

Синтез антрахинонсодержащих структурноокрашенных эпоксидных смол

Synthesis of aminoanthraquinone-containing structured-painted epoxy resins

Д.М. МОГНОНОВ, О.Ж. АЮРОВА, О.В. ИЛЬИНА

D.M. MOGNOONOV, O.ZH. AYUROVA, O.V. IL'INA

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Russian Federation

chem88@mail.ru

Реакцией N-алкилирования 1-аминоантрахинона эпихлоргидрином получен глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона (ГЭАА), который использовали при синтезе структурноокрашенной эпоксидной смолы путем совместной поликонденсации с дифенилолпропаном и эпихлоргидрином. Структурноокрашенная эпоксидная смола представляет собой вязкую жидкость с молекулярной массой 400–1000, окрашенную в оранжевый цвет и растворимую в органических растворителях. Установлено оптимальное количество ГЭАА (от 0,1 до 0,5% мас.), обеспечивающее высокую интенсивность цвета (молярный коэффициент экстинкции $0,16-1,38 \cdot 10^4$).

Ключевые слова: 1-аминоантрахинон, глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона, структурноокрашенная эпоксидная смола, спектры поглощения, молярный коэффициент экстинкции

The 1-aminoanthraquinone glycidyl ester (GEAA) obtained by reaction of N-alkylation of 1-aminoanthraquinone with epichlorohydrin was used in the synthesis of a structurally colored epoxy resin by co-polycondensation with diphenylolpropane and epichlorohydrin. Structurally colored epoxy resin is a viscous liquid with a molecular weight of 400–1000, colored orange and soluble in organic solvents. The optimal amount of GEAA (from 0.1 to 0.5% wt.) is established, which provides high color intensity (molar extinction coefficient $0.16-1.38 \cdot 10^4$).

Keywords: 1-aminoanthraquinone, 1-aminoanthraquinone glycidyl ether, structured epoxy resin, absorption spectra, molar extinction coefficient

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-24-26

Стеклопластики на основе эпоксидных и эпоксиэфольных связующих зарекомендовали себя как практичные и надежные конструкционные материалы. Так как стеклопластики очень часто используются при декоративной отделке зданий и сооружений, возрастают требования к их внешнему виду, в частности, к окраске. Поэтому очень важной является задача повышения светостойкости окраски и светопогодоустойчивости окрашенного полимерного связующего.

Методы окрашивания высокомолекулярных соединений можно разделить на три основные группы:

- окрашивание в массу;
- модификация неокрашенных полимеров красителями или пигментами, содержащими реакционноспособные функциональные группы;
- получение структурноокрашенных (или самоокрашенных) высокомолекулярных соединений в процессе их синтеза.

Высокомолекулярные соединения, окрашенные в массу, в том числе и эпоксидные смолы, в большинстве своем имеют удовлетворительные физико-механические показатели, однако светостойкость и светопогодоустойчивость их очень низкие (обычно не выше 5 баллов по 8-балльной шкале). Под действием света хромофорные группы большинства органических красителей подвергаются необратимым изменениям, в результате чего полимерные связующие либо совсем теряют окраску, либо она очень сильно изменяется. Кроме того, будучи не связанным с макромолекулами химическими связями, краситель постепенно выпотевает на поверхность изделий, и для высокомолекулярных соединений, окрашенных в массу, характерна высокая степень меления, что неблагоприятно сказывается на эксплуатационных показателях и внешнем виде изделий.

Гораздо лучшие показатели светостойкости, светопогодоустойчивости, миграционной устойчивости характерны для структурноокрашенных полимеров, в которых краситель химически связан с макромолекулой. Известны работы А.Н. Быкова, С.С. Фролова [1] по получению цветных эпоксидных смол путем отверждения

промышленных эпоксидных смол (ЭД-6, Э-40) цветными аминами (хризоидин, сафранин, индулин, фуксин и др.) Однако наряду с положительными качествами полученные окрашенные смолы имеют ряд существенных недостатков: большой расход амина, значительное сокращение жизнеспособности окрашенной эпоксидной смолы, полученные окрашенные эпоксидные смолы представляют твердые нерастворимые продукты, что ограничивает их переработку и применение.

