

УДК 541.64:547.538.141

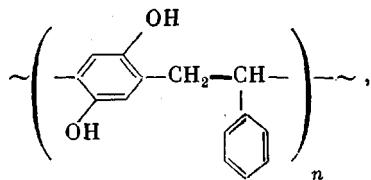
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭПИХЛОРГИДРИНА
К СОПОЛИМЕРУ *n*-БЕНЗОХИНОНА И СТИРОЛА
В ПРИСУТСТВИИ АМИННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

***Рагимов А. В., Сейидов М.-Н. А., Нагиев А. Ю.,
Лиогонький Б. И.***

Исследована кинетика реакции присоединения эпихлоргидрина к сополимеру стирола с бензохиноном в присутствии триэтиламина и его комплекса с этианолом. Установлено, что последний проявляет более высокую активность, чем триэтиламин. Сопоставление с данными по кинетике той же реакции, катализированной гидроокисью тетраэтиламмония, приводит к выводу, что высокая активность спиртового комплекса триэтиламина обусловлена его частичной поляризацией. Реакция в избытке эпихлоргидрина имеет первый порядок по сополимеру и катализатору. Измерены константы скорости в интервале 353–373 К, найдена энергия активации, равная 71 кДж/моль.

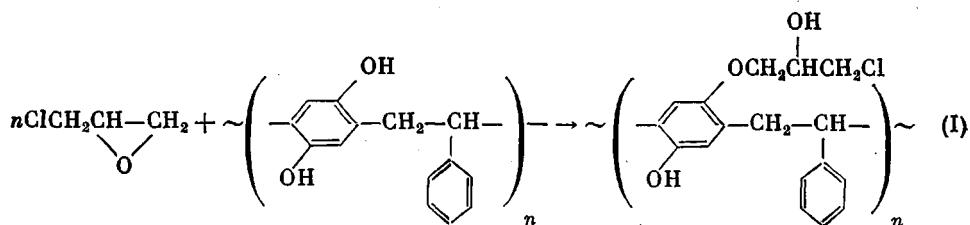
Эпоксидированные олигофенолы в силу ряда важных свойств, в частности повышенных тепло- и термостойкости, после отверждения представляют большой практический интерес [1]. По этой причине исследование реакции взаимодействия эпихлоргидрина (ЭХГ) с олигофенолами имеет важное значение для разработки методов синтеза таких олигомеров. Большой интерес в решении данной задачи представляют олигофенолы, олигогидрохиноны и их сополимеры. Благодаря наличию термостойкого полифениленового каркаса эти олигомеры и продукты их превращения могут быть использованы для получения различных полимерных материалов.

В данном сообщении представлены результаты исследования реакции присоединения ЭХГ к сополимеру *n*-бензохинона и стирола (ПСГ) со следующей структурой:



который получают их сополимеризацией [2, 3].

Известно, что в реакциях эпоксидных соединений с фенолами третичные амины проявляют высокую эффективность в качестве катализаторов [1], однако сведения о кинетике и механизме этой реакции малочисленны и охватывают лишь реакции ряда индивидуальных фенолов [4, 5]. Данное обстоятельство побудило нас исследовать кинетику реакции присоединения ЭХГ к ПСГ, которая протекает по схеме



в присутствии ряда катализаторов: триэтиламина (ТЭА), его комплекса с этиловым спиртом (ТЭАС) и гидроокиси тетраэтиламмония (ТЭАГ),

ЭХГ (99,4% основного продукта) перед опытами обрабатывали сухой щелочью и перегоняли, отбирая фракцию с $T_{\text{кип}}=390$ К. ТЭА марки ч. выдерживали над щелочью, перегоняли ($T_{\text{кип}}=362$ К), растворяли в этиловом спирте или диоксане и использовали в виде 2%-ных растворов.

