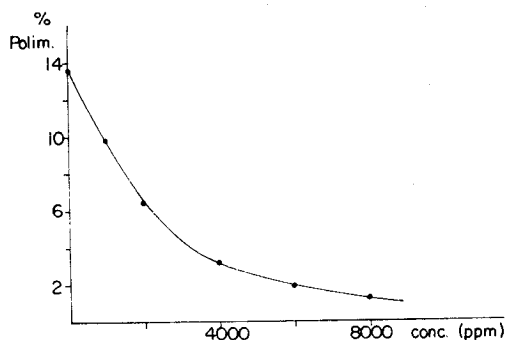


FIG. 3. Efecto inhibidor del furanacrilato de etilo en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema al vacío.

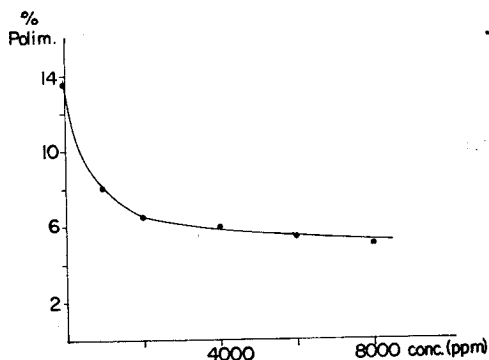


FIG. 4. Efecto inhibidor de la furfuralidén acetona en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema al vacío.

Es necesario destacar que estos resultados representan promedios de valores obtenidos con buena reproducibilidad en varias corridas con cada inhibidor.

Se observa que, sin excepción, en las pruebas realizadas en sistema abierto se lograron mayores % de polimerización que en las experiencias similares llevadas a cabo al vacío, tanto en las muestras que contenían inhibidor como en los blancos con monómero.

La diferencia en estos resultados puede atribuirse al efecto del oxígeno en el sistema, cuya intervención en la polimerización radicalica de monómeros vinílicos ha sido profundamente estudiada.¹⁰⁻¹³ Se han encontrado dos reacciones principales:

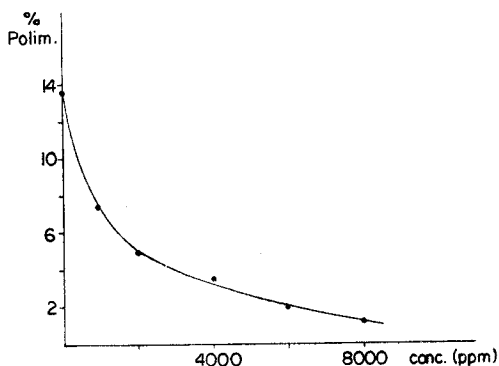


FIG. 5. Efecto inhibitorio de la furil acroleína en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema al vacío.

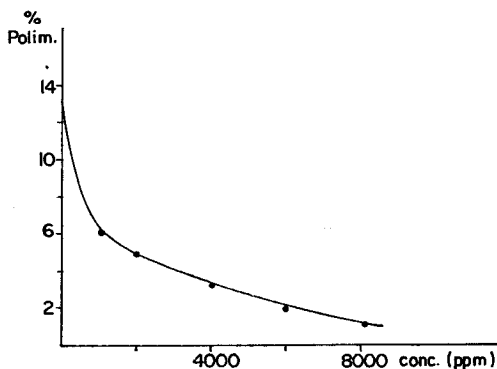


FIG. 6. Efecto inhibitorio de la difurfurilidén acetona en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema al vacío.

- una copolimerización entre el monómero y el oxígeno que da lugar a un poliperóxido.
- una oxidación del monómero con ruptura del doble enlace vinílico y formación de compuestos de oxidación.

Ya que la primera de estas reacciones implica una retardación de la polimerización, sería lógico esperar menores % de conversión monómero-polímero en sistema abierto que al vacío.

Sin embargo, Barnes¹⁴ afirma que estos peróxidos son catalizadores de la polimerización y cuando las experiencias se realizan en contacto con el aire y sin agitación, los peróxidos sólo se forman en la superficie del monómero, y en el resto se produce la polimerización libre de oxígeno y catalizada por la presencia de peróxidos.

