

стакан с 200 мл холодной воды, отделяют бензольный слой, промывают 100 мл 5% раствора углекислого натрия, затем водой. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 40,6 г (71,4%), т. кип. 200—205°/2 мм, т. пл. 73—74°. R_f 0,85 (Al_2O_3 , хлороформ, ацетон—5:1). Найдено %: С 71,47; Н 6,36; N 5,01. $C_{17}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 72,09; Н 6,01; N 4,94.

Аналогично получено соединение VIII. Выход 87,5%, т. кип. 188—190°/6 мм. R_f 0,8 (Al_2O_3 , хлороформ, ацетон—1:1). Найдено %: С 72,42; Н 6,52; N 5,51. $C_{18}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 72,72; Н 6,40; N 4,72.

β -Фенил- β -аминоэтанолы (IX—XII). а) К перемешиваемому раствору 5,7 г (0,15 моля) АГЛ в 150 мл сухого эфира прикапывают эфирный раствор 0,1 моля метилового эфира α -аминофенилуксусной кислоты. Смесь кипятят на водяной бане 24 ч, охлаждают и осторожно разлагают водой. Эфирный слой отделяют, осадок тщательно промывают эфиром. Сушат над безводным сернокислым натрием и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме.

б) К перемешиваемому раствору 11,4 г (0,3 моля) АГЛ в 300 мл сухого эфира постепенно прибавляют эфирный раствор 0,1 моля метилового эфира α -N-формил(ацетил)аминофенилуксусной кислоты. Дальнейшую обработку проводят по вышеописанному способу. Прибавлением эфирного раствора хлористого водорода к эфирному раствору IX—XII, синтезированных по способам А и Б, получены соответствующие гидрохлориды, смешанная проба которых не дает депрессии т. пл. Очистку гидрохлоридов проводят осаждением из спиртового раствора эфиром (табл 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Давтян, Г. Л. Папаян, С. Н. Асратян, Арм. хим. ж., 23, 251 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 728—730 (1984 г.).

УДК 54.541.64 : 678/68+547.58

ИЗУЧЕНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ АНГИДРИДАМИ ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Д. Н. ОГАНЕСЯН, С. С. НИКОГОСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН
и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 X 1983

Ранее [1] проведена полимеризация ангидридов винилбензойных кислот (АВБК) и показано, что при этом образуются неплавкие и нерастворимые термостойкие полимеры. Кроме того, *о*- и *м*-АВБК предложены в качестве эффективных отвердителей для эпоксидных композиций горячего отверждения [2]. В работе [3] изучено отверждение

эпоксидных смол ангидридами янтарной, малеиновой и фталевой кислот, и показано, что изменение диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) не зависит от химической структуры отвердителя.

В связи с этим представляло интерес изучение влияния изомерных АВБК на процесс отверждения эпоксидной смолы ЭД-20. Кинетику отверждения эпоксидиановой смолы изучали методом диэлектрической релаксации [4], результаты которой приведены на рис. 1 и 2. На рис. 1 приведена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) при 150° указанных систем от частоты (f) и времени воздействия. Из этого рисунка видно, что во всех случаях $\operatorname{tg} \delta$ изменяется симбатно и его максимумы в процессе отверждения проявляются при частоте 80 кГц , колеблясь в интервале от $2 \cdot 10^{-2}$ до $4 \cdot 10^{-2}$. Такая закономерность наблюдалась и при отверждении эпоксидиановой смолы тетрагидрофталевым ангидридом [5]. Необходимо отметить также, что при продолжении нагревания отверждаемой смолы еще в течение часа изменение значения $\operatorname{tg} \delta$ очень незначительно, что, по-видимому, связано с глубокой степенью отверждения (80—85%). Отсюда следует, что процесс отверждения ЭД-20 с помощью АВБК (18 масс. % от смолы, 150°) фактически завершается в течение 6,5—7 ч.

