

УДК 541.64:547.5644

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЛИГО-4-АМИНОФЕНОЛА С ЭПИХЛОРИДИНОМ

Б.А.Мамедов, Р.А.Ахмедова, Э.Т.Асланова, С.С.Машаева, М.Ш.Гурбанов

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004 Сумгаит, ул. С.Вургуна, 124; e-mail: ipoma@science.az*

Исследованы закономерности синтеза и свойства полиэпоксидов олиго-4-аминофенола (ОАФ). Полиэпоксиды ОАФ получены дегидрохлорированием продуктов взаимодействия ОАФ с эпихлоргидрином. Они по клеящей способности находятся на уровне фенолформальдегидных смол и образуют высококачественные покрытия на металлах и стекле с достаточно хорошими физико-механическими показателями.

Ключевые слова: олигоаминофенол, пропилхлоргидриновые эфиры, полиэпоксиды

Реакция взаимодействия фенольных гидроксильных групп с оксирановым кольцом эпихлоргидрина и эпоксидных смол лежит в основе синтеза термореактивных полиэпоксидов и эпоксиолигофенольных блоксополимеров, а также отверждении эпоксидных смол многоатомными фенолами и полифенолами[1-3]. Полученные при этом полимерные материалы обладают

высокими прочностными и адгезионными свойствами, электрическими показателями, хемо- и термостойкостью и находят широкое применение в электротехнике и микроэлектронике[4-6].

В связи с этим, представляло интерес изучение закономерностей и продуктов реакции олиго-4-аминофенола (ОАФ) с эпихлоргидрином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 3-хлор-2-оксипропилового эфира ОАФ осуществляли в колбе объемом 0.25 л, снабженной обратным холодильником, термометром и механической мешалкой. В колбу загружали 15 г ОАФ и 140 мл эпихлоргидрина в присутствии 10 мл 4%-ного раствора триэтанолamina при 373 К в течение 2 часов. После завершения реакции эпихлоргидрин удаляли в вакууме при 353 К и сушили в вакуумном шкафу при 373 К до постоянной массы.

Кинетику реакции ОАФ с эпихлоргидрином изучали при избытке последнего в реакторе объемом 0.05 л, снабженном рубашкой, магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, присоединенном к ультратермостату U-10 ($\Delta t = \pm 0.05^\circ$). При заполнении реагентов и в ходе реакции

реактор продували слабым током сухого и очищенного от кислорода азота. Концентрация ОАФ в эпихлоргидрине не превышала 5.0%. В реактор загружали необходимое количество раствора ОАФ в эпихлоргидрине и при перемешивании нагревали до заданной температуры. Затем в реакционную среду вводили катализатор – раствор триэтанолamina в бутаноле и через определенные промежутки времени отбирали пробы объемом 5 мл и переводили в чашки Петри. Катализатор нейтрализовывали путем добавления расчетного количества 0.1н HCl. Из проб удаляли эпихлоргидрин в вакуумном шкафу (13.3 Па) при режиме: при 393 К – за 24 часа; при 353 и 373 К – за 3 часа и при 423 К – до постоянной массы. Гравиметрическим методом определяли количество полученного 3-

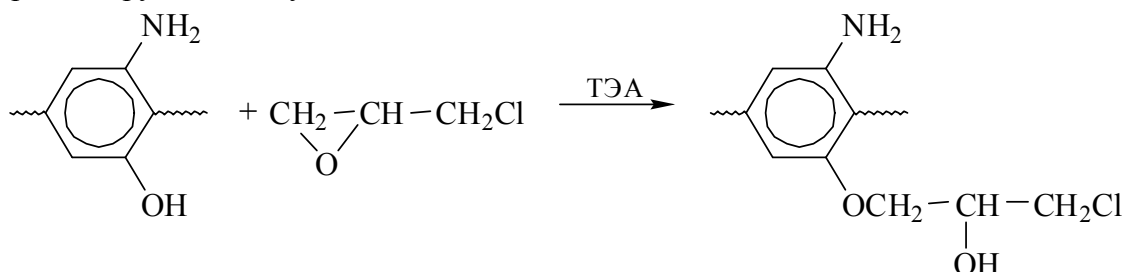
хлор-2-оксипропилового эфира ОАФ.