TABLA I

EFECTO INHIBIDOR DE COMPUESTOS FURFURILIDENICOS
EN LA POLIMERIZACION TERMICA DEL ESTIRENO A 80°
DURANTE 24 HORAS

<i>Inhibidor</i>	% de polimerización <i>Sistema al vacío</i>					
	<i>0</i>	<i>1000</i>	<i>2000</i>	<i>4000</i>	<i>6000</i>	<i>8000</i>
Acido Furanacrílico	13.6	11.8	9.4	6.2	4.6	3.2
Furanacrilato de metilo	13.6	10.2	8.5	7.5	6.8	6.3
Furanacrilato de etilo	13.6	8.0	6.5	6.0	5.6	5.2
Furfurilidén acetona	13.6	9.8	6.4	3.2	1.9	1.3
Furil acroleína	13.6	7.4	5.0	3.6	2.0	1.2
Difurfurilidén acetona	13.6	6.2	4.9	3.3	2.0	1.2
	<i>Sistema abierto</i>					
Acido Furanacrílico	28.5	20.0	13.6	9.6	7.0	5.1
Furfurilidén acetona	28.5	15.8	8.9	4.6	3.3	2.0

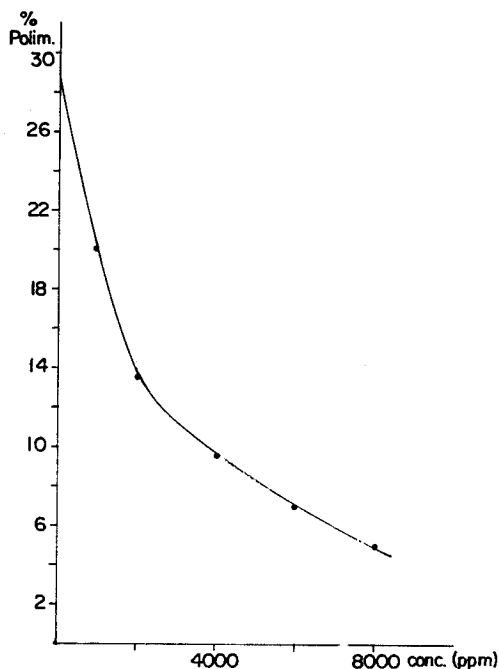


FIG. 7. Efecto inhibitor del ácido furanacrílico en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema abierto.

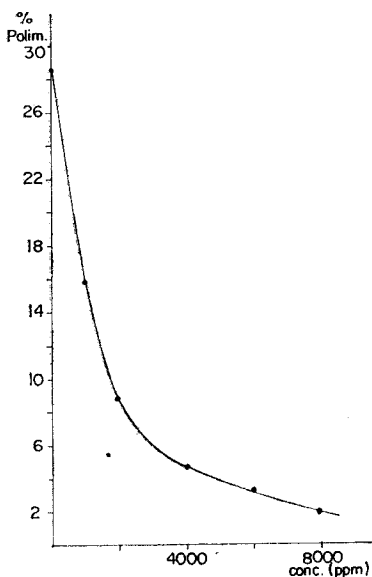


FIG. 8. Efecto inhibitor de la furfuralidén acetona en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema abierto.

Este razonamiento explicaría los mayores rendimientos observados por nosotros para los sistemas abiertos.

La detección de estos peróxidos a través de análisis químicos corrientes es una tarea difícil,^{12,13} por lo que no debe extrañarnos el resultado negativo en nuestros ensayos según la técnica sencilla empleada, lo cual no excluye la presencia de peróxidos en nuestros sistemas.

En cuanto al mecanismo de inhibición se refiere, el efecto inhibitor de los compuestos furfuralidénicos investigados se explica a través de la adición del radical estirilo oligomérico sobre las moléculas del inhibidor, produciendo radicales donde la conjugación entre el anillo furánico, el

grupo carbonilo y el doble enlace vinílico facilitarían la delocalización del electrón no apareado. Por ejemplo, posibles estructuras serían:



Siendo R' la cadena oligomérica y dependiendo R del inhibidor utilizado.

