

УДК 541.64:547.65

**ПРОПИЛХЛОРГИДРИНОВЫЕ ЭФИРЫ ОЛИГОНАФТОЛОВ
И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ СИНТЕЗА**

*Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Исмайлова Ч. О.,
Лиогонъкий Б. И.*

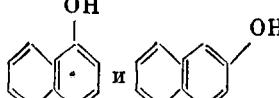
Реакцией олигонафтолов с эпихлоргидрином в присутствии $(C_2H_5)_3N \cdot C_4H_9OH$ синтезированы пропилхлоргидриновые эфиры олигонафтолов. Максимальная конверсия нафтолных гидроксильных групп не превышает 74%. Реакция имеет первый порядок как по концентрации катализатора, так и по концентрации нафтолных звеньев; эффективные значения константы скорости реакции при $80-100^\circ$ составляют $(0,38-6,52) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а энергии активации реакций находятся в интервале 58,2–77,8 кДж/моль для олиго- α - и олиго- β -нафтолов с разными ММ. Обнаружено понижение реакционной способности олигонафтолов с ростом их ММ.

Благодаря наличию в структуре подвижных хлоргидриновых групп 3-хлор-2-оксипропиловые эфиры олигонафтолов (ЭОН) с ароматическими полисопряженными связями представляют интерес для получения самозатухающих покрытий и композиционных материалов, а также как полу-продукты для синтеза термо- и теплостойких полизепоксидов [1].

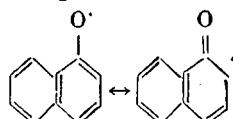
Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию структуры и свойств ЭОН и выяснению закономерностей их образования в процессе взаимодействия олигонафтолов с эпихлоргидрином (ЭХГ) в присутствии основных катализаторов. Такое исследование необходимо также для выяснения особенностей поведения олигонафтолов в указанной реакции в зависимости от их ММ и структуры звеньев.

Исходные олиго- α - и олиго- β -нафтолы получали окислительной поликонденсацией сублимированных α - и β -нафтолов (т. пл. 96,1 и 122° соответственно) с перекисью водорода. После очистки путем тщательной промывки горячей дистиллированной водой и сушки при 130° в вакууме (13,3 Па) до постоянного веса олигонафтолы, согласно ГПХ-анализу (рис. 1), не содержали мономеров и характеризовались узким ММР. Для исследования синтезировали по четыре образца олиго- α - и олиго- β -нафтолов с различными ММ (табл. 1). Определение элементного состава и количества гидроксильных групп показало, что все образцы олигонафтолов состоят из соответствующих α - и β -нафтолных звеньев. Известные данные о распределении электронной плотности и реакционных центров в нафтолных ядрах, направленность реакции окислительной поликонденсации фенолов и наблюдаемые в ИК-спектрах полосы поглощения (рис. 2) внеплоскостных деформационных колебаний незамещенных ароматических С – Н-связей свидетельствуют о том, что олиго- α - и олиго- β -нафтолы

OH

состоят преимущественно из звеньев  и  соответственно.

Однако обнаруженные в ИК-спектрах всех образцов олигонафтолов полосы поглощения карбонильных групп при 1660 cm^{-1} , а также наличие в их ЭПР-спектрах сигнала с g -фактором $2,0048 \pm 0,0002$ показывают, что они включают также некоторое количество звеньев в нафтоксильном радикальном состоянии



Эпихлоргидрин (ч.) использовали после обработки сухой щелочью и перегонки (т. кип. $115-116^\circ$; $d_4^{20} 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$; $n_D^{20} 1,4380$). Триэтиламин (ч.) перегоняли (т. кип.