Получение глицидилового эфира ОАФ (полиэпоксидов) проводили путем дегидрирования 3-хлор-2-оксипропилового эфира ОАФ растворением его в 0.25 л толуола и добавлением 40 мл 40%-ного водного раствора NaOH при 343÷353 К в течение 2 часов. После завершения реакции дегидрохлорирования

реакционную смесь нейтрализовывали пропусканием через нее углекислого газа. Далее отгоняли растворитель, полученный продукт промывали горячей дистиллированной водой от солей и сушили в вакуумном шкафу (10^{-1} мм.рт.ст.) при 373÷383 К до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектральный анализ реакционной смеси показал, что в ходе реакции взаимодействия эпихлоргидрина с ОАФ в присутствии ТЭА в области 1045 см^{-1} возникает полоса поглощения простой эфирной группы и увеличивается ее



На протекание этой реакции указывает также уменьшение относительной интенсивности полосы поглощения деформационных колебаний фенольных гидроксильных групп при 1200 см^{-1} . Из-за образования на данной стадии алифатических гидроксильных групп взамен фенольных, интенсивность полосы поглощения при $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом 3260 см^{-1} практически не

интенсивность. Это, в совокупности с ростом массы ОАФ в ходе реакции и результатами элементного анализа продуктов реакции свидетельствует в пользу предлагаемой схемы:

меняется.

Указанные изменения более четко фиксируются в ИК-спектрах продуктов взаимодействия ОАФ и эпихлоргидрина с различной степенью превращения. Причем изменение характера ИК-спектров этих продуктов сопровождается увеличением хлора и хлоргидринных групп в их составе (табл.1).

Таблица 1. Составы и некоторые характеристики пропилхлоргидриновых эфиров ОАФ

Степень превращ. %	Пр.хлор. гидр. группы, %	Элементный состав				\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_{\text{разм.}}, \text{ К}$
		С	Н	Н	Cl				
0	0	67.25	4.71	13.02	0	820	540	1.52	395
19.2	14.4	63.25	4.78	11.10	5.43	980	640	1.53	388
30.5	21.1	61.02	4.86	10.35	8.02	1060	680	1.56	383
42.1	27.0	59.75	4.52	9.60	10.25	1170	720	1.63	378
53.2	38.9	58.52	4.41	8.95	12.10	1260	750	1.68	371

Полученные пропилхлоргидриновые эфиры ОАФ – порошки черно-

коричневого цвета, хорошо растворимы в ацетоне, ДМФА, ТГФ, дихлорэтано. Их

растворимость в хлоруглеводородах увеличивается с ростом в их составе пропилхлоргидриновых групп. На уменьшение в составе полученных эфиров аминифенольных звеньев указывает снижение и потеря растворимости в водно-щелочных растворах. Как видно из табл. 1, молекулярные массы пропилхлоргидриновых эфиров превышают \overline{M}_w и \overline{M}_n исходного ОАФ. Однако при этом степень их полимеризации и полидисперсность практически не меняются. Следовательно, увеличение значений молекулярных масс обусловлено взаимодействием гидроксильных групп ОАФ с оксиановым кольцом эписхлоргидрина, т.е. образованием пропилхлоргидриновых групп в элементарных звеньях ОАФ.

Рассмотрение термомеханических и теплофизических свойств пропилхлоргидриновых эфиров ОАФ показывает, что полученные продукты являются плавкими олигомерами (табл. 1) и с ростом содержания пропилхлоргидриновых групп в составе ОАФ наблюдается тенденция уменьшения $T_{разм.}$ олигомеров.

Введение в состав ОАФ пропилхлоргидриновых эфиров, как и следовало

ожидать, приводит к уменьшению термостабильности олигомеров: интенсивная термоокислительная деструкция пропилхлоргидриновых заместителей начинается при 565 К и продолжается в интервале 565÷708 К.