Гораздо более перспективным является процесс получения структурноокрашенных эпоксидных смол с использованием в качестве сомономеров различных красителей. Известен способ получения эпоксидных смол с применением азокрасителей на стадии поликонденсации [2], при этом 4,4'-диоксиазобензол применяется взамен и/или в смеси с дифенилолпропаном. Однако в этом случае наряду с окрашиванием могут происходить и процессы преждевременной сшивки или отверждения структурноокрашенных эпоксидных смол, что затруднит их дальнейшую переработку и применение.

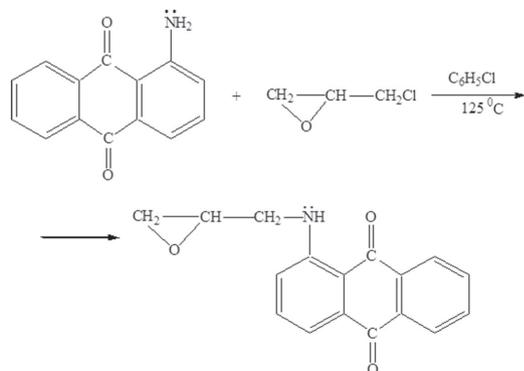
В связи с этим вопрос синтеза структурноокрашенных эпоксидных смол, удобных для их практического применения и лишенных вышеперечисленных недостатков, остается открытым.

Для этой цели в настоящей работе исследована возможность синтеза структурноокрашенных эпоксидных смол с использованием в качестве сомономер-красителя синтезированного нами глицидилового эфира 1-аминоантрахинона (ГЭАА).

Экспериментальная часть

1-аминоантрахинон очищали перекристаллизацией из анилина [3], $T_{пл} = 251-252^\circ\text{C}$. По литературным данным $T_{пл} = 253^\circ\text{C}$ [4, 5]. Дифенилолпропан (бисфенол А). $T_{пл} = 155-156^\circ\text{C}$. По литературным данным $T_{пл} = 156-157^\circ\text{C}$ [6].

Глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона (ГЭАА) получен обработкой 1-аминоантрахинона эпихлоргидрином при 125°C в среде инертного растворителя (хлорбензол) в соответствии со схемой:



Выбор хлорбензола объясняется тем, что указанный растворитель, в отличие от кислот и щелочей, не оказывает каталитического действия на эпoxidную группу. Для доказательства строения полученного ГЭАА выполнен встречный синтез путем N-алкилирования 1-аминоантрахинона эпихлоргидрином в CH_3COOH . Полученный продукт, содержащий хлоргидринную группу, подвергли щелочной обработке для замыкания эпoxidного кольца. Оба продукта оказались идентичными и не давали депрессии при определении температуры плавления ($248\text{--}250^\circ\text{C}$). Молекулярная масса ГЭАА 273,0 (криоскопия), вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ 279,0. ГЭАА содержит хромофорную цепь сопряжения и аукохромную группу $-\text{NHR}$ с НЭП, что обеспечивает его глубокую и интенсивную окраску красно-оранжевого цвета, с длиной волны максимальной интенсивности поглощения $\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм и молярным коэффициентом экстинкции $\epsilon = 0,11 \cdot 10^4$.

Строение полученного ГЭАА подтверждено данными элементного анализа для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено, %: С – 73,11; Н – 4,69; N – 5,02. Найдено, %: С – 73,01; Н – 4,60; N – 5,19. В ИК-спектре наблюдается поглощение при 1660 см^{-1} , характерное для хинонов, поглощение в области 1250 см^{-1} характеризует симметричное валентное колебание эпoxidного кольца. Поглощение в области 3450, 1360–1250 характерны для $\text{Ar}-\text{NH}-\text{R}$. В области 2950–2850 см^{-1} наблюдаются валентные колебания метиленовых групп.

Эпихлоргидрин, $T_{\text{к}} = 115\text{--}116^\circ\text{C}$. По литературным данным $T_{\text{к}} = 116,11^\circ\text{C}$ [7].

Синтез структурноокрашенной эпoxidной смолы. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 0,24 моль 15%-ного раствора едкого натра, нагревают до 30°C и после добавления 0,19 моль дифенилолпропана смесь нагревают до 50°C . Далее включают мешалку и смесь размешивают, после чего вводят $7,2 \cdot 10^{-5}$ моль ГЭАА. Затем постепенно добавляют 0,45 моль эпихлоргидрина, следя за тем, чтобы температура не превышала 40°C . После введения всего количества эпихлоргидрина массу размешивают 30–40 мин, нагревают содержимое колбы до $60\text{--}65^\circ\text{C}$ и при этой температуре выдерживают 1 ч. Далее вносят 0,08 моль 15%-ного раствора едкого натра и повышают температуру до $70\text{--}75^\circ\text{C}$.

По истечении 1 ч в колбу вводят еще 0,05 моль 15%-ного раствора едкого натра и продолжают процесс поликонденсации еще 45 мин. В полученный олигомер добавляют 200 мл воды, нагретой до $60\text{--}70^\circ\text{C}$, массу размешивают 15–20 мин, затем выключают мешалку и дают смеси отстояться. После расслоения смеси на два слоя водный слой сливают, а олигомер растворяют в 200 мл толуола. Полученную массу переносят в делительную воронку, после расслоения водный слой сливают, а смоляной слой переносят в установку для перегонки под вакуумом и отгоняют водно-толуольную смесь при остаточном давлении 10–15 мм рт.ст.

Выход смолы почти количественный. Содержание эпoxidных групп в пределах 12,0–22,0%.

Температуру плавления определяли на приборе Electrothermal 910 (UK).

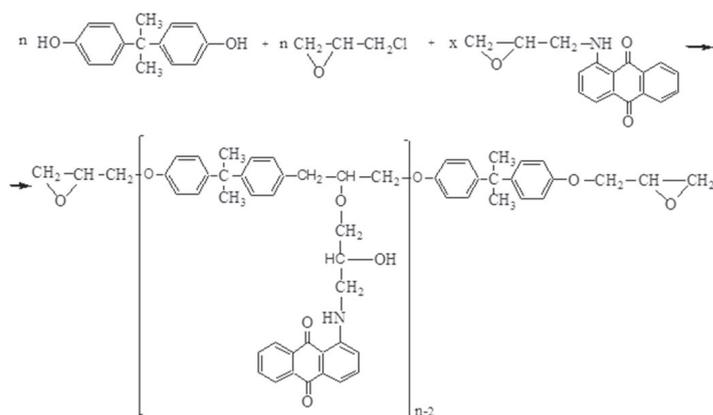
ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker) в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ на приставке НПВО (кристалл ZnSe).

УФ-спектры структурноокрашенных эпoxidных смол снимали на спектрофотометре Agilent 8453 UV-VIS. Растворитель – N,N'-диметилформамид. Толщина кюветы 10 мм. Концентрация смолы в пределах 0,007–0,013 моль/л.

Определение полноты связывания красителя. Полноту связывания красителя контролировали с помощью бумажной хроматографии, использовали бумагу марки М, предварительно пропитанную 10%-ным спиртовым раствором α -Br-нафталина. В качестве подвижной фазы использовали систему пиридин-вода 1:2. Пробу структурноокрашенной смолы растворяли в N,N'-диметилформамиде. Оценку полноты связывания красителя со смолой производили визуально по отсутствию следов красителя в пробе структурноокрашенной смолы.