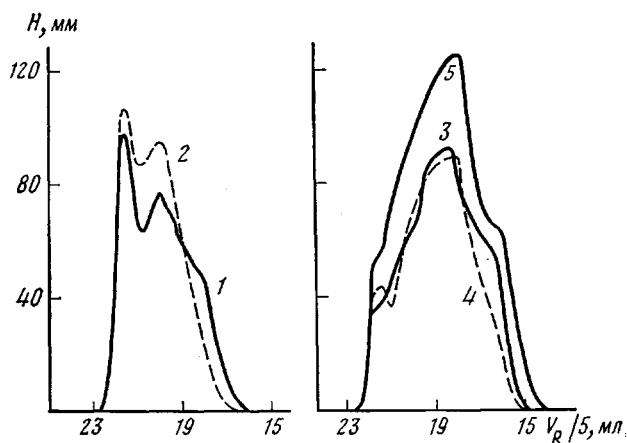


Рис. 1. Кривые ГПХ олиго- α - (1) и олиго- β -нафтолов (2), их пропиляхлоргидриновых эфиров (3, 4) и глицидилового эфира олиго- α -нафтола (5)

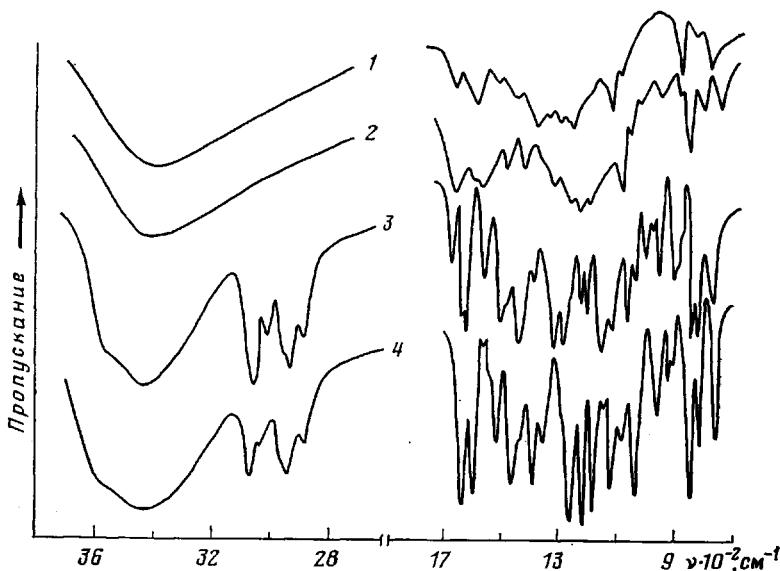


Рис. 2. ИК-спектры олиго- α - (1) и олиго- β -нафтолов (2) и их пропиляхлоргидриновых эфиров (3, 4). Содержание хлора 10,1 (3) и 10,8% (4)

88–89°; d_4^{20} 0,73 г/см³) и применяли в виде 1,8%-ного раствора в свежеперегнанном бутаноле (ч.).

Синтез 3-хлор-2-оксипропиловых эфиров олигонафтолов осуществляли путем растворения 5 г олигонафтола в 35 мл ЭХГ в присутствии 5 мл раствора триэтиламина при 100°. По завершении реакции эпихлоргидрин удаляли при 80° в вакууме, а реакционные продукты тщательно отмывали водой от катализатора и сушили при 105° в вакууме (13,3 Па) до постоянного веса.

Дегидрохлорирование 3-хлор-2-оксипропилового эфира олигонафтолов осуществляли при 100–105° в среде ЭХГ 40%-ным водным раствором NaOH. Раствор NaOH вводили в реакционную среду постепенно и при этом одновременно отгоняли воду в виде азеотропной смеси с ЭХГ.

Кинетику взаимодействия олигонафтолов с ЭХГ изучали путем отбора проб из реакционной среды. Реакцию осуществляли в среде ЭХГ в реакторе с рубашкой, снабженной магнитной мешалкой, патрубком для ввода инертного газа, обратным холодильником в ультратермостате U-10. При заполнении реагентами и в ходе реакции реактор продували слабым током сухого и очищенного азота. Катализатор вводили после достижения заданной температуры реакционной смеси и через определенные промежутки времени отбирали пробы. Из проб удаляли ЭХГ в вакууме (13,3 Па): при комнатной температуре за 24 ч, при 80 и 100° – за 3 ч и при 150° – до постоянного веса. Гравиметрическим методом определяли образующийся ЭОН. Расхождение в результатах различных опытов составляло ±3 вес. %.