Пропилхлоргидриновые эфиры ОАФ мало горючи и обладают улучшенными пленкообразующими свойствами, чем исходный ОАФ.

Дегидрохлорирование пропилхлоргидриновых эфиров ОАФ производится обработкой их раствора в бутаноле 40%-ным водным раствором NaOH. Для выяснения оптимального режима дегидрохлорирования опыты проводились с пропилхлоргидриновым эфиром ОДГФ с содержанием пропилхлоргидриновых групп 35.3%. Результаты проведенных исследований приведены в табл.2. Видно, что оптимальный режим проведения дегидрохлорирования пропилхлоргидриновых эфиров ОДГФ следующий : мольное соотношение эф.ОАФ: NaOH=0.95, [пропилхлоргидриновый эфир ОАФ]₀ = 1.0 моль/л, [NaOH]₀ = 5.0 моль/л, T=353K, продолжительность реакции-3часа, время ввода раствора NaOH-2часа.

Таблица 2. Дегидрохлорирование пропилхлоргидриновых эфиров ОАФ (пропилхлоргидриновые группы- 38.9%) в бутаноле водным раствором NaOH. [Пропилхлоргидриновый эфир ОАФ]₀ = 1.0 моль/л. [NaOH]₀ = 5.0 моль/л.

№	[Эф.ОДГФ] ₀ : : [NaOH] ₀ , моль	Продолжительность , час		Т, К	Эпок. группы, %	Содерж. хлора, %	Превращ. пропилхло ргидр. групп, %
		Добавки NaOH	Общая				
1	0.95	0.5	3	353	10.5	5.68	61.5
2	0.95	1.0	3	353	11.3	4.78	65.4
3	0.95	1.5	3	353	12.5	3.95	71.5
4	0.95	2.0	3	353	14.1	2.91	80.0
5	0.95	3.0	3	353	14.5	2.61	82.1
6	0.95	2.0	3	358	12.3	2.35	82.4
7	0.95	2.0	3	348	12.5	3.95	71.5
8	0.95	2.0	3	343	11.4	4.91	65.8
9	0.90	2.0	3	353	14.6	2.55	83.4
10	0.85	2.0	3	353	11.8	4.25	68.2

Синтезированные полиэпоксиды ОАФ являются коричневыми продуктами, растворимыми в диоксане, ацетоне, ТГФ, ДМФ и др. полярных органических растворителях. В зависимости от условий проведения дегидрохлорирования эпоксидное число полиэпоксидов меняется в интервале $10.5 \div 14.6\%$, а степень превращения пропилхлоргидриновых эфиров – в интервале $61.5 \div 83.4\%$, т.е. некоторая часть пропилхлоргидриновых групп остается в составе полиэпоксидов ОАФ.

ИК-спектры полиэпоксидов ОАФ отличаются от таковых для пропилхлоргидриновых эфиров лишь появлением новой полосы поглощения при 910 см^{-1} , характерной для эпоксидного кольца, и снижением относительной интенсивности полосы поглощения C – Cl-связей при 715 см^{-1} .

Исследование кинетики реакции ОАФ с эпихлоргидрином проводилось при избытке последнего и относительно низких концентрациях ОАФ ($0.15 \div 0.35 \text{ моль/л}$) в присутствии ТЭА. Рассчитанные количества ТЭА в виде 2%-ного раствора в бутаноле вводили в реакционную смесь после достижения заданной температуры.

Температуру реакции меняли в интервале $353 \div 373 \text{ К}$. Использование разбавленных растворов ОАФ в ЭХГ

связано с тем, что при таких концентрациях ОАФ до степени превращения, равной $\sim 45\%$, не имеет место влияние диффузионных факторов на ход реакции. Следует также отметить, что при глубоких стадиях превращения звеньев ОАФ не исключается влияние объемистых пропилхлоргидриновых заместителей на реакционную способность соседних дигидроксифениленовых звеньев. По этим причинам кинетические параметры были определены для начальных стадий реакции между ОАФ и эпихлоргидрином.