Результаты и обсуждение

Структурноокрашенную эпoxidную смолу получали совместной поликонденсацией дифенилолпропана, эпихлоргидрина с использованием ГЭАА в качестве сомономера-красителя, имеющего одну функциональную группу, в щелочной среде в соответствии со схемой:



Входящий в состав смолы ГЭАА обеспечивает глубокую интенсивную окраску от оранжевого до красного цвета. Структурноокрашенная эпoxidная смола представляет собой вязкую жидкость с молекулярной массой от 400 до 1000, растворимую на холоду в бензоле, ксилоле, толуоле, диоксане, пиридине и апротонных растворителях амидного типа. Полная растворимость смолы в бензоле свидетельствует об образовании сополимера, т.к. ГЭАА в бензоле не растворяется.

ИК-спектры структурноокрашенной эпoxidной смолы подтверждают наличие в сополимере валентных и деформационных колебаний вторичной аминогруппы при $1580\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ и $730\text{--}750\text{ см}^{-1}$. Наблюдается интенсивное поглощение при 1250 см^{-1} , характерное для эпoxidного кольца, также валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ хинона при 1670 см^{-1} . Внеплоскостные деформационные колебания C-H ароматических ядер с 1,2- и 1,2,3-замещением наблюдаются при 750 и 810 см^{-1} .

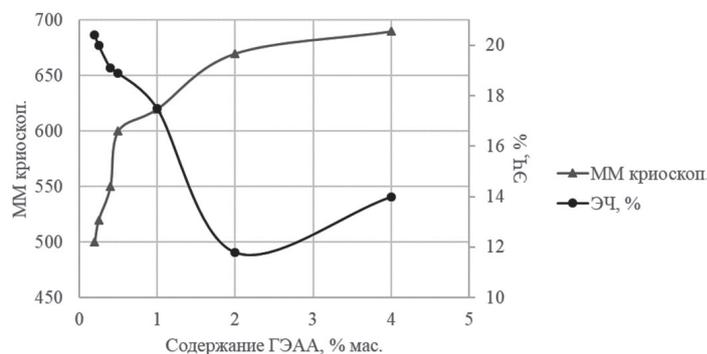


Рис. 1. Зависимость эпoxidного числа и молекулярной массы смолы от содержания ГЭАА.

Чтобы установить минимальное количество ГЭАА, способного обеспечить достаточную интенсивность окраски, были получены структурноокрашенные эпoxidные смолы, содержащие от 0,1 до 5,0% ГЭАА от массы загружаемых компонентов. Из данных рисунка 1 видно, что с увеличением содержания ГЭАА наблюдается повышение молекулярной массы смолы и соответствующее уменьшение эпoxidных групп. Однако при достижении концентрации ГЭАА 3,5–4,0% мас. наблюдается незначительное повышение содержания эпoxidных групп. Так, согласно данным хроматографического анализа, после введения в реакцию смесь 4% мас.

сомономер-красителя появляются следы свободного, несвязанного с олигомером ГЭАА. Затруднения, связанные с введением в эпоксидную смолу сомономер-красителя больше 3–4% мас., вероятно, обусловлены более низкой реакционной способностью глицидилового эфира производных антрахинона в сравнении с дифенилопропаном и эпихлоргидрином. Экспериментальные данные свидетельствуют, что уже при 0,1–0,5% масс. ГЭАА возможно достичь глубокой интенсивной окраски.

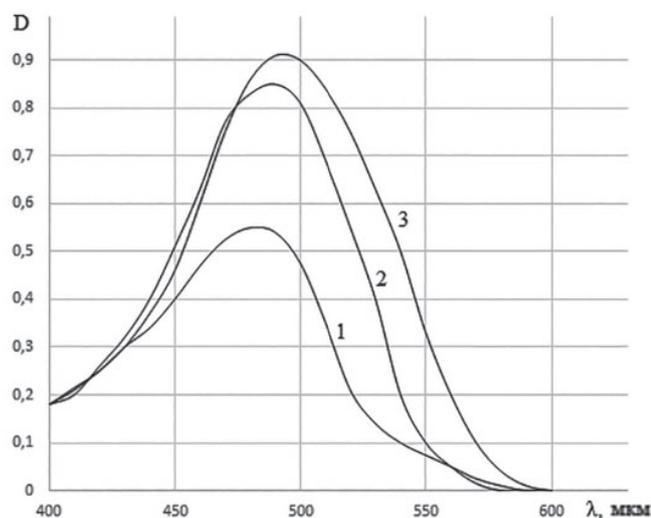


Рис. 2. Спектры поглощения в видимой области: 1 – 1-аминоантрахинона, $\lambda_{\text{макс}} = 475$ мкм; 2 – глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона, $\lambda_{\text{макс}} = 480$ мкм; 3 – структурноокрашенная эпоксидная смола, $\lambda_{\text{макс}} = 490$ мкм.

При сравнении спектров поглощения в видимой области (рис. 2) 1-аминоантрахинона, глицидилового эфира 1-аминоантрахинона и структурноокрашенной эпоксидной смолы (содержание сомономер-красителя 0,5% мас.) наблюдается bathochromic сдвиг от 480 до 500 мкм и увеличение молярного коэффициента экстинкции.

Таблица 1. Изменение $\lambda_{\text{макс}}$ и ϵ в зависимости от молекулярной массы структурноокрашенной эпоксидной смолы и содержания красителя в смоле.

Концентрация ГЭАА, % масс.	ММ смолы	Молярный коэффициент экстинкции, $\epsilon \cdot 10^4$	$\lambda_{\text{макс}}$, мкм
0,10	400	0,16	480
	500	0,19	490
	600	0,25	495
	650	0,27	500
	700	0,28	500
0,25	400	0,39	480
	500	0,45	490
	600	0,63	485
	650	0,67	500
	700	0,69	500
0,50	400	0,63	480
	500	0,90	490
	600	1,25	495
	650	1,34	500
	700	1,38	500

Как видно из таблицы 1 для одной и той же концентрации ГЭАА наблюдается bathochromic сдвиг поглощения от 480 до 500 мкм при увеличении молекулярной массы смолы. При этом bathochromic сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ зависит только от молекулярной массы и не зависит от содержания ГЭАА. Подобный эффект, видимо, можно объяснить положительным (+I) индукционным эффектом алкильных групп, усиливающих электронодонорные свойства атома азота. Дальнейшее увеличение молекулярной массы смолы сопровождается постепенным затуханием индукционного эффекта, что находит отражение в стабильном положении $\lambda_{\text{макс}}$ при увеличении молекулярной массы свыше 600. Молярный коэффициент экстинкции (табл. 1) зависит не только от молекулярной массы смолы, но и от содержания красителя.

Определение светостойкости и светопогодоустойчивости структурноокрашенных эпоксидных смол выполняли по ГОСТ 11638-61, в климатической камере под лампой ПРК-4. Испытания показали, что структурноокрашенные эпоксидные смолы при содержании ГЭАА 0,1% мас. обладают светостойкостью 7 баллов и светопогодоустойчивостью 6–7 баллов.

Выводы

На основе синтезированного глицидилового эфира-1-аминоантрахинона (ГЭАА) получена совместной поликонденсацией дифенилопропана, эпихлоргидрина и ГЭАА структурноокрашенная эпоксидная смола. Установлено оптимальное количество (от 0,1 до 0,5% мас.) ГЭАА для обеспечения высокой интенсивности окрашивания. Показана высокая светостойкость и светопогодоустойчивость синтезированных структурноокрашенных эпоксидных смол.

Литература

1. Быков А.Н., Фролов С.С. Синтез и исследование цветных эпоксидных смол // Пластические массы. 1961. N 10. С. 20–22.
2. Способ получения эпоксидных смол: пат. №176418 СССР. №779958/23-5. заявл. 28.05.1962; опубл. 31.12.1965, Бюл. N 22.
3. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия. М.: ГХИ, 1959. 889 с.
4. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Изд. 4-е. М.: ГХИ, 1955. 840 с.
5. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов: учеб. пособие. Л.: Химия, 1980. 544 с.
6. Верховская З.Н. Дифенилопропан. М.: Химия, 1971. 196 с.
7. Промышленные хлорорганические продукты: справочник. [под ред. Л.А. Ошина]. М.: Химия, 1978. 656 с.