ИК-спектры синтезированных веществ снимали для пленок, полученных из растворов в диоксане на монокристаллах NaCl (спектрометр UR-20).

Таблица 1

Характеристики исходных олигонафтолов, использованных для синтеза их пропилялхлоргидриновых эфиров

Олигомер	Элементный состав, %		ОН-группы, %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Степень полимеризации по \bar{M}_w	Температура текучести, °С
	C	H						
Олиго- α -нафтол	84,0	4,42	11,5	620	520	1,19	4,3	110
	84,1	4,30	11,4	820	710	1,15	5,7	165
	84,3	4,28	11,2	1200	1050	1,14	8,4	200
	84,6	4,20	11,1	1445	1210	1,18	10,2	245
Олиго- β -нафтол	84,1	4,37	11,3	650	560	1,16	4,5	100
	84,9	4,28	11,2	790	700	1,13	5,5	150
	84,0	4,31	11,4	1150	1000	1,15	8,1	200
	84,1	4,19	11,0	1500	1260	1,19	10,6	255

Примечание. Элементный состав и содержание OH-групп, рассчитанные на нафтольные звенья, составляют, %: C 84,5; H 4,23; OH-группы 12,0.

Таблица 2

Некоторые характеристики пропилялхлоргидриновых эфиров олиго- α - (образцы 1 и 2) и олиго- β -нафтолов (3 и 4)

Образец, №	Cl, %	Хлоргидринные группы, вес. %	Температура текучести, °С	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Степень полимеризации по \bar{M}_w
1	10,9	28,7	100	1170	970	1,21	5,6
2	11,1	29,2	170	2220	1850	1,20	10,6
3	11,0	30,0	90	1220	1000	1,22	5,6
4	10,8	28,5	165	2140	1670	1,28	10,2

ГПХ-анализы проводили на хроматографе фирмы «Уотерс» (детектор рефрактометрический). Использовали три стирогелевые колонки с пористостью 200, 500 и 1000 Å (элюент ТГФ, температура 25°). Скорость подачи элюента составляла 1,0–1,1 мл/мин. Пробу вводили в течение 1 мин в виде 0,2%-ного раствора в ТГФ. Построение калибровочной кривой и расчет ММ осуществляли по методике [2].

Гидроксильное число определяли согласно работе [3]. Термодеструкцию полученных олигомеров изучали на дериватографе фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин и навеске 0,1 г.

Продукты конденсации олигонафтолов с ЭХГ являются коричневыми низкоплавкими порошками, растворяющимися в полярных органических растворителях (табл. 2) и имеют существенное отличие от исходных олигонафтолов; они не растворяются в водно-щелочных растворах, значительно лучше растворяются в хлорированных углеводородах и имеют более светлую окраску, чем олигонафтолы.

Благодаря включению в состав пластифицирующих хлоргидринных заместителей продукты конденсации олигонафтолов и ЭХГ образуют гладкие и высококачественные покрытия на металлах, плавятся при более низких температурах (табл. 2), чем исходные олигомеры.

Несмотря на увеличение ММ, степень полимеризации и ММР (рис. 1) продуктов этерификации олигонафтолов почти не отличаются от аналогичных параметров исходных олигомеров, что указывает на отсутствие в их составах продуктов побочных реакций (например, продуктов полимеризации ЭХГ). Этот факт хорошо согласуется с результатами работы [4], в которой установлено, что при взаимодействии ароматических спиртов с окисями до полного израсходования фенола окиси не полимеризуются.