Установлено, что, начиная с 353 К , реакция ОАФ и эпихлоргидрина протекает с заметной скоростью и увеличение температуры до 373 К приводит к росту начальной скорости до $2.69 \times 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (рис. 1, табл. 3). Реакция имеет первый порядок по концентрациям ОАФ и ТЭА (рис. 2). Из табл. 3 видно, что реакция ОАФ с эпихлоргидрином характеризуется заметно высокими значениями константы скорости реакции при $353 \div 373 \text{ К}$, а энергия активации процесса составляет 70.1 кДж/моль .

Таблица 3. Условия проведения и некоторые кинетические параметры реакции 1,3-ОАФ ($\overline{M}_w = 820$ и $\overline{M}_n = 540$) с эпихлоргидрином в присутствии ТЭА

№	$[\text{АФ}]_0$, моль/л	$[\text{ТЭА}]_0$, моль/л	Т, К	$W_0 \cdot 10^4$, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot сек $^{-1}$	$k \cdot 10^3$, сек $^{-1}$
1	0.42	0.015	373	2.69	0.64
2	0.42	0.015	368	1.81	0,43
3	0.42	0.015	363	1,22	0.29
4	0.42	0.015	353	0.73	0.17
5	0.42	0.020	373	3.54	
6	0.42	0.010	373	1.78	
7	0.42	0.005	373	0.92	
8	0.32	0.020	373	2.05	
9	0.21	0.020	373	1.34	

10	0.10	0.020	373	0.65	
----	------	-------	-----	------	--

E = 70.1 кДж/моль

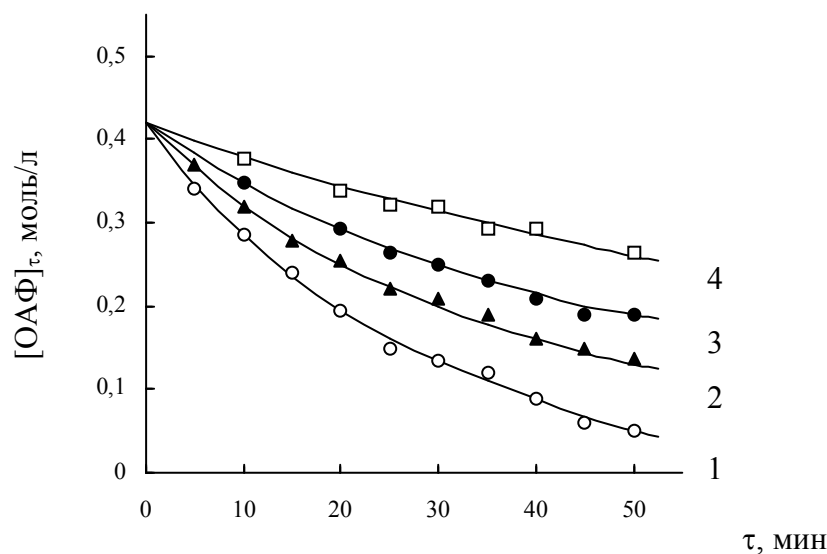


Рис. 1. Кинетические кривые реакции взаимодействия ОАФ с эпихлоргидрином [ОАФ]₀=0.42 моль/л, [ТЭА]₀=0.015 моль/л, Т, К: 373(1), 368 (2), 363 (3) и 353 (4)