Сополимер *n*-бензохинона и стирола синтезировали путем сополимеризации соответствующих мономеров в присутствии эфирата BF_3 и очищали согласно работе [3]. После удаления низкомолекулярных продуктов реакции переосаждением из бензольного раствора в гептан ПСГ имел следующие характеристики: $M_n=550$; $M_w=610$; $M_w/M_n=1,11$; С 77,5%; Н 6,80%; О 15,7%; ОН-групп 15,1%, т. е. содержится 49 и 51 мол. % стирольных и гидрохинонных звеньев соответственно. Для исключения остатков катионных катализаторов сополимер был прокипячен с избытком бутилового спирта и высушен. Эффективность подобной обработки была проверена в реакции ПСГ с эпоксидированной смолой или ЭХГ. Критерием полноты удаления примесей катионных катализаторов было отсутствие этих реакций.

Реакцию присоединения ЭХГ и ПСГ проводили в среде ЭХГ при его избытке в интервале 353–373 К в атмосфере гелия; начальные концентрации сополимера и катализатора варьировали в пределах 0,091–0,264 и 0,0011–0,0038 моль/л¹. Кинетику реакции изучали в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, ультратермостатом ($\pm 0,05^\circ$), магнитной мешалкой, термометром и патрубком для ввода гелия и отбора пробы из реактора.

ТЭА вводили в виде 2%-ного раствора в диоксане, а ТЭАС и ТЭАГ – в виде таких же растворов в этиловом спирте после достижения реакционной смесью заданной температуры. Через определенные промежутки времени после начала реакции из реактора отбирали пробы, которые переводили во взвешенные бюксы и после тщательного удаления ЭХГ в вакууме 10^{-1} торр при ступенчатом подъеме температуры от 303 до 333 К до постоянного веса определяли выход продукта взаимодействия ЭХГ с ПСГ. Каждый опыт повторяли не менее 3–4 раз, совпадение было хорошим, точность метода 1–3%.

Для того чтобы убедиться в эффективности применяемого метода удаления ЭХГ из реакционной среды, специально готовили растворы с различной концентрацией продуктов реакции в ЭХГ и подвергали их сушке в вакууме по описанному методу. Установлено, что при этом достигается удаление более 99% ЭХГ. Корректность применяемого метода контроля кинетики реакции присоединения ЭХГ к ПСГ подтвердили в ряде опытов параллельным определением хлоргидринных групп по методике работы [6] в составе реакционного продукта и элементным анализом на хлор; результаты этих анализов соответствовали гравиметрическим данным (табл. 1).

Таблица 1
Кинетика реакции гидрохинонных звеньев ПСГ с ЭХГ*

Время реакции, мин	Состав продукта реакции, %		Выход эфира от теории, %	Превращение (%) гидрохинонных звеньев по		
	хлор	хлоргидринная группа		выходу эфира	выходу хлоргидрина	содержанию хлора
10	1,33	3,4	16,3	7,7	7,3	7,5
20	2,56	6,6	31,4	14,3	14,1	14,4
30	3,84	10,3	46,5	22,0	22,0	21,6
40	5,07	13,3	61,6	28,6	28,2	28,5
50	6,45	16,8	76,7	36,2	35,7	36,3

* 373 К, $[\text{ПСГ}]_0=0,091$ моль/л, $[\text{ТЭАС}]_0=0,0038$ моль/л.

Дополнительными опытами показано, что ЭХГ в условиях экспериментов не полимеризуется. Так, при выдерживании ЭХГ в присутствии 0,0011–0,0038 моль/л ТЭА, ТЭАС и ТЭАГ, но без ПСГ при 373 К не наблюдалось образования полимерного продукта.

С целью исключения вклада побочной реакции между ЭХГ и вторичными ОН-группами продукта – пропилюргидринового эфира ПСГ, а также эффекта «соседних звеньев» кинетику присоединения ЭХГ к ПСГ изучали при небольших конверсиях (17–35%) гидрохинонных звеньев. Данные приведены в расчете наmonoэфир, т. е. по схеме (I).

На рис. 1 приведены кинетические кривые превращения гидрохинонных звеньев в реакции взаимодействия ЭХГ и ПСГ в присутствии ТЭА и ТЭАС. Как видно из рисунка, начальная скорость реакции в присутствии ТЭАС выше, чем в случае ТЭА: $7,0 \cdot 10^{-4}$ и $5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л·мин соответственно. Эти данные согласуются с результатами работы [7], в которой доказано, что участие прото-гидронорных соединений в реакциях эпоксидов является определяющим фактором в каталитической активности третичных аминов.