В ИК-спектрах полученных веществ (рис. 2) фиксируются полосы поглощения CH_2 - и CH -групп в области 2860–2900 и 2920–2970 cm^{-1} и простых эфирных групп при 1130 cm^{-1} . С ростом глубины конверсии олигонафтолов при взаимодействии с ЭХГ увеличивается интенсивность этих полос.

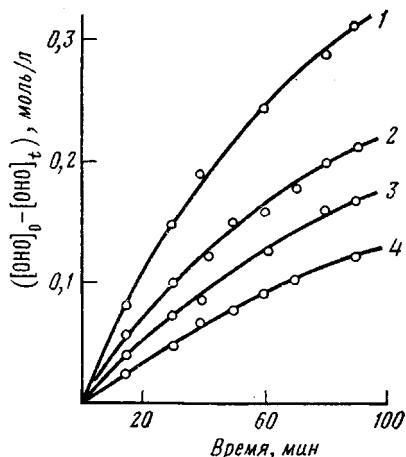


Рис. 3. Кинетические кривые реакции олиго- α -нафтола с эпихлоргидрином в присутствии различных катализаторов: 1 – (ТЭА+С₂Н₅ОН), 2 – ТЭА, 3 – KOH, 4 – KCl. $M_n = 1050$ начальная концентрация олигомера 0,587 моль/л, катализатор – 0,012 моль/л, 110°

В составе продуктов этерификации олигонафтолов обнаруживается гидролизуемый хлор, содержание которого в зависимости от условий синтеза колеблется в интервале 4–11 вес. %. Если исходить из содержания хлора в составе этих продуктов, то максимальная конверсия OH-групп олигонафтолов не превышает 74 %. Очевидно, это связано со стericкими препятствиями, вызванными жесткостью полисопряженной макромолекуллярной цепи олигонафтолов и объемистыми пропилхлоргидринными заместителями, внедренными в их состав в начальной стадии реакции. Следует, однако, отметить, что глубина и скорость реакции существенным образом зависят от природы применяемых катализаторов. Как видно из рис. 3, испытанные катализаторы по эффективности располагаются в ряду $(C_2H_5)_3N \cdot C_2H_5OH > (C_2H_5)_3N > KOH > KCl$.

Таким образом, известная направленность реакции фенольных гидроксильных групп с эпихлоргидрином [1, 5], результаты химических и спектральных анализов (в том числе, наличие гидролизуемого хлора в составе) в совокупности с изменением физико-химических характеристик позволяют заключить, что продукты взаимодействия олигонафтолов с ЭХГ

Таблица 3
Некоторые кинетические параметры взаимодействия олигонафтолов
с эпихлоргидрином
(Начальная концентрация олигомера 0,282 моль/л,
 $[(C_2H_5)_3N \cdot C_2H_5OH]_0 = 5,78 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

T°	$w_0 \cdot 10^5$, моль/л·с ⁻¹	$k_{\text{зф}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$E_{\text{зф}} \cdot 10^{-3}$, Дж/моль	$w_0 \cdot 10^5$, моль/л·с	$k_{\text{зф}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$E_{\text{зф}} \cdot 10^{-3}$, Дж/моль
Олиго- α -нафтол						
110	17,2	6,52		16,3	5,87	
100	10,8	3,83	64,4	8,91	3,11	77,8
90	7,10	2,40		4,50	1,61	
80	4,25	1,44		2,02	0,69	
110	14,8	5,18		—	—	
100	10,0	3,35	61,0	6,51	2,14	72,7
90	6,10	2,01		3,75	1,15	
80	3,80	1,34		1,76	0,52	
110	—	—		9,21	3,14	
100	8,50	2,95	59,8	5,63	1,76	70,6
90	5,34	1,74		2,50	0,85	
80	3,25	1,11		1,29	0,43	
110	13,6	3,95		8,17	2,61	
100	6,50	2,48	58,2	4,29	1,46	67,3
90	3,58	1,48		2,63	0,80	
80	2,16	0,99		0,96	0,38	