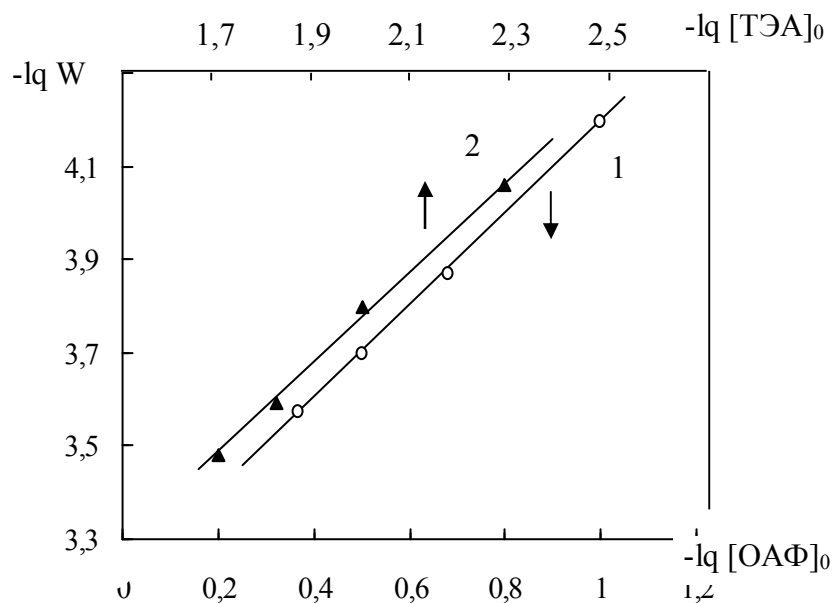


Рис.2. Зависимости $-\lg W_0$ от логарифма исходных концентраций гидроксильных групп ОАФ (●) и ТЭА (▲). Т – 373 К.

На рис. 3 приведены анаморфозы кинетических кривых взаимодействия гидроксильных групп ОАФ с оксирановым кольцом эпихлоргидрина в полулогарифмических координатах $-\lg[-\text{ОН}]_t - f(\tau)$. Видно, что кинетические

кривые хорошо спрямляются в этих координатах. Это означает, что при избытке эпихлоргидрина и постоянной концентрации катализатора реакция подчиняется уравнению первого порядка.

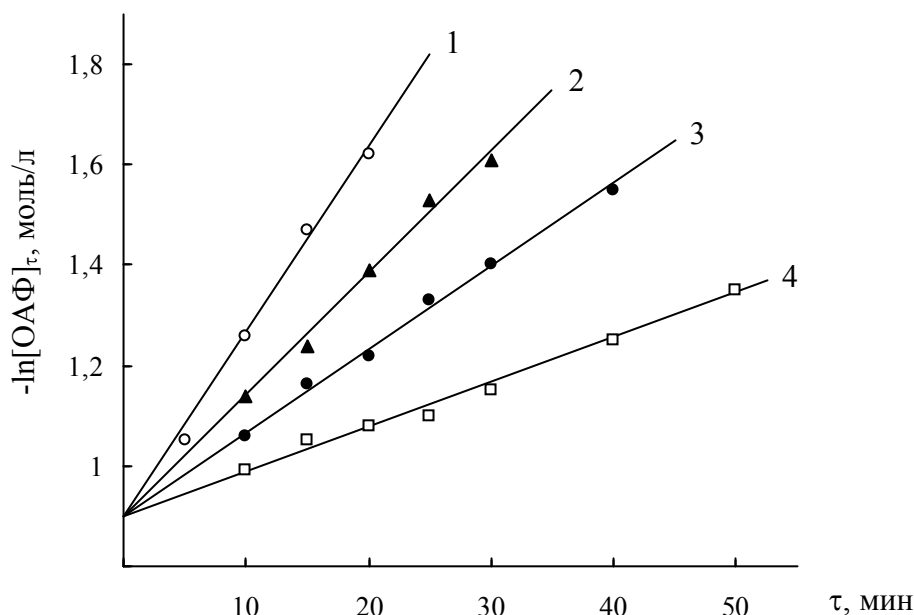
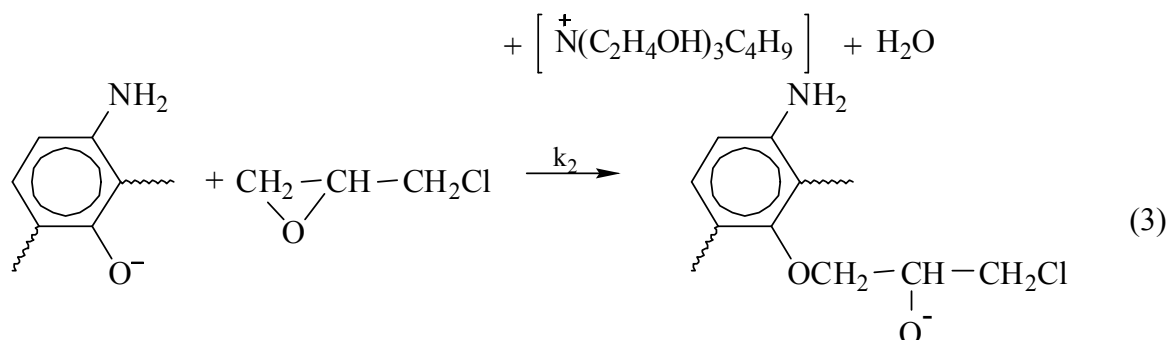
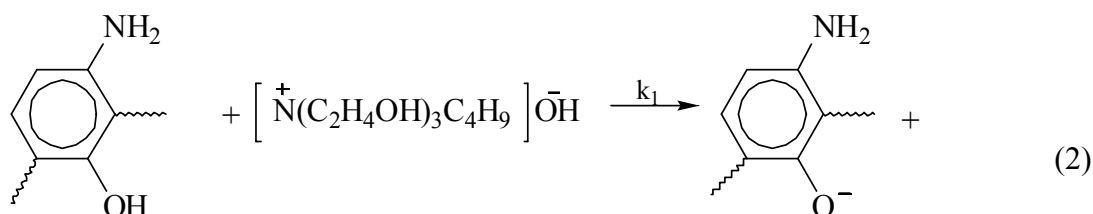
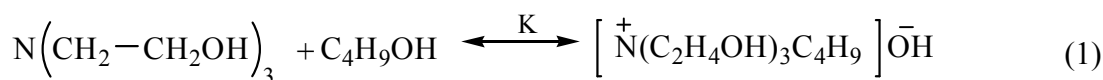


