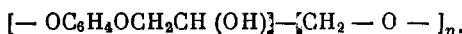


СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

В. Д. Яспопольский, А. А. Меджидов

Как известно, при нагревании эпихлоргидрина в водном растворе едкого натра с веществами, содержащими гидроксильную или аминогруппу, образуются эпоксидные смолы. Нами были синтезированы некоторые представители этих смол, исходя из эпихлоргидрина и веществ, содержащих несколько гидроксильных или аминогрупп, а также веществ, содержащих еще и другие функциональные группы.

Нагреванием эквимолекулярных количеств эпихлоргидрина с гидрохиноном [1] был получен волокнообразующий полимер с т. пл. 130—150° общей формулы



Как указывается в американском патенте [2], полимер, полученный из резорцина, уже не был волокнообразующим, в чем можно усмотреть влияние положения гидроксильных групп в молекуле исходного ароматического диоксипроизводного на свойства полимера. Мы попытались получить полимеры, исходя из эпихлоргидрина, резорцина и фтороглюцина, которые различаются числом гидроксильных групп, расположенных в метаположении друг к другу.

Синтез полимеров производили по методике, описанной Берлиным [3]; он состоял в следующем. В колбу с обратным холодильником помещали 10 г едкого натра и 40 мл воды, а затем 10,6 г резорцина и 25 г эпихлоргидрина (т. кип. 118°, d_4^{20} 1,1798, n_D^{20} 1,4372) (2 моля эпихлоргидрина на моль резорцина) и нагревали на водяной бане в течение полутора часов. По остывании образовавшийся полимер многократно промывали от щелочи горячей водой и сушили при 80, 90, 100, 110, 120 и 130° по 2 часа при каждой температуре. Было получено прозрачное твердое неплавкое вещество желтого цвета, которое с трудом истиралось в порошок. При 213° вещество начинало темнеть, а при 240° становилось светло-коричневым. Полимер не растворялся ни на холода, ни при нагревании в ацетоне, спирте, бензоле, эфире, тетралине и уксусной кислоте. Температура, при которой его можно измельчить, 51°. Найдено, %: С 58,76; Н 6,83.

Синтез полимера из фтороглюцина производился тем же методом. Из 8,1 г фтороглюцина, 25 г эпихлоргидрина (три моля на моль фтороглюцина) и 10 г едкого натра в 40 мл воды было получено 9 г твердого вещества лимонно-желтого цвета, которое истиралось в желтый порошок. Вещество не плавилось в капилляре и не размягчалось. При 173° оно начало темнеть, а при 200° стало темно-коричневым. Как на холода, так и при нагревании вещество не растворялось в указанных выше растворителях. Найдено, %: С 70,30; Н 6,73.

Следовательно, при различном содержании гидроксильных групп в исходных фенолах, но при одинаковом положении их по отношению друг к другу, получаются почти тождественные по свойствам полимеры. Отличие состоит лишь в том, что полимер из фтороглюцина при нагревании не размягчается и разложение полимера происходит при более низкой температуре, чем в случае резорцина.

При взаимодействии эквимолекулярных количеств анилина и эпихлоргидрина в растворе едкого натра получается волокнообразующий полимер [4], строение которого выражается формулой $[-N(C_6H_5)CH_2-CH(OH)CH_2-]_n$.

Нами изучено взаимодействие эпихлоргидрина с другими аминами. Реакцию эпихлоргидрина с α -нафтиламином проводили в условиях, указанных выше, с той разницей, что продукт реакции сушили при $< 120^\circ$. Из 23 г α -нафтиламина, 20,5 г эпихлоргидрина и 9 г едкого натра в 36 мл воды было получено 30 г лилового вещества, хрупкого на излом и поддающегося растиранию в сиреневый порошок с т. пл. $97-99^\circ$ в капилляре. Вещество на холода растворимо в бензоле, эфире и ацетоне, при небольшом нагревании растворимо в спирте и уксусной кислоте и не растворимо даже при нагревании в тетралине и бензине. Найдено, %: С 72,34; Н 6,21; N 6,22.

В состоянии размягчения вещество хотя и способно вытягиваться в нити, но при охлаждении эти нити ломаются при изгибе. По-видимому, это свойство полимера необходимо отнести за счет влияния конденсированного бензольного кольца в нафтиламине. В тонком слое расплавленное вещество образует прозрачную пленку светло-сиреневого цвета.

