

УДК 541(64+24):547.533

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
И СТРУКТУРЫ ОЛИГОМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ ТОЛУОЛА ЭПИХЛОРГИДРИНОМ**

*Бекташи Н. Р., Рагимов А. В., Кузаев А. И.,
Лиогонький Б. И.*

Изучены ММР и состав олигомерных продуктов, образующихся при алкилировании толуола эпихлоргидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора. С использованием двухдетекторной гель-хроматографии показано, что, наряду с макромолекулами эпихлоргидрина, содержащими толуольные звенья, в системе обнаруживается гомополимер эпихлоргидрина, содержание которого зависит от условий проведения процесса, в частности от температуры и концентрации катализатора. Так, при 273 К в системе образуются только олигомеры эпихлоргидрина с величинами молекулярных масс 300–400, а при 333 К – алкилированные макромолекулы с $\bar{M}_n=1400–1700$. Полидисперсность продуктов алкилирования без учета фракций гомополимера эпихлоргидрина колеблется в узких пределах $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,2–1,4$. При дегидрохлорировании полученных олигомеров в присутствии щелочи получены эпоксисодержащие олигомеры с функциональностью 2,0–2,3.

Реакция алкилирования ароматических углеводородов органическими окисями, в том числе и эпихлоргидрином (ЭХГ), в присутствии кислот Льюиса ранее рассмотрена [1, 2] лишь с точки зрения органического синтеза, а олигомерам, образующимся в этой реакции, не уделяли должного внимания. Наличие в таких олигомерах реакционноспособных хлоргидрийных и гидроксильных групп, а также большого количества хлора позволяет использовать их в качестве модификаторов эпоксидных смол [3] с целью повышения огнестойкости, эластичности, адгезионной прочности и некоторых других свойств эпоксидных композиций. Безусловно перечисленные свойства зависят от состава и ММР олигомеров, получаемых при алкилировании ароматических углеводородов.

Цель настоящей работы – изучение состава, структуры и ММР олигомеров, полученных при алкилировании толуола эпихлоргидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора, в зависимости от условий проведения процессов.

Исходные вещества и реагенты очищали и сушили по известным методикам [4]. В работе использовали толуол с т. кип. 383 К, n_D^{293} 1,5054, эпихлоргидрин с т. кип. 390 К и n_D^{293} 1,4391, эфират трехфтористого бора с т. кип. 374 К. В качестве растворителей при снятии хроматограмм, ЯМР-спектров и при определении содержания двойных связей использовали ТГФ, ДМФ, ацетонитрил и CCl_4 .

Реакцию алкилирования толуола ЭХГ в присутствии эфирата трехфтористого бора осуществляли в термостатируемом сосуде, снабженном термометром, обратным холодильником и механической мешалкой в атмосфере сухого азота. К смеси толуола и катализатора при заданном режиме добавляли ЭХГ со скоростью 3,87 мл/час. Через определенное время катализатор дезактивировали добавками метанола, избыток толуола и ЭХГ отгоняли при пониженном давлении и далее олигомер сушили до постоянного веса при 353 К.

Параметры ММР олигомеров определяли методом ГПХ. Фракционирование осуществляли на гель-хроматографе фирмы «Уотерс» по ранее описанной методике [5] и жидкостном хроматографе ХЖ-1303 с двумя колонками, заполненными сефадексом Г-25, и с двумя детекторами: дифференциальным рефрактометром и УФ-спектрофотометром. Элюент – ДМФ, скорость его подачи – 0,45 мл/мин, температура 298 К. При вычислении величин средних ММ измеряли площади под участками хроматограммы с интервалом 0,25 счета (1 счет соответствует 0,56 мл в случае прибора ХЖ-1303). Расчеты проводили по формулам

$$\bar{M}_w = \sum \bar{M}_i w_i, \quad \bar{M}_n = 1 / \sum (w_i / \bar{M}_i),$$

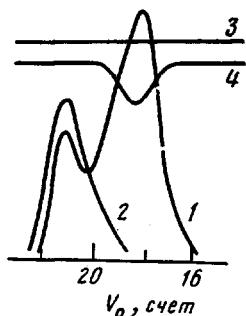


Рис. 1

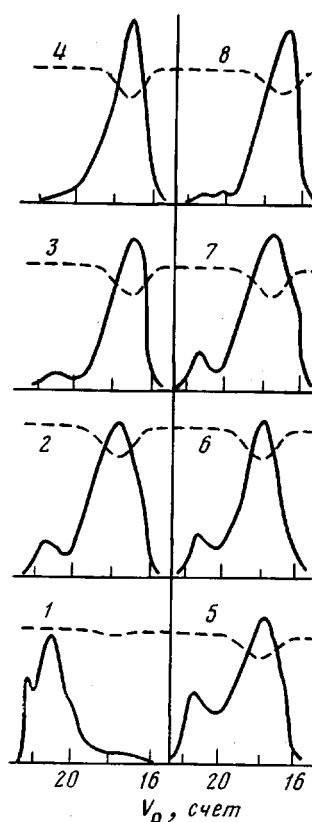


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы ПЭХГ (2 и 3) и продуктов алкилирования толуола (1 и 4): 1, 2 — детектор рефрактометрический, 3, 4 — УФ-детектор

Рис. 2. Хроматограммы олигомерных продуктов алкилирования толуола с ЭХГ, полученных при 273 (1), 293 (2), 313 (3) и 333 К (4) и соотношениях толуол : ЭХГ = 0,5 (5); 1,0 (6), 2,0 (7) и 5 моль/л (8). Время 2 ч. Сплошная линия — детектор рефрактометрический, штриховая — УФ-детектор

Рис. 3. Калибровочная кривая фракций ПЭХГ

где \bar{M}_i — молекулярная масса, соответствующая i -му участку хроматограммы, а w_i — доля площади i -го участка.

Среднечисленную функциональность f_n по эпоксидным, толуольным группам и двойным связям вычисляли по формуле $f_n = \bar{M}_n/M_0$. Величину \bar{M}_n получали из обсчета хроматограммы, а величину эквивалентной молекулярной массы M_0 — из соотношения 4300 : Э, 9100 : Т и 2700 : Д, где Э, Т и Д — содержание эпоксидных, толуольных групп и двойных связей соответственно.

ИК-спектры олигомеров в виде пленок снимали на спектрофотометре UR-20

Количество двойных связей определяли методом озонирования на приборе АДС-4 при 273 К в растворе в CCl_4 . В качестве эталона использовали стильбен с концентрацией $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация пробы 1 вес. %.

ЯМР-спектры снимали на спектрометре Tesla BS 408 при 308 К с рабочей частотой 80 МГц. Образцы готовили в виде 30%-ных растворов в ацетонитриле.

Вследствие способности эпихлоргидрина к алкилированию ароматических углеводородов [1, 2] и к гомополимеризации в присутствии кислот Льюиса следовало ожидать, что в продуктах алкилирования толуола ЭХГ в присутствии эфирата трехфтористого бора наряду с макромолекулами, содержащими ароматические (толуольные) группы, будут содержаться и гомополимеры ЭХГ. Гель-хроматографический анализ этих продуктов подтверждает предположение об их составе.

На рис. 1 представлены хроматограммы продуктов алкилирования толуола, синтезированного при 293 К в течение 2 ч при мольном соотношении толуол : ЭХГ = 2 : 1 и концентрации катализатора 10^{-3} моль/л, и гомо-

полимера ЭХГ, полученного при тех же условиях, но без ввода толуола. Использованная нами двухдетекторная система записи хроматограмм позволяет количественно охарактеризовать состав и ММР продуктов реакции. Так, хроматограмма гомополимера эпихлоргидрина фиксируется только с помощью рефрактометрического детектора, в то время как хроматограмма продуктов алкилирования фиксируется дополнительно и УФ-детектором. Как видно из рис. 1, на хроматограмме продуктов алкилирования, записанной рефрактометрическим детектором, проявляются два пика с максимумами при значениях V_R , соответствующих 18 и 21 счетам, а на хроматограмме, записанной УФ-детектором,— один пик с максимумом $V_R = 18$. Модальность V_R в максимуме пика, соответствующего счету 21, относится к гомополимеру ЭХГ, который не содержит поглощающих в УФ-области групп и поэтому не проявляется на хроматограмме, записываемой с помощью УФ-детектора. Пик в области от 15 до 21 счета с максимумом на 18 счете хорошо проявляется и УФ-детектором. Для ароматических ядер характерно УФ-поглощение в рабочей области спектрофотометрического детектора (254 нм), и поэтому рассматриваемая хроматограмма позволяет наблюдать за составом олигомерного ЭХГ, содержащего толуольные группы.

Следует отметить, что условия проведения процесса существенно влияют на параметры ММР продуктов реакции. При этом, как видно из рис. 2, в широких пределах меняется соотношение между модальностями гель-хроматограмм при варьировании температуры реакции, соотношения толуол : ЭХГ. Для количественного определения параметров ММР с использованием охарактеризованных и монодисперсных фракций ПЭХГ получена калибровочная зависимость между логарифмом ММ и объемом удерживания V_R , представленная на рис. 3. Параметры ММР продуктов реакции в целом и алкилированной фракции (с вычетом фракций гомополимера ЭХГ) приведены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, состав и молекулярно-массовые характеристики олигомеров тесно связаны с условиями проведения реакции. Содержание ПЭХГ в составе продуктов реакции колеблется в широких пределах (0–89%). Наиболее заметное влияние на образование ПЭХГ в процессе алкилирования оказывает температура реакции. Так, максимальное содержание ПЭХГ наблюдали при 273 К, с ростом температуры реакции оно падает, а доля продуктов алкилирования растет, и при 333 К практически весь продукт состоит из толуольных групп. Полученные результаты согласуются с закономерностями катионной полимеризации и алкилирования ароматических углеводородов в присутствии кислот Льюиса.

Известно [6], что катионная полимеризация ЭХГ протекает интенсивно и при пониженных температурах, а интенсивность алкилирования ароматических углеводородов увеличивается с ростом температуры. При 293 К и стехиометрическом соотношении реагентов выход гомополимера ЭХГ не превышает 18%. При увеличении концентрации толуола доля образующегося ПЭХГ падает до 5%.

Как видно из табл. 2, выход олигомера растет с ростом количества катализатора в системе. Однако концентрация катализатора не оказывает существенного влияния на параметры ММР. Доля гомополимера ЭХГ при этом колеблется в пределах 12–15%.

Молекулярные массы полизэпихлоргидриновой фракции колеблются в пределах 360–430 и по своим величинам соответствуют олигомерам ЭХГ, получаемым при катионной полимеризации ЭХГ [6]. Продукты алкилирования с вычетом фракции ПЭХГ имеют более высокие значения ММ (табл. 1). Наблюдается некоторая тенденция их повышения с ростом температуры реакции, количества катализатора и толуола в реакционной смеси. Продукты алкилирования, как видно из приведенных хроматограмм, обладают более широким ММР, чем гомополимеры ЭХГ, и величины их полидисперсности (M_w/M_n) колеблются в значительных пределах (1,20–1,75) в зависимости от условий проведения процесса.

Синтезированные продукты алкилирования толуола эпихлоргидрином представляют собой бесцветные вязкие жидкости с высоким содержанием

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики продуктов алкилирования толуола эпихлоргидрином в присутствии BF_3OEt_2 (время реакции 2 ч)

BF_3OEt_2 , % от массы ЭХГ	Толуол : ЭХГ, моли	T, K	ПЭХГ, вес.%	ММР общее			ММР без ПЭХГ		
				\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/M_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/M_n
0,5	2 : 1	293	12	1050	660	1,59	1460	1115	1,31
1,0	2 : 1	293	15	1243	750	1,65	1600	1175	1,36
1,5	2 : 1	293	14	1300	800	1,62	1760	1300	1,35
2,0	2 : 1	293	14	1450	1000	1,45	1840	1400	1,31
2,5	2 : 1	293	13	1500	950	1,57	1940	1420	1,36
3,0	2 : 1	293	14	1470	1050	1,40	1860	1365	1,36
2,0	1 : 2	293	18	1320	760	1,74	1540	1120	1,37
2,0	1 : 1	293	13	1500	950	1,57	1795	1375	1,30
2,0	2 : 1	293	14	1450	1000	1,45	1840	1400	1,31
2,0	5 : 1	293	4,5	1800	1460	1,23	2050	1690	1,21
2,0	10 : 1	293	5,0	1850	1500	1,23	2090	1660	1,26
2,0	2 : 1	273	89	430	360	1,19	—	—	—
2,0	2 : 1	293	14	1450	1000	1,45	1840	1400	1,31
2,0	2 : 1	313	5,0	1700	1240	1,37	1810	1320	1,38
2,0	2 : 1	333	Следы	1780	1400	1,27	1780	1400	1,27

Таблица 2

**Влияние условий синтеза на состав и выход олигомеров, полученных при алкилировании толуола эпихлоргидрином
([Толуол]=0,2 моль/л, [ЭХГ]=0,1 моль/л)**

T, K	$[\text{BF}_3\text{OEt}_2]$, вес.%	Содержание, вес.%				Выход, %
		хлоргидрин-ных групп	хлора	толуола	эпоксидных групп	
293	0,5	4,05	37,00	6,50	11,30	20
293	1,5	2,36	37,10	5,23	6,70	60
293	2,0	2,16	34,00	5,00	5,65	85
293	3,0	1,90	35,20	4,75	3,25	80
273	2,0	2,20	34,50	—	5,50	75
313	2,0	1,79	34,50	3,76	5,00	80
333	2,0	1,50	35,00	3,86	4,23	82

элементного хлора (до 37%). Количество хлоргидринных групп в них не превышает 4,1% (табл. 2). После дегидрохлорирования в присутствии щелочи олигомеры окисляются и содержание эпоксидных групп достигает 11,3%.

Результаты количественного анализа содержания толуольных фрагментов в составе продуктов алкилирования методом УФ-спектроскопии показывают, что их доля колеблется в незначительных пределах (табл. 2), несмотря на варьирование температуры и концентрации катализатора в довольно широких пределах. Это означает, что в среднем на 6–15 звеньев ЭХГ в каждой макромолекуле приходится одна толуольная группа.

ИК- и ЯМР-спектроскопические исследования подтверждают образование продуктов алкилирования, молекулы которых имеют концевые гидроксильные группы, которые при дегидрохлорировании щелочью количественно превращаются в эпоксидные группы.

На рис. 4 представлены ИК-спектры ПЭХГ, толуольных групп и эпокситолуольного олигомера, полученные в одинаковых условиях. В области 760 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения галоидных атомов. Сильная полоса в области 1140 cm^{-1} соответствует простой эфирной связи. Кроме того, в областях 2900 и 3400 – 3600 cm^{-1} обнаруживается поглощение, характерное для метиленовых и OH-групп. В спектре алкилированного толуола в области 1560 – 1580 cm^{-1} появляются слабые полосы поглощения ароматического ядра (спектр 2). В остальных областях спектр совпадает со спектром ПЭХГ. В спектре эпокситолуольного олигомера (спектр 3),

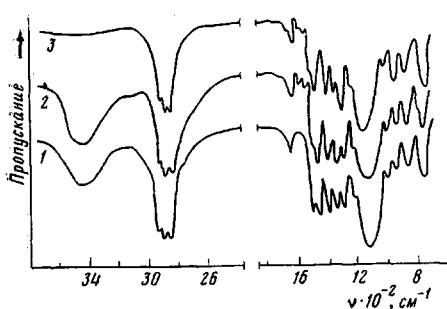


Рис. 4. ИК-спектры ПЭХГ (1), продуктов алкилирования толуола (2), эпокситолуольного олигомера (3)

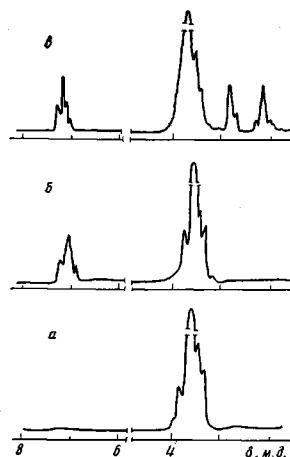


Рис. 5. Спектры ЯМР ПЭХГ (а), продуктов алкилирования толуола (б) и эпокситолуольного олигомера (в)

как и следовало ожидать, возникают полосы поглощения колебаний в области $910-1260\text{ см}^{-1}$, соответствующие эпоксигруппам. В спектре толуольного олигомера обнаруживается также полоса поглощения двойной связи при 1630 см^{-1} . Результаты исследования ненасыщенности полученных олигомерных продуктов методом озонирования на приборе АДС-4 показали, что с увеличением концентрации катализатора ненасыщенность продуктов значительно повышается.

Катализатор, вес. % [C=C] · 10^3 , моль·г	0,5 нет	1,5 0,33	2,0 0,44	3,0 0,46
--	------------	-------------	-------------	-------------

Структура олигомеров изучена также методом ЯМР-спектроскопии (рис. 5). В спектре ПЭХГ (кривая а) обнаружены сигналы при 3,8–4,0 и 3,2–3,5 м.д., характерные соответственно для OH- и CH_2Cl -групп. Интенсивный сигнал при 3,65 м.д. относится к CH_2 - и CH-группам.

В ЯМР-спектрах толуольного олигомера (кривая б) при 7,0 м.д. появляется триплет, соответствующий ароматическим протонам, а при переходе на эпоксидную форму (кривая в) толуольных групп в спектре обнаружены сигналы при 2,0–2,5 м.д., характерные для протонов эпоксигруппы, одновременно исчезает сигнал OH-группы.

Наличие в составе олигомеров различных функциональных групп (ароматической, гидроксильной и эпоксидной) и двойной связи дает основание полагать, что вместе с распределением по ММ в продуктах имеется и распределение по типам функциональности. Результаты исследования распределения по типам функциональности эпоксисодержащих олигомеров толуола подтверждают эту точку зрения. В табл. 3 представлены величины

Таблица 3

Среднечисленная функциональность f_n продуктов алкилирования толуола эпихлоргидрином

M_n	Содержание, вес. %			$(\text{CH}-\overset{\text{O}}{\diagdown}\text{C}_2\text{H}_5)$	$(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)$	$(-\text{CH}=\text{CH}_2)$
	эпоксидных	толуольных	двойных связей			
660	11,3	6,50	—	1,74	0,47	—
800	6,7	5,23	0,90	1,25	0,46	0,27
1000	5,65	5,00	1,20	1,32	0,55	0,44
1050	5,25	4,75	1,24	1,28	0,55	0,48
1240	5,00	3,76	0,77	1,44	0,52	0,35
1400	4,23	3,86	0,64	1,38	0,54	0,33

среднечисленной функциональности \bar{f}_n эпоксисодержащих олигомеров толуола, которые в зависимости от условий синтеза меняются в незначительных пределах (от 2,0 до 2,3).

По результатам исследований распределения по типам функциональности можно утверждать, что олигомерные продукты алкилирования толуола состоят из двух типов бифункциональных молекул, т. е. в составе продуктов наряду с молекулами, содержащими толуольные и эпоксидные (или гидроксильные) концевые группы, имеются молекулы, содержащие концевые толуольные группы и двойные связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scharschmidt A., Hermann L. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1925, B. 58, S. 1914.
2. Furukawa Oda. J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, v. 58, № 4, p. 267.
3. Курбанова Р. А., Рагимов А. В., Бекташ Н. Р. А. с. 684044 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 33.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. Кузаев А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
6. Эстрип Я. И., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1654.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию
30.VII.1981

Институт химической
физики АН СССР

STUDY OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION AND STRUCTURE OF OLIGOMERS OBTAINED BY ALKYLATION OF TOLUENE WITH EPICHLOROHYDRIN

Bektashi N. R., Ragimov A. V., Kuzaev A. I., Liogon'kii B. I.

Summary

The MMD and composition of oligomer products of alkylation of toluene with epichlorohydrin in the presence of boron trifluoride etherate have been studied. Using two-detector gel chromatography besides epichlorohydrin macromolecules containing toluene units the presence of epichlorohydrin homopolymer in the system was found with content depending on conditions of the process, particularly on the temperature and concentration of the catalyst. At 273 K only oligomers of epichlorohydrin are formed with values of molecular being equal to 300-400, while at 333 K the alkylated macromolecules are formed with $M_n=1400-1700$. The polymolecularity of alkylation products without taking into account the epichlorohydrin homopolymer fractions ranges in the narrow limits $M_w/M_n=1.2-1.4$. The dehydrochlorination of oligomer products in the presence of alkalies results in the formation of epoxy-containing oligomers with functionality being equal to 2-2.3.