Рис.3. Анаморфозы кинетических кривых взаимодействия ОАФ с эпихлоргидрином. $[OAF]_0 = 0.42$ моль/л, $[TЭA]_0 = 0.015$ моль/л. Т, К: 373 (1), 368 (2), 363 (3) и 353 (4).

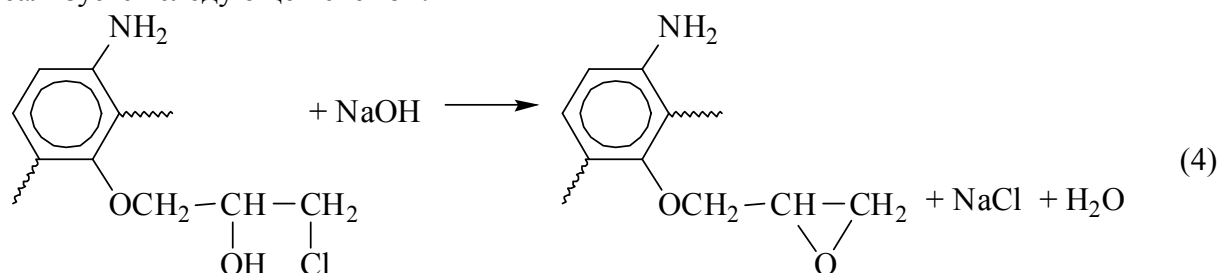
Таким образом, на основании с литературными сведениями можно результатов изучения состава и структуры предложить нижеследующий механизм продуктов, а также кинетических взаимодействия ОАФ с эпихлоргидрином закономерностей процесса в совокупности в присутствии раствора ТЭА в бутаноле:



приводящая

Лимитирующей стадией процесса является реакция (3), т.е. атака аниона к образованию пропилхлоргидриновых дигидроксифениленового звена к эфирам. Дегидрохлорирование эпиксидному кольцу эпихлоргидрина, пропилхлоргидриновых эфиров ОАФ

реализуется следующей схемой:



Нами также изучены свойства пропилхлоргидриновых и глицидиловых эфиров ОАФ. Олигоаминофенол, благодаря жесткому макромолекулярному каркасу, образует очень хрупкие покрытия на металлах и стекле. Однако после введения в состав ОАФ пластифицирующих

пропилхлоргидриновых и глицидиловых фрагментов они приобретают способность образовывать блестящие и гладкие покрытия. Покрытия, полученные из пропилхлоргидриновых эфиров и полиэпоксидов ОАФ характеризуются достаточно хорошими физико-механическими показателями (табл. 4).