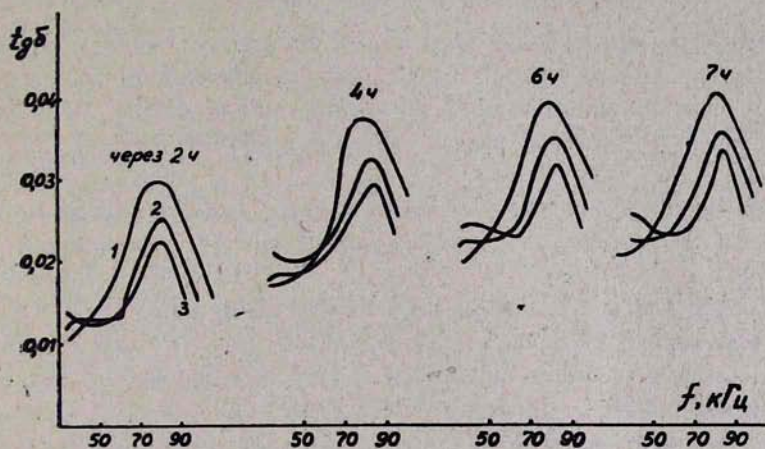


Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты и времени воздействия при 150° : 1 — *n*-АВБК, 2 — *m*-АВБК, 3 — *o*-АВБК.

Исходя из данных диэлектрической релаксации были построены кинетические кривые зависимости глубины отверждения от продолжительности реакции (рис. 2). Из этого рисунка следует, что изученные отвердители по активности отличаются между собой и образуют ряд: *n*-АВБК > *m*-АВБК > *o*-АВБК. Такая последовательность активностей изученных ангидридов объясняется, очевидно, тем, что нарушено сопряжение вследствие орто-эффекта в случае *o*-АВБК по сравнению с *n*-АВБК. Вместе с тем очевидно, что при высокой температуре протекает полимеризация указанных мономеров за счет терминальных двойных связей, которая происходит одновременно с раскрытием оксирановых циклов. В результате этого имеет место структурирование, способствующее увеличению термостойкости таких композиций [2].

Исходя из данных значений $\text{tg } \delta$ можно предположить, что полученные компаунды могут найти применение в практике, не уступая компаунду на основе промышленного отвердителя—изометилтетрагидрофталевого ангидрида, у которого $\text{tg } \delta$ при 150° составляет $5 \cdot 10^{-2}$ [6].

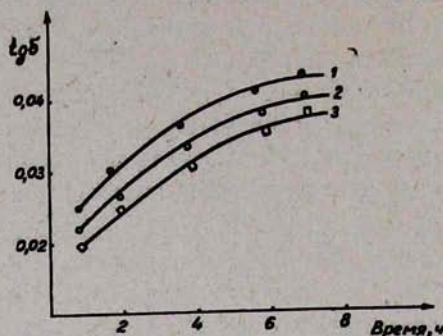


Рис. 2. Зависимость глубины отверждения композиций от продолжительности реакции при 150° : 1 — п-АВБК, 2 — м-АВБК, 3 — о-АВБК.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Эпоксидиановую смолу очищали переосаждением петролейным эфиром из раствора в диэтиловом эфире с последующим высушиванием в вакууме до постоянной массы. Молекулярная масса эпоксиолигомера равна 475 (эбулиометрически), $\eta_{\text{в}}^{20}$ 1,5775, d_4^{20} 1,1631.

Ангидриды изомерных винилбензойных кислот (АВБК) синтезировали взаимодействием соответствующих кислот с их хлорангидридами [2, 7].

Диэлектрические измерения проводили на приборе Р 5010 с цифровой индикацией и измерением добротности Е 4—4 при частоте 50—100 кГц с использованием жидкостной ячейки и ячейки с плоскопараллельным охранным кольцом по ГОСТ 6433 [4].

Глубину отверждения определяли по способу исчерпывающей экстракции отвержденных образцов в ацетоне [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Оганесян, В. Б. Гаваян, Т. Г. Карпетян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 35, 607 (1982).
2. Д. Н. Оганесян, Т. Г. Карпетян, Г. М. Погосян, Авт. свид. СССР № 9584 (1982). Бюлл. изобр. № 34 (1982).
3. Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая, ВМС, 12А, 1544 (1970).
4. О. Эме, Диэлектрические измерения, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 105.
5. М. Kolote, H. Loll, J. Electrochim., 65, 662 (1961).
6. Справочник по пластическим массам, Изд. «Химия», М., т. 2, 1975, стр. 226.
7. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, А. К. Дубнова, ЖОХ, 34, 1545 (1964).
8. Т. С. Баженова, В. И. Пахомова, А. А. Данова, В. П. Пшеницина, Н. И. Молоткова, Пластмассы, 5, 13 (1976).