Реакцию *n*-фенилендиамина с эпихлоргидрином проводили, как указано выше, с тем отличием, что реакционную смесь нагревали на водяной бане 30 мин. Из 4,6 г *n*-фенилендиамина, 10,6 г эпихлоргидрина (моль на аминогруппу) и 5 г едкого натра в 20 мл воды было получено 9,7 г темно-коричневого твердого вещества, поддающегося истиранию в порошок. Вещество не плавилось и не растворялось ни в одном из вышеуказанных органических растворителей и в серной кислоте. Найдено, %: С 58,13; Н 6,97; N 9,00.

Известно, что в результате реакции эпихлоргидрина с *n*-оксибензойной кислотой получается волокнообразующий полимер [5]. Мы распространяли эту реакцию на ароматические аминокислоты — антракарбоновую и нафтионовую кислоты. Синтезы проводили в условиях, указанных выше, с тем отличием, что едкий натр брали из расчета двух молей на моль кислоты. После нагревания реакционной смеси образования полимера в виде сгустка, как в предыдущих опытах, не наблюдалось. Для выделения полимера реакционную смесь по каплям вводили в избыток разбавленной соляной кислоты (1 : 3). Из 13,1 г антракарбоновой кислоты, 12,7 г эпихлоргидрина и 10 г едкого натра в 40 мл воды получена смолистая масса светло-коричневого цвета. После многократного промывания горячей водой от следов кислоты и высушивания при $100-105^\circ$ получено 6,9 г твердой темно-коричневой массы, растираемой в порошок с т. пл. 83° . На холода вещество растворимо в ацетоне и уксусной кислоте, но не растворимо (даже при нагревании) в бензоле, эфире, спирте и тетралине. Найдено, %: С 60,22; Н 6,28; N 7,06.

Нагревали 22 г нафтионовой кислоты, 12,7 г эпихлоргидрина и 10 г едкого натра в 40 мл воды и выливали реакционную смесь в раствор соляной кислоты. Выпал белый хлопьевидный осадок, который был отфильтрован и высушен на воздухе. Получены мелкие волокна, в массе напоминающие вату, хорошо растворимые в воде. Найдено, %: С 50,25; Н 5,25; N 4,23; S 27,80.

При нагревании до $100-105^\circ$ вещество превратилось в твердые желтые комки, растирающиеся в порошок, растворимый только в горячей воде и в холодных растворах щелочей, но нерастворимый в спирте, ацетоне, эфире, бензоле, тетралине и уксусной кислоте. Найдено, %: С 43,52; Н 6,77; сера отсутствует. При нагревании до 220° вещество не расплывалось, а увеличилось в объеме и покернело.

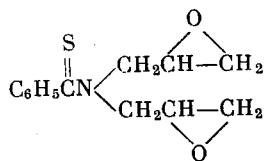
Применение аминокислот для синтеза эпоксидных смол представляло интерес по следующим соображениям. Как известно [6], ангидриды кислот легче всего могут быть получены действием галоидангидридов на

безводные соли этих же кислот. По аналогии с этим, в случае аминокислот могла протекать реакция эпихлоргидрина не с аминогруппой, а с натрием в карбоксильной группе. Известно также, что натриевые соли кислот обладают хорошей растворимостью в воде, а из водных растворов солей эти кислоты могут быть выделены действием на них минеральных кислот. Тот факт, что в результате проведенных синтезов были получены водорастворимые вещества и смолы выделялись из них при действии соляной кислоты на их водный раствор, говорит о том, что реакция шла за счет аминогруппы.

В дополнение к этому казалось интересным установить возможность применения амидов кислот для получения эпоксидных смол. Дело в том, что при нагревании в растворе едкого натра амид мог бы быть омылен и полученная соль оказалась бы инертной по отношению к эпихлоргидрину, как это имело место в вышеописанных опытах. Для ответа на поставленный вопрос в качестве исходного вещества для опыта был взят тиобензамид.

Условия синтеза были такими же, как указано выше. Из 14 г тиобензамида, 13,5 г эпихлоргидрина и 5 г едкого натра в 20 мл воды была получена коричневая смола, которая после отмычки горячей водой была высушена при 105°. Получено 10,8 г вещества в виде светло-коричневой лепешки с неприятным запахом, близким к запаху исходного тиобензамида; на воздухе этот запах постепенно исчезал. Вещество на холоду хорошо растворимо в ацетоне и эфире, а при нагревании — в спирте и уксусной кислоте; т. пл. 77°. Большая часть вещества растворима в бензоле на холоду; нерастворимая часть (11,3 вес. %) представляет собой смолообразное вещество. После испарения бензола из бензольного экстракта получено соломенно-желтое порошкообразное вещество с т. пл. 84—85°. Найдено, %: C 63,99; H 3,99; N 10,60; S 5,11. Мол. вес 243,8; 242.

Вещество не является однородным, а представляет собой смесь. При испарении бензольного раствора в кристаллизаторе по краям собиралось более желтое вещество, нежели в середине, где можно было различить даже иглы. Однако разделить эту смесь не удалось. Судя по элементарному составу и молекулярному весу, основным компонентом этой смеси, по-видимому, является соединение:



Для этого соединения вычислено, %: C 62,66; H 6,02; N 5,62; S 12,85. Мол. вес 249.

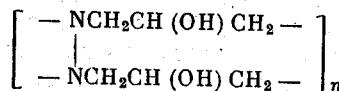
Во всяком случае, с точки зрения синтеза эпоксидных смол амиды кислот не являются подходящими исходными веществами.

В описанных выше синтезах эпоксидных смол были использованы ароматические вещества, содержащие аминогруппу. При этом в результате синтеза образовывались плавкие или неплавкие твердые вещества, что теснейшим образом было связано со структурой взятого амина.

В связи с этим представляло интерес выяснить, как отразится на свойствах полимера участие в реакции с эпихлоргидрином диамина, в котором аминогруппы не связаны с органическим остатком. С этой целью была проведена реакция между эпихлоргидрином и солянокислым гидразином. Из 26,5 г эпихлоргидрина, 68,5 г солянокислого гидразина и 15 г едкого натра в 60 мл воды после полуторачасового нагревания на водяной бане была получена однородная, прозрачная жидкость коричневого цвета. В результате упаривания на водяной бане была получена густая коричневая масса, представляющая смесь кристаллов хлористого натрия со смолистым веществом. Отсасыванием на воронке Бюхнера было отделено

густое маслообразное вещество (d_4^{20} 0,9985, n_D^{20} 1,5070), не растворимое ни в одном из обычных органических растворителей (бензол, спирт, эфир, ацетон и уксусная кислота) как на холоду, так и при нагревании.

Структура данного полимера может быть выражена общей формулой:



Следовательно, наличие в амине органического остатка (ароматического) способствует образованию твердого полимера.

Выводы

Синтезированы эпоксидные смолы, исходя из ароматических ди- и триоксипроизводных (резорцина и фтороглюцина) и соединений, содержащих аминогруппу, как то: из α -нафтиламина, n -фенилендиамина, антраниловой и нафтионовой кислот. Тиобензамид оказался неспособным образовать полимерное вещество в реакции с эпихлоргидрином. Реакцией эпихлоргидрина с гидразином показано, что наличие во всех исходных веществах бензольного кольца способствовало образованию плавких или неплавких, но твердых смол.

Институт нефтехимических
процессов АН АзССР

Поступила в редакцию
31 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Wallsgrove, Англ. пат. 652024; см. также «Волокна из синтетических полимеров» под ред. Р. Хилла, Изд. ин. лит., 1957, стр. 165.
2. Пат. США 244333, 1944; см. также Р. Веглер, Успехи химии и технологии полимеров. Госхимиздат, 1957, стр. 270.
3. А. А. Берлин, Успехи химии, 23, 967, 1954.
4. Англ. пат. 675665; см. также «Волокна из синтетических полимеров» под ред. Р. Хилла, Изд. ин. лит., 1957, стр. 174.
5. Англ. пат. 652030; см. также «Волокна из синтетических полимеров» под. ред. Р. Хилла, Изд. ин. лит., 1957, стр. 165.
6. А. Е. Чичабаин, Основные начала органической химии, т. 1, 1953, стр. 276.

SYNTHESIS OF SOME EPOXIDE RESINS

V. D. Yasnopolskii, A. A. Medzhidov

Summary

Epoxide resins have been synthesized by reacting epichlorohydrin with resorcinol and phloroglucinol. No polymerization was observed during reaction of epichlorohydrin with thiobenzamide. By the reaction of epichlorohydrin with hydrazine it has been shown that the presence in the reactants of a benzene ring facilitated the formation of solid, fusible or infusible polymers.