Таблица 4. Некоторые физико-механические свойства и огнестойкость покрытий на основе пропилхлоргидриновых эфиров (1-3) и полиэпоксидов ОДГФ (содерж. пропилхлоргидр. групп, %: 14.4 (1), 27.0 (2) и 38.9 (3); содерж. эпоксидных групп, %: 11.3 (4), 12.5 (5) и 14.6 (6))

№	Твердость по МЭ-3	Адгезия, %	Гибкость по ШГ, мм	Адгезионная прочность, кГс/см ²	Огнестойкость		
					Распр. пламени, мм	Потери массы, %	Самовоспламеняемость, с
1	0.84	80	5	42	35	25	0
2	0.80	85	3	46	30	22	0
3	0.76	94	1	49	22	18	0
4	0.83	83	3	45	–	–	–
5	0.85	93	1	48	–	–	–
6	0.88	96	1	52	–	–	–

Видно, что как пропилхлоргидриновые, так и глицидиловые эфиры ОАФ имеют высокую относительную твердость (до 0.84 и 0.88) и адгезию (80÷96%). По клеящей способности эти соединения находятся на уровне фенолформальдегидных смол. Прочность на разрыв шва, склеенного этими эфирами, достигает 42÷52 кГс/см². С ростом содержания пропилхлоргидриновых и глицидиловых заместителей в составе ОАФ адгезионные свойства и гибкость покрытий улучшаются, но несколько снижается твердость образцов пропилхлоргидриновых эфиров ОАФ.

Покрытия на основе пропилхлоргидриновых эфиров ОАФ

проявляют огнестойкость, их можно отнести к самозатухающим материалам. Из табл. 4 видно, что они не самовоспламеняются, а распространение пламени не превышает 35 мм. Как и следовало ожидать, огнестойкие свойства покрытий пропилхлоргидриновых эфиров ОАФ улучшаются с ростом количества эфирных групп в составе полимера.

Полиэпоксиды ОАФ способны структурироваться ангидридами кислот и аминами (табл.5). Степень отверждения полиэпоксидов ОАФ высока и достигает 98%. Как и следовало ожидать, максимальная степень отверждения полиэпоксидов ОАФ достигается при их различных количествах, а также зависит от количества эпоксидных групп

полиэпоксида. В данном конкретном случае оптимальное количество п-фенилендиамин, малеинового и фталевого ангидридов равняется 10÷15, 8.0 и 12÷16%, соответственно. При этих соотношениях композиции после отверждения приобретают высокую

твердость и теплостойкость. Максимальная теплостойкость по Вика характерна для композиций на основе малеинового ангидрида, а более высокую твердость проявляют композиции при использовании фталевого ангидрида.

Таблица 5. Некоторые характеристики отвержденных полиэпоксида ОАФ. (Режим отверждения: при 353 К – 3 ч, при 373 К – 2 ч, при 423 К – 1.5 ч и при 453 К – 0.5 ч. Ускоритель: КОН (1-4, 8-15) – 1.5%; ДМФА (5-7), %: 1.0 (5), 1.5 (6), 2.0 (7))

№	Отвердители, % от массы			Степень отверждения, %	Теплостойкость по Вика, К	Твердость по Бринеллю, кг/мм ²
	МА	ФА	п-ФДА			
1	4	–	–	88	471	15
2	8	–	–	98	486	21
3	12	–	–	90	475	18
4	16	–	–	84	457	15
5	–	6	–	85	413	16
6	–	6	–	92	425	16
7	–	6	–	88	410	15
8	–	6	–	93	434	19
9	–	12	–	98	450	22
10	–	16	–	98	458	23
11	–	20	–	96	430	20
12	–	–	5	90	428	15
13	–	–	10	94	415	16
14	–	–	15	96	418	18
15	–	–	20	88	391	14