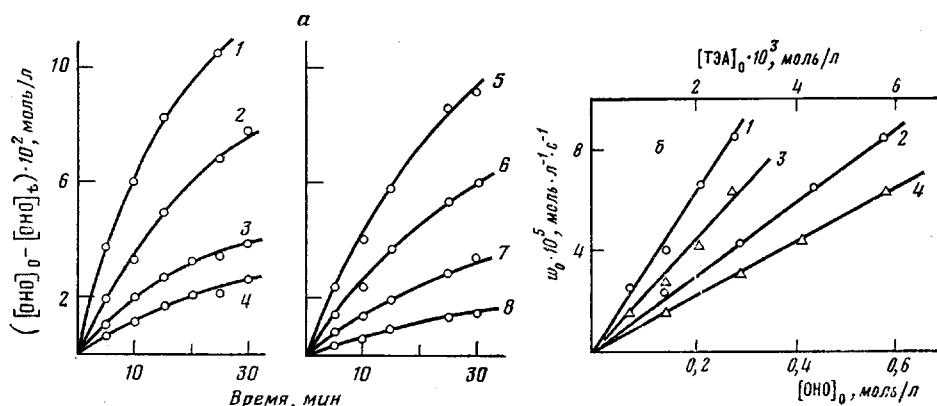


Рис. 4. Кинетические кривые реакции олиго- α - (1–4) и олиго- β -нафтолов (5–8) с эпихлоргидрином в присутствии ТЭА+ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (α) и зависимость начальной скорости реакции олиго- α - (1, 2) и олиго- β -нафтолов (3, 4) от исходной концентрации олигомера (1, 3) и триэтиламина (2, 4) (β). а: $M_n=1210$ (1–4) и 1260 (5–8). Начальные концентрации олигомеров 0,282 моль/л; $[\text{TЭA}]_0=5,78 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температура 110 (1, 5), 100 (2, 6), 90 (3, 7) и 80° (4, 8); б: начальная концентрация олигомера 0,282 моль/л (2, 4); $[\text{TЭA}]_0=5,78 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1, 3); $M_n=1050$ (1, 2) и 700 (3, 4)

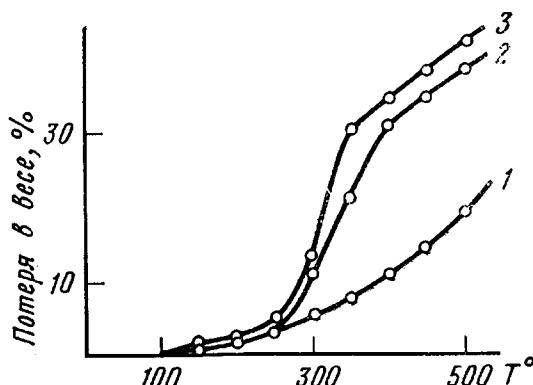


Рис. 5. Кривые ТГА олиго- α -нафтоля (1) и ЭОН (2, 3). Содержание хлора 0 (1), 7,9 (2) и 12,0% (3)

состоят преимущественно из пропилхлоргидриновых эфиров нафтолных звеньев. Этот вывод подтверждается также превращениями указанных продуктов в полиэпоксиды путем обработки их щелочью. Получаемые при этом эпоксиолигонафтоловы представляют собой светло-коричневые растворимые и плавкие (их температуры течения несколько выше, чем у соответствующих 3-хлор-2-оксипропиловых эфиров) порошки с эпоксидным числом от 5 до 15 вес. %. Как видно из рис. 1, образец эпоксиолигонафтала, так же как ЭОН, характеризуется узким ММР и низкими значениями ММ ($M_n=1040$, $M_w=1350$).

