

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU KINETIKY TVORBY FURFURYLALKOHOLÝCH ŽIVÍC

J. MISTRÍK, S. BOBULA

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave*

Homopolykondenzačnou reakciou furfurylalkoholu za prítomnosti kyslých katalyzátorov veľmi ľahko vznikajú tmavé viskózne vytvrditeľné živice, ktoré majú široké upotrebenie v technickej praxi ako kyselino-alkalivzdorná náterová a impregnačná látka, tmel a pod. Rýchlosť polykondenzácie závisí od druhu a sily katalyzujúcej kyseliny a od kondenzačnej teploty. Relatívna znalosť rýchlosti polykondenzácie je dôležitá nielen pre vlastnú prípravu živice, ale aj pre posúdenie vplyvu kyselín ako možných nečistôt v monomérnom furfurylalkohole na jeho stabilitu.

Rýchlosť polykondenzácie z hľadiska degradácie samotného furfurylalkoholu teplom, prípadne možnosti jeho stabilizácie určili A. P. Dunlop a F. N. Peters [1]. Reakčný mechanizmus počiatočných polykondenzačných stupňov podľa G. Robertiho a D. Dinelliho [2, 3] a Y. Hachihamu a J. Shonu [4] prebieha podľa schémy 1.

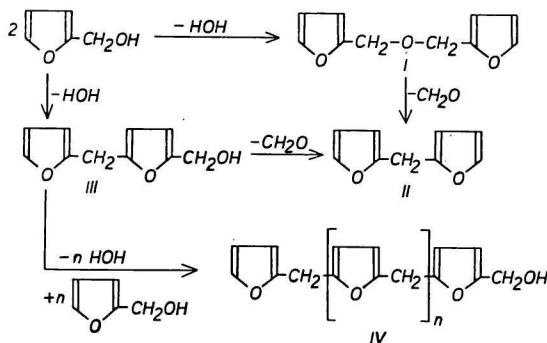


Schéma 1.

Hlavnou reakciou homopolykondenzácie furfurylalkoholu je intermolekulová dehydratácia, kde furfurylalkohol reaguje ako bifunkčná látka. Jednou funkčnou skupinou je hydroxylová skupina, druhou α -vodík furánového jadra. Produktom tejto reakcie je 2-hydroxymetyl-5-furfurylfuran (III), ktorý reakciou s ďalšími molekulami furfurylalkoholu tvorí lineárny kvapalný polykondenzát (IV). Vytvrdzovanie polykondenzátu nastáva vzájomným presieťovaním dvojitych väzieb furánových jadier. Okrem hlavnej reakcie

* T. č. Chemické závody W. Piecka, n. p., Nováky.

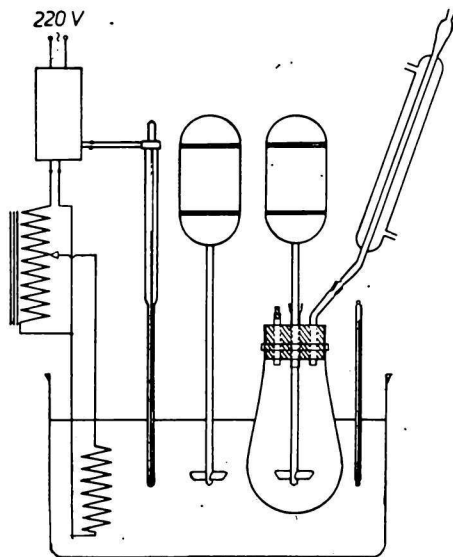
prebiehajú vedľajšie reakcie, produktmi ktorých sú difurfuryléter (*I*), di-2-furylmetán (*II*) a formaldehyd. Za prítomnosti protónov vzniká z furfurylalkoholu adíciou vody kyselina levulová. Formaldehyd tiež reaguje s furfurylalkoholom.

Uvedené vedľajšie reakcie prebiehajú najmä v ďalších stupňoch polykondenzácie. Naše kinetické merania sa obmedzovali na oblasť, kde sa tvoria zlúčeniny (*III*), prípadne (*I*) a (*II*), pričom sme usudzovali na priebeh reakcie z úbytku furfurylalkoholu.

Experimentálna časť

Na merania sme používali furfurylalkohol, vyrobený hydrogenáciou furfuralu v plynnej fáze na mednatom katalyzátore. Furfurylalkohol sme bezprostredne pred meraním predestilovali. Zachytávala sa stredná frakcia, zodpovedajúca pri danom tlaku 10—20 mm Hg bodu varu [5]. Takto pripravený furfurylalkohol bol vo vode rozpustný bez tvorby zúkalu.

Polykondenzácie sme uskutočňovali v aparátúre znázornenej na obr. 1. Aparatúra sa skladala z 500 ml širokohrdlej banky s miešadlom (180 ot/min.), ponorenej do vodného



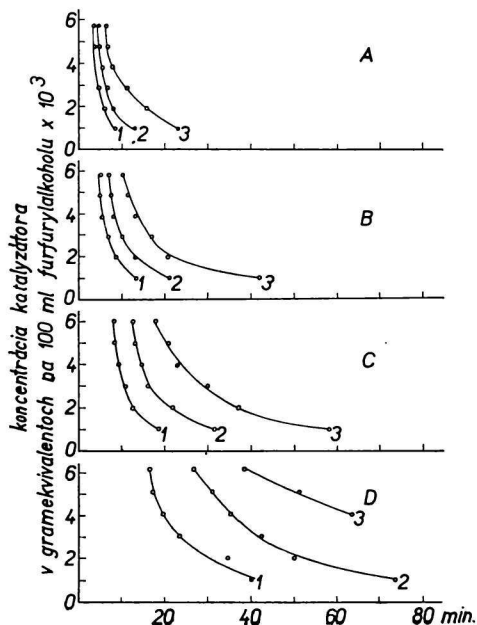
Obr. 1. Aparatúra na polykondenzáciu.

kúpela temperovaného na konštantnú teplotu vyhrievacou špirálou, ktorá sa regulovala autotransformátorom, padáčkovým regulátorom a teplomerom na $\pm 0,2$ °C.

V prvej časti práce sme sledovali vplyv silných minerálnych kyselín, a to kyseliny soľnej, sírovej a fosforečnej na rýchlosť polykondenzácie a porovnávali sme ho s vplyvom kyseliny oxalovej. Na relatívne určenie rýchlosti sme používali čas potrebný na prvé zakalenie reakčnej zmesi, ktoré nastáva jemným rozptýlením nízkomolekulových pro-

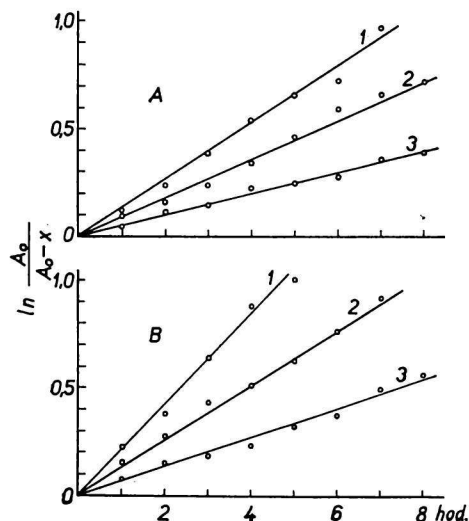
duktov polykondenzácie (III), resp. (IV), nerozpustných vo vodnom prostredí. Týmto sme merali vlastne len počiatočné polykondenzačné rýchlosti, ktoré však budú pravdepodobne rovnaké ako rýchlosti v reakčnej dobe, v ktorej sa ešte viskozita zmesi podstatne nemení a reakčné teplo samočinne nezvyšuje polykondenzačnú rýchlosť.

Na jednotlivé merania polykondenzačnej rýchlosti za použitia kyseliny soľnej, sírovej, oxalovej a fosforečnej sa používalo množstvo 100 ml furfurylalkoholu a 100 ml destilovanej vody. Čas zakalenia reakčnej zmesi sa meral od okamihu prídania katalyzátora do vytemperovanej zmesi. Merania vykonané pri 70, 80 a 90 °C sú znázornené na grafe 1.



Graf 1. Pribeh polykondenzácie furfurylalkoholu v závislosti od koncentrácie katalyzátora a reakčnej teploty.

A — kyselina soľná, B — kyselina sírová, C — kyselina oxalová, D — kyselina fosforečná. 1 — 90 °C, 2 — 80 °C, 3 — 70 °C.



Graf 2. Pribeh polykondenzácie furfurylalkoholu v závislosti od času a reakčnej teploty.

A — 28,55 · 10⁻⁴ gramekvivalentu kyseliny oxalovej na 100 g furfurylalkoholu, B — 38,07 · 10⁻⁴ gramekvivalentu kyseliny sírovej na 100 g furfurylalkoholu. 1 — 100 °C, 2 — 90 °C, 3 — 80 °C.

Rýchlostné konštanty a aktivačnú energiu sme merali pre polykondenzáciu furfurylalkoholu katalyzovanú kyselinou oxalovou, kde pribeh reakcie je v časovej závislosti dobre kontrolovateľný a samotná kyselina patrí medzi silné organické kyseliny. Postupovali sme obdobne ako v prvej sérii meraní. Do 100 g furfurylalkoholu sme pridali 0,18 g, resp. 0,24 g kyseliny oxalovej p. a. V hodinových intervaloch sme z reakčnej zmesi odoberali 0,100 g vzorky živice. Do vzorky sme pridali 50 ml 1 % roztoku uhlíčitánu sodného na zalkalizovanie a zastavenie polykondenzácie. Nezareagovaný furfurylalkohol sme vydestilovali vodnou parou do 250 ml odmernej banky, do ktorej sme na zlepšenie homogenizácie pri doplnení pridali 25 ml metanolu, a stanovili sme ho bromáciou za použitia amperometrickej titrácie [6]. Metódu sme experimentálne overili

na čistom, čerstvo destilovanom furfurylalkohole. Poskytovala uspokojivé reprodukované výsledky. Použitý metanol neobsahoval brómovateľné látky. Rýchlosť polykondenzácie sme merali pri 80, 90 a 100 °C.

Hodnoty pre konverziu furfurylalkoholu $\ln \frac{A_0}{A_0 - x}$ v závislosti od času dávajú priamku, teda vyhovujú integrovanému tvaru rovnice pre reakciu prvého poriadku $\ln \frac{A_0}{A_0 - x} = k \cdot t$, kde A_0 je koncentrácia furfurylalkoholu v čase $t = 0$, v našom prípade 100 %, a x je množstvo zreagovaného furfurylalkoholu v čase t , t. j. percento konverzie.

Závislosti hodnôt získaných po dosadení percenta konverzie furfurylalkoholu do výrazu $\ln \frac{A_0}{A_0 - x}$ od času sú znázornené na grafe 2 a hodnoty rýchlostných konštánt v tab. 1.

Tabuľka 1

Teplota °C	$k \cdot 10^4 \cdot s^{-1}$	
	28,55 · 10 ⁻⁴ gramekvivalentu kyseliny oxalovej na 100 g furfurylalkoholu	38,07 · 10 ⁻⁴ gramekvivalentu kyseliny oxalovej na 100 g furfurylalkoholu
100	22,16	35,00
90	14,66	21,33
80	8,33	11,50

Diskusia

Z nameraných hodnôt (graf 1) je zrejme, že katalytický účinok kyselín na polykondenzáciu furfurylalkoholu klesá v poradí kyselina solná, sírová, oxalová, fosforečná. Katalytický účinok kyseliny závisí od jej disociačného stupňa; s klesajúcou disociačiou klesá aj jej účinnosť (K_c pre H_2SO_4 je $2 \cdot 10^{-2}$, pre $COOH \cdot COOH$ $6,1 \cdot 10^{-5}$ a pre H_3PO_4 $4,8 \cdot 10^{-13}$). Polykondenzácia furfurylalkoholu závisí od koncentrácie protónov. Katalytické pôsobenie kyseliny jej protónmi možno vysvetliť tým, že protón sa aduje na voľný elektrónový pár kyslíka hydroxylovej skupiny furfurylalkoholu. Vzniknutý oxóniový kation sa rozpadne na molekulu vody a karbóniový ión, ktorý reaguje s ďalšou molekulou furfurylalkoholu v α -polohe za vzniku zlúčeniny (III). Väčšia reaktívnosť furánových derivátov v α -polohe pred β -polohou je všeobecne známa vlastnosť, spôsobená stabilizujúcim účinkom väzbových elektrónov a voľného elektrónového páru heterocyklického kyslíka.

Silné minerálne kyseliny sú nevhodné ako polykondenzačné katalyzátory, pretože polykondenzácia prebieha veľmi rýchle už pri koncentrácii kyseliny $1 \cdot 10^{-3}$ až $2 \cdot 10^{-3}$ gramekvivalentu na 100 ml furfurylalkoholu. Rovnako monoméry furfurylalkohol nesmie obsahovať ani stopy voľných kyselín, ak má byť skladovateľný.

Kinetické merania polykondenzácie furfurylalkoholu sú komplikované aj tým, že prebieha niekoľko reakcií súčasných a následných. Konverzia furfurylalkoholu pri polykondenzácii za katalytického účinku kyseliny oxalovej ukazuje, že polykondenzácia prebieha v závislosti od času podľa kinetickej rovnice pre reakciu prvého poriadku, a to aj za pomerne dlhý časový interval (8 hodín). Polykondenzácia prebieha pravdepodobne za tvorby predovšetkým produktov (III) a (IV) a v zanedbateľnej miere za normálnych podmienok na produkt (II). Vplyv formaldehydu sa kineticky neprejavoval, podobne ani vplyv kyseliny levulovej, ktorá vzniká hydrolytickým otvorením furánového kruhu furfurylalkoholu.

Reakčná teplota značne ovplyvňuje rýchlosť polykondenzácie. Pri zvýšení reakčnej teploty z 80 °C na 90 °C stúpne rýchlosť v priemere 1,8 krát, z 90 °C na 100 °C v priemere 1,6 krát. Dobrá tepelná regulácia polykondenzácie furfurylalkoholu z hľadiska ovládateľnosti a bezpečnosti reakcie je nevyhnutná. Použitím logaritmovanej formy Arrheniovej rovnice sa určila aktivačná energia pre polykondenzáciu furfurylalkoholu katalyzovanú kyselinou oxalovou:

$$E^{\ddagger} = 13,62 \pm 0,88 \text{ kcal/mol}$$

Táto hodnota je aritmetickým priemerom aktivačných energií vypočítaných pre 80 °C a 90 °C, 90 °C a 100 °C. Konštanty Arrheniovej rovnice $\log k = B - \frac{A}{T}$ sú $B = 5,097$ a $A = 2977$.

Ďakujeme prof. dr. J. Gašperíkovi za cenné pripomienky k tejto práci.

Súhrn

Sledoval sa a porovnával katalytický účinok na polykondenzáciu furfurylalkoholu kyseliny solnej, sírovej, oxalovej a fosforečnej v koncentráciách $1 \cdot 10^{-3}$ až $6 \cdot 10^{-3}$ gramekvivalentu na 100 ml furfurylalkoholu. Rýchlosť polykondenzácie závisí od disociačného stupňa kyseliny.

Polykondenzácia furfurylalkoholu pôsobením kyseliny oxalovej prebieha ako reakcia prvého poriadku. Stanovili sa rýchlostné konštanty, aktivačná energia, ako aj konštanty Arrheniovej rovnice pre uvedenú polykondenzáciu.

ЗАМЕТКА К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ ТВОРЕНИЯ ФУРФУРИЛСПИРТОВЫХ СМОЛ

Ю. МИСТРИК, С. БОБУЛА

Исследовательский институт петрохимии в Новаках
Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Было исследовано и сравнено каталитическое действие на поликонденсацию фурфуроливого спирта хлористоводородной, серной, щавелевой и фосфорной кислотами в концентрациях $1 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-3}$ грамэквивалента на 100 мл фурфуроливого спирта. Скорость поликонденсации зависит от степени диссоциации кислоты.

Поликонденсация фурфуроливого спирта действием щавелевой кислоты протекает как реакция первого порядка. Были определены константы скорости, энергия активации как и константы в уравнении Аррениуса для приведенной поликонденсации.

Поступило в редакцию 17. 10. 1960 г.

BEITRAG ZUM STUDIUM DER KINETIK DER BILDUNG VON FURFURYLALKOHOLHARZEN

J. MISTRÍK, S. BOBULA

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky
Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die katalytische Wirkung von Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure in Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ Grammäquivalent für 100 ml Furfurylalkohol auf die Polykondensation des Furfurylalkohols untersucht und verglichen. Die Polykondensationsgeschwindigkeit ist vom Dissoziationsgrad der Säure abhängig.

Die Polykondensation des Furfurylalkohols durch Einwirkung von Oxalsäure verläuft als Reaktion erster Ordnung. Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten, die Aktivierungsenergie und die Konstanten der Gleichung nach Arrhenius für die angeführte Polykondensation bestimmt.

In die Redaktion eingelangt den 17. 10. 1960

LITERATÚRA

1. Dunlop A. P., Peters F. N., Ind. Eng. Chem. 34, 814 (1942). — 2. Roberti G., Dinelli D., Ann. chim. appl. 26, 321 (1936). — 3. Dinelli D., Marini G. B., Gazz. chim. ital. 71, 117 (1941). — 4. Hachihama Y., Shono T., Technology Reports of the Osaka University 4, No 133, 413 (1954). — 5. Stull D. R., Ind. Eng. Chem. 39, 522 (1947). — 6. Vorobjov V., Bulletin Výskumného ústavu káblov a izolantov 9, No 2, 16 (1956).

Do redakcie došlo 17. 10. 1960

Adresa autorov:

Inž. JuraJ Mistrík, C. Sc., Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.

Inž. Stanislav Bobula, Nováky, Chemické závody Wilhelma Piecka.