ЛИТЕРАТУРА

- Чеботарева Я.Г., Огрель Л.Ю. // Функциональные исследования. 2008, №4, с. 102-104.
Chebotareva Ja.G., Ogrel L.Ju. // Funkcionalnye issledovanija. 2008, №4, s. 102-104.
- Еселев А.Д., Бабылев В.А. // Лакокрасочная промышленность. 2009, №9, с. 12-16.
Eselev A.D., Babylev V.A. // Lakokrasochnaja promyshlennost. 2009, №9, s. 12-16.
- Батог А.Е., Савенко Т.В., Петко И.П. Аليفатические, ациклические эпоксины: синтез и свойства полимерных и композиционных материалов на их основе. Производство и переработка пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1991, 53 с.
Batog A.E., Savenko T.V., Petko I.P. Alifaticeskie, aciklicheskie jepoksidy: sintez i svojstva polimernyh i kompozicionnyh materialov na ih osnove. Proizvodstvo i pererabotka plastmass. M.: NIITJeHIM, 1991, 53 s.
- Бабылев В.А. // Клеи, герметики, технологии. 2005, №5, с.8-11.
Bobylev V.A. // Klei, germetiki, tehnologii. 2005, №5, s.8-11.
- Еселев А.Д. // Лакокрасочная промышленность. 2009, №9 с. 12-16.
Eselev A.D. // Lakokrasochnaja promyshlennost. 2009, №9 s. 12-16.
- Бабылев В.А., Иванов А.В. // Лакокрасочная промышленность. 2008, №3, с. 8-15.
Bobylev V.A., Ivanov A.V. // Lakokrasochnaja promyshlennost. 2008, №3, s. 8-15.

**OLİQO-4-AMİNOFENOLUN EPİXLORHİDRİNLƏ QARŞILIQLI TƏSİR
REAKSİYASININ TƏDQIQI**

B.Ə.Məmmədov, R.Ə.Əhmədova, E.T.Aslanova, S.S.Maşayeva, M.Ş.Qurbanov

AMEA Polimer Materiallar İnstitutu
AZ 5004 Sumqayıt, S.Vurğun küç., 124; e-mail:ipoma@science.az

Oliqo-4-aminofenolun (OAF) poliepoksidlərinin sintezinin qanunauyğunluqları və xassələri tədqiq edilmişdir. OAF-ın epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsirindən alınan məhsulların dehidroxlorlaşdırılmasından OAF-ın poliepoksidləri alınmışdır. Onlar yapışqanlıq qabiliyyətinə görə fenolformaldehid qatranları ilə eyni səviyyədədir, həm metal, həm də şüşə lövhələr üzərində kifayət qədər yaxşı fiziki-mexaniki göstəricilərlə xarakterizə olunan yüksək keyfiyyətli örtüklər əmələ gətirirlər.

Açar sözləri: oliqoaminofenol, propilxlorhidrin efirləri, poliepoksidlər.

**RESEARCH INTO INTERACTION REACTION BETWEEN OLIGO-4-AMINOPHENOL
AND EPICHLOROHYDRINE**

B.A.Mamedov, R.A.Ahmedova, E.T.Aslanova, S.S.Mashayeva, M.Sh.Gurbanov

Institute of Polymer Materials of the ANAS
S.Vurgun Str., 124, Sumgait AZ 5004

The regularities of synthesis and properties of polyepoxides of oligo-4-aminophenol (OAPh) have been examined. Polyepoxides of OAPh have been obtained by dehydrochlorination of OAPh interaction products with epichlorohydrin. As for their adhesive capacity, they are on a level of phenol formaldehyde resins to form high-qualitative coatings on metals and glass with sufficiently effective physical-mechanical indices.

Keywords: oligoaminophenol, propyl chlorohydrin ethers, polyepoxides.

Поступила в редакцию 21.11.2014.