Изучение кинетических закономерностей конденсации олигонафтолов с избытком эпихлоргидрина в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ показало, что реакция имеет первый порядок по концентрации нафтолных звеньев и катализатора (рис. 4). Величина $k_{\text{о}}$ данной реакции (табл. 3), определенная из полулогарифмической зависимости концентрации олигомеров от времени в температурном интервале 80–110°, составляла $(1,44-6,52) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для образцов олиго- α -нафтала и $(0,69-5,87) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ — для олиго- β -нафтала. Как видно из этих данных, наличие OH-групп в α - или β -положении в нафтолных звеньях почти не отражается на их реакционной способности. Однако наблюдается изменение активности OH-групп нафтолных звеньев в зависимости от ММ олигонафтолов. Так, при прочих равных условиях с увеличением M_n и M_w олигонафтолов от 520 до 1260 и от 620 до 1500 соответственно $k_{\text{о}}$ реакции конденсации с ЭХГ уменьшается в ~2 раза. Правда, при этом понижается и значение $E_{\text{о}}$. Пока не

представляется возможным дифференцировать, какие факторы (стericеские, «эффект соседа», кислотность, степень делокализации π -электронов и т. д.) оказывают решающее влияние на величину этих параметров процесса. Тем не менее следует отметить, что в аналогичных условиях реакции α - и β -нафтолы проявляют более высокую реакционную способность по сравнению с соответствующими олигомерами. Так, значения константы скорости реакции α - и β -нафтолов с эпихлоридрином составляют $(1,7-6,9) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $60-80^\circ$ и $(0,6-6,4) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $60-90^\circ$ соответственно. При этом $E_{\text{ак}}=68,8 \text{ кДж/моль}$ для α -нафтола и $78,0 \text{ кДж/моль}$ для β -нафтола.

Покрытия ЭОН характеризуются высокой адгезией (1–2 балла), гибкостью (1–2 мм по ШГ) и твердостью (до 0,8 по МЭ-3). С увеличением доли хлоридриновых групп термостабильность ЭОН уменьшается (рис. 5).

Эпоксиолигонафтолов при отверждении с 15 вес. % малеинового ангидрида превращается в сетчатый полимерный материал с высокой теплостойкостью (270° по Вика) и прочностью на сжатие (150–160 МПа).

Таким образом, реакция олигонафтолов с эпихлоридрином в присутствии $(C_2H_5)_3N \cdot C_4H_9OH$ протекает с образованием их пропилхлоридриновых эфиров. Она подчиняется уравнению псевдопервого порядка, максимальная конверсия OH-групп олигонафтолов не превышает 74%. Реакционная способность олигомеров при взаимодействии с ЭХГ понижается с ростом их ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
2. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Кузаев А. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 601.
3. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. И. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 127.
4. Маркевич М. А., Сахоненко Л. С., Брусилевский М. Г., Пекарский В. А., Непомнящий А. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 2, с. 399.
5. Шеблакова М. А., Роговина С. З., Владимирова Л. В., Зеленецкий А. И., Маркевич М. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 266, № 2, с. 390.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию
19.VI.1983

Институт химической физики
АН СССР

PROPYLCHLOROHYDRIN ESTERS OF OLIGONAPHTHOLS AND REGULARITIES OF THEIR SYNTHESIS

Ragimov A. V., Mamedov B. A., Ismailova Ch. O.,
Liogon'kii B. I.

Summary

Propylchlorhydrin esters of oligonaphthols have been synthesized by the reaction of oligonaphthols with epichlorhydrin in the presence of $(C_2H_5)_3N \cdot C_4H_9OH$. The maximal conversion of hydroxyl groups does not exceed 74%. The reaction has the first order both towards catalyst and naphthol groups. The effective values of the rate constant at $80-100^\circ$ are equal to $(0.38-6.52) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, while the activation energies are equal to 58.2-77.8 kJ/mol for oligo- α - and oligo- β -naphthols with various MM. The decrease of reactivity of oligonaphthols with increase of their MM is observed.