¹ Концентрация ПСГ во всех случаях выражена в молях мономерных звеньев.

Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия ЭХГ с ПСГ в присутствии ТЭА (1) и ТЭАС (2); $[ПСГ]_0 = 0,178$ моль/л; концентрация катализаторов 0,0018 моль/л; 353 К

Рис. 2. Влияние концентраций ПСГ (а) и ТЭАС (б) на кинетику взаимодействия ПСГ и ЭХГ при 353 К.
 а: $[ТЭАС]_0 = 0,38 \cdot 10^{-2}$; $[ПСГ]_0 = 0,091$ (1), $0,135$ (2), $0,178$ (3) и $0,264$ (4) моль/л; б: $[ПСГ]_0 = 0,178$ моль/л; $[ТЭАС]_0 \cdot 10^2 = 0,15$ (1), $0,21$ (2), $0,28$ (3) и $0,38$ (4) моль/л

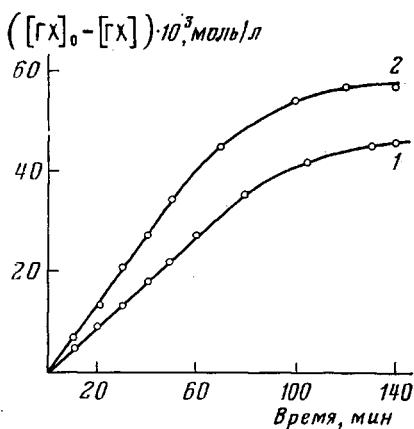


Рис. 1

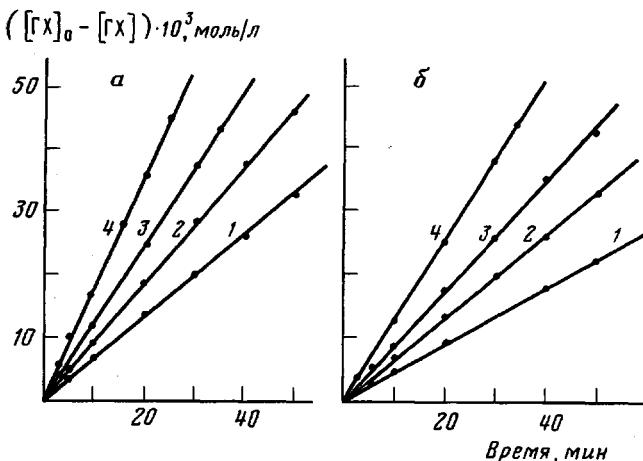


Рис. 2

Поскольку третичным аминам свойственна склонность к образованию молекулярных комплексов со спиртами [8, 9], можно полагать, что в реакции взаимодействия ЭХГ и ПСГ катализирующая роль принадлежит именно этим комплексам.

Скорость изучаемой реакции заметно изменяется в зависимости от способа приготовления катализитического комплекса. При заблаговременном смешении ТЭА и спирта наблюдается более высокая скорость, чем при их раздельном введении в реакционную зону. Это может быть обусловлено тем, что при смешении непосредственно в реакционной среде образование активных комплексов значительно замедляется из-за низкой концентрации компонентов.

Исследование кинетики превращения гидрохинонных звеньев (ГХ) сополимера при взаимодействии ПСГ с ЭХГ в присутствии ТЭАС показало (рис. 2), что скорость реакции возрастает с увеличением начальных концентраций ПСГ и катализатора. При анализе влияния начальных концентраций ТЭАС и сополимера на скорость реакции была установлена линейная корреляция между этими параметрами (рис. 3), которая свидетельствует о первом порядке реакции присоединения ЭХГ к сополимеру как по катализатору, так и по ПСГ.

Значения констант скорости k_1 реакции образования пропилхлоргидринового эфира ПСГ при взаимодействии ЭХГ с OH-группами гидрохинонных звеньев ПСГ в присутствии ТЭАС, ТЭА и ТЭАГ, вычисленные по уравнению первого порядка, даны в табл. 2 наряду с энергиями активации реакции, найденными из температурной зависимости констант скорости (рис. 4).

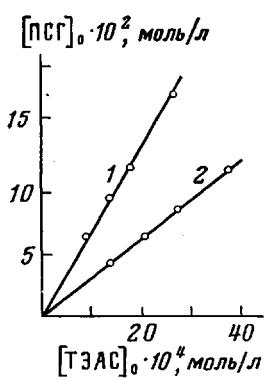


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости присоединения ЭХГ к ПСГ при 373 К от концентрации ПСГ при $[TGA]_0 = 0,0038$ моль/л (1) и от концентрации ТЭАС при $[PEG]_0 = 0,178$ моль/л (2)

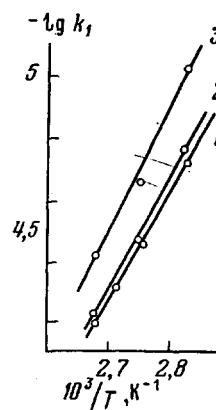


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции ЭХГ с ПСГ в присутствии ТЭАГ (1), ТЭАС (2) и ТЭА (3); $[PEG]_0 = 0,178$ моль/л, концентрация катализаторов 0,0011 моль/л

Наблюдаемые различия в значениях констант скорости и энергий активации изученной реакции еще раз подтверждают положительную роль протонодонорных соединений, например этилового спирта, в случае взаимодействия фенольных OH-групп с эпоксидными соединениями при катализе — третичными аминами.

Полученные результаты в совокупности с литературными данными позволяют заключить, что при комплексообразовании спиртов с третичными аминами основность последних увеличивается; полученный комплекс поляризуется подобно четвертичным аммониевым основаниям и в результате этого легко взаимодействует с кислыми фенольными гидроксилами сополимера. Справедливость предположения о близкой природе активных

Таблица 2

Кинетические параметры реакции присоединения ЭХГ к ПСГ
в присутствии аминов *

Катализатор **	$k_1 \cdot 10^5, \text{ с}^{-1} ***$			$E, \text{ кДж/моль}$
	353 К	363 К	373 К	
ТЭАС	1,66	3,32	6,00	71,0
ТЭА	0,89	2,17	3,70	76,8
ТЭАГ	1,92	3,45	6,26	69,3

* В избытке ЭХГ, $[PEG]_0 = 0,178$ моль/л.

** 0,0011 моль/л.

*** Вычислено по уравнению первого порядка.

центров, образующихся в случае ТЭАС и четвертичных аммониевых оснований, подтверждается результатами изучения той же реакции в присутствии ТЭАГ, для которого получены весьма близкие кинетические параметры.

ЛИТЕРАТУРА

- Благонравова, А. А., Непомнящий, А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970, с. 66.
- Рагимов, А. В., Садых-заде, С. И., Нагиев, А. Ю., Бабаев, А. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 566.
- Ragimov A. V., Nagiev A. Yu., Liogonky B. I., Berlin A. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 713.

4. Роговина С. З., Стаковская М. А., Маркевич М. А., Зеленецкий А. Н., Новиков Д. Д., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 1, с. 140.
5. Роговина С. З. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978, с. 167.
6. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А. Практикум по синтетическим полимерным лакам. М.: Высшая школа, 1965, с. 200.
7. Кущ А. А., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1697.
8. Тигер Р. И., Бехли Л. С., Энгелис С. Г. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, вып. 3, с. 586.
9. Медведь З. В., Александрова Ю. В., Кротова Л. Д., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1282.

Институт хлорорганического
синтеза АН АзССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1981

**STUDY OF THE EPICHLOROHYDRIN ADDITION TO COPOLYMER
OF *p*-BENZOQUINONE AND STYRENE IN THE PRESENCE OF AMINE CATALYSTS**

Ragimov A. V., Seitdov M.-N. A., Nagiev A. Yu., Liogon'kit B. I.

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of epichlorohydrin addition to the copolymer of styrene with benzoquinone in the presence of triethylamine and its complex with ethanol has been studied. The higher activity of the complex comparing with triethylamine was shown. The comparison with kinetic data of the same reaction catalyzed by tetraethylammonium hydroxide permitted to conclude that the high activity of the alcohol complex of triethylamine was due to its partially polarization. In the excess of epichlorohydrin the reaction had the first order towards copolymer and catalyst. The rate constants in the 353-373 K range were measured, the activation energy was found being equal to 71 kJ/mol.