La posición de entrada del radical oligomérico R' será aquella en la que se produzca el radical más estable entre los posibles como ha sido publicado por Koelsch y Bokelheide.¹⁵

En la (fig. 9) se compara gráficamente el efecto inhibitor de algunos compuestos estudiados en este trabajo con el de otros inhibidores reportados anteriormente.⁴

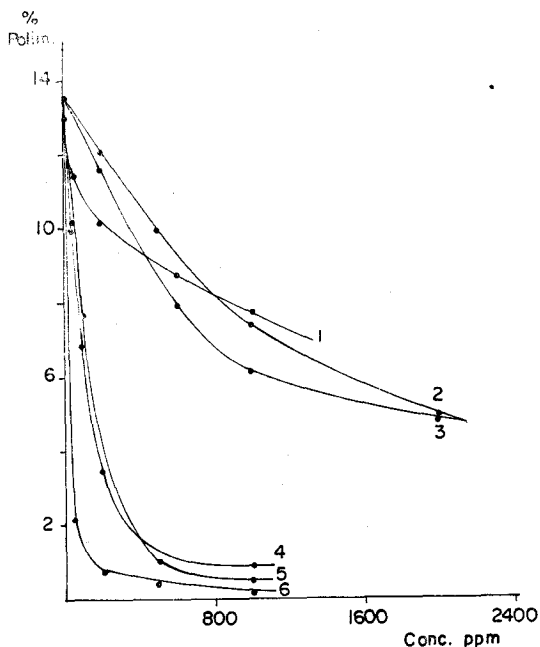


FIG. 9. Efecto de algunos inhibidores en la polimerización térmica del estireno a 80° durante 24 horas. Sistema al vacío.

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| 1. Dietil furfurilidén malonato | 4. Terbutil catecol |
| 2. Fúril acroleína | 5. Azufre |
| 3. Difurfurilidén acetona | 6. Furfurilidén malonitrilo |

Puede observarse que la furilacroleína y la difurfurilidénacetona muestran en ese rango de concentraciones un comportamiento intermedio entre el dietil furfurilidén malonato y los inhibidores más potentes como son el azufre, terbutil catecol y furfurilidén malonitrilo, por lo que pueden considerarse como inhibidores aceptables de la polimerización radicalica (fig. 9).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten afirmar que los compuestos furfuri-
lidénicos donde existe conjugación entre el anillo furánico, el doble en-
lace vinílico y un grupo carbonilo, actúan como buenos inhibidores
radicálicos.

REFERENCIAS

1. ISACESCU D. A. ET AL. *Materiale Plast.*, **2**, 260, 1965.
2. MINOURA Y. Structure and Mechanism in Vinyl Polymerisation, Capítulo 7, T. Tsuruta y K. F. O'Driscoll (ed) Marcel Dekker, New York, 1969.
3. PETROCARBON Ltd. US. Pat. 2550899, 1953.
4. BORROWS E. T. ET AL *J. Appl. Chem.*, **5**, 379, 1955.
5. HAYES M. J. and PEPPER D. C. *Proc. Roy. Soc.*, **A263**, 63, 1961.
6. GATTERMAN L. Laboratory Methods of Organic Chemistry, Mc Millan Londres, 1961.
7. HINZ A. ET AL., *Berichte*, **76**, 676, 1943.
8. LEUCK G. J. Y CEJKA L. Síntesis Orgánicas Tomo I, Gustavo Gili, Barcelona, 1950.
9. ISACESCU D. A. ET AL. *Anal. Univ. Bucuresti*, **2**, 87, 1965.
10. SCHILDNECHT C. E. Vinyl and Related Polymers 3era ed. Capítulo I John Wiley, New York, 1963.
11. BOVEY F. A. AND KOLTHOFF I. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2143, 1947.
12. BARNES C. E. ET AL., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 210, 1950.
13. MILLER A. A. AND MAYO F. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1017, 1956.
14. BARNES C. E. *Am. Chem. Soc.*, **68**, 217, 1946.
15. KOELSCH F. AND BOKELHEIDE V. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 412, 1944.