

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիակամ հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 54.547 + 547.582 + 621 315.612.8

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ  
И ИЗУЧЕНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ  
БИС-ПРОИЗВОДНЫМИ 2- И 3-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Г. М. ПОГОСЯН, Д. Н. ОГАНЕСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН,  
М. А. ХАЧАТРЯН И С. С. НИКОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 16 XI 1995

Осуществлен синтез некоторых производных 2-винилбензойной кислоты и изучены особенности отверждения клеевых композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и синтезированных соединений методом внутренних напряжений и адгезионных прочностей. Для сравнения использованы в качестве отвердителей производные 3-винилбензойной кислоты (3-ВБК). Показано, что на процесс отверждения существенно влияет как режим отверждения, так и природа отвердителя.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 17.

Производные ненасыщенных кислот с двумя двойными связями в молекуле используются в качестве сшивающих агентов при получении полимеров и сополимеров трехмерной структуры с целью улучшения их физико-химических и механических свойств. Из ряда таких соединений наиболее подробно изучены метакриловые эфиры многоатомных спиртов, в частности, гликольдиметакрилат, метакриловые и акриловые эфиры одноатомных ненасыщенных спиртов, а также ангидриды кислот акрилового ряда [1]. В литературе описаны также производные ароматических ненасыщенных кислот, в частности, некоторые бис-эфиры и бис-амиды 3- и 4-винилбензойных

кислот (ВБК) [2-4]. Широко известны работы по изучению механизма и кинетики отверждения эпоксидиановых смол отвердителями различного типа [5-7]. Вместе с тем следует отметить, что особенности отверждения эпоксидных смол производными ВБК до настоящего времени практически не исследованы, если не считать работу по изучению отверждению эпоксидной смолы ангидридами ВБК методом диэлектрической релаксации [8]. Такие композиции представляют интерес в связи с возможностью использования их в качестве клеев для конструкционных материалов [9].

В связи со сказанным представлялось целесообразным осуществить синтез производных 2-ВБК (I-IV) и изучить особенности отверждения клеевых композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и указанных дивинильных соединений методом внутренних напряжений ( $\sigma$  в.н.). Для сравнения в качестве отвердителей были использованы синтезированные ранее [4] NN'-этилен-бис-амид 3-ВБК (V) и бис-эфир 2,2-ди(4-оксифенил)пропана и 3-ВБК (VI).

Бис-производные 2-ВБК синтезировали взаимодействием хлорангирида указанной кислоты с некоторыми диаминами и 2,2-ди(4-оксифенил)пропаном (диан) в растворе диэтилового эфира, в присутствии триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода, при комнатной температуре по методике [3]. Выходы, некоторые свойства, а также результаты элементного анализа синтезированных таким образом бис-амидов и бис-эфира 2-ВБК приведены в табл.1.

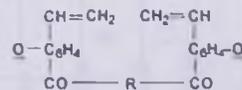
Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК спектров, а индивидуальность — методом ТСХ.

Изучение процесса отверждения проводили для клеевых композиций на основе смолы ЭД-20 и бис-производных 2- и 3-ВБК (I-VI) методом адгезионных прочностей и внутренних напряжений. Результаты представлены на рис.1 и в табл.2-3.

Из табл.2 видно, что в зависимости от природы и строения отвердителя глубина отверждения композиций достигается в различные временные интервалы, причем специальными опытами было показано, что значения внутренних напряжений коррелируют со значениями механической прочности во времени. Через 50-60 мин от начала отверждения глубина конверсии составляет в среднем 50-55%, а через 150 мин достигает 90-92%, обеспечивая при этом максимальное значение  $\sigma$  в.н.

Таблица 1

Выходы и некоторые свойства бис- производных 2-ВБК



	R	Выход, %	Т.пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			R <sub>f</sub>	ИКС, ν, см <sup>-1</sup>
				C	H	N	C	H	N		
I	HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH	91,8	182-183	74,79	6,25	8,74	74,82	6,12	8,57	0,62	CON = 1625; NH 3270; CH = 3050
II	HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH	91,3	126-127	76,56	7,49	7,44	76,81	7,27	7,60	0,54	CON = 1630; NH 3260; CH = 3060
III	HN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH	96,0	293-294	78,24	5,47	7,77	78,68	5,25	7,38	0,56	CON = 1660; NH 3280; CH = 3050
IV	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	92,5	89-90	81,14	5,77	—	80,75	5,82	—	0,52	COO 1740

Зависимость внутренних напряжений от времени отверждения (Тотв. 150°)

Внутреннее напр. $\sigma$ в.п., МПа	Время, мин				
	Отвердитель	60	90	120	150
I	7,1	8,1	8,4	8,4	8,3
II	5,6	6,8	7,0	7,2	6,8
III	7,8	9,3	10,2	10,4	10,4
IV	4,6	5,5	5,8	6,0	6,0
V	6,5	7,5	8,0	8,0	8,0
VI	3,9	5,0	5,4	5,6	5,5

Таблица 3

Зависимость адгезионных прочностей отвержденных композиций от температуры (Тотв. 150°, время отв. 2,5 ч)

Адгезионная прочн. $\sigma$ а.п., МПа	Температура, °C				
	Отвердитель	20	50	100	150
I	11,8	11,6	10,5	8,2	5,5
II	9,8	9,4	8,2	6,6	4,6
III	14,5	13,8	12,2	10,2	6,8
IV	8,8	8,2	7,4	5,4	3,0
V	11,0	10,5	9,2	7,3	4,5
VI	8,0	7,6	6,2	4,6	2,0

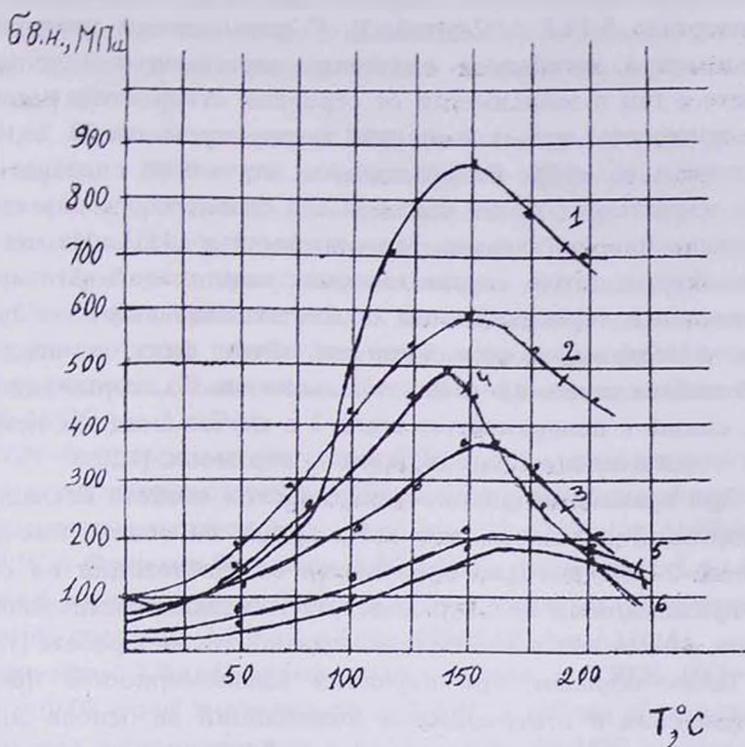


Рис. Зависимость внутреннего напряжения от температуры.  
 1 — III; 2 — I; 3 — V; 4 — II; 5 — IV; 6 — VI.

Зависимость изменения  $\sigma$  в.н. отвержденных систем от температуры представлена на рисунке, из которого видно, что кривые зависимости  $\sigma$  в.н. от температуры характеризуются наличием участков вынужденной эластичности и последующим падением напряжений при температурах выше температур стеклования. Аналогичный ход кривых наблюдали авторы [10] для систем на основе диглицидиловых эфиров гидрохинона, резорцина и др. Следует отметить, что в случае композиций на основе бис-эфиров участки вынужденной эластичности выражены слабее по сравнению с композициями на основе бис-амидов, что, по-видимому, связано с эластичной структурой бис-эфиров.

Исследуемые системы при 20°C обладают максимальными значениями адгезионной прочности ( $\sigma$  а.п.), которые находятся в интервале 8-14,5 МПа (табл.3). С повышением температуры наблюдается антибатное снижение адгезионных прочностей. Вместе с тем в зависимости от строения отвердителя адгезионная прочность при повышении температуры от 20 до 200°C снижается на ~60%. Следовательно, изученные системы обладают значительно более высокой, по сравнению с известными промышленными клеями, теплостойкостью [11]. Из таблицы также видно, что в случае амидных композиций адгезионные прочности и термостойкости соответственно выше по сравнению с эфирными композициями. Этот факт, по-видимому, объясняется появлением более выраженных донорно-акцепторных связей с поверхностью стали-3 в случае амидных композиций, что и влияет на адгезионную поверхность [12].

При сравнении физико-механических свойств исследуемых композиций оказалось, что композиции на основе бис-производных 2-ВБК выгодно отличаются от композиций на основе бис-производных 3-ВБК, т.е. имеет место влияние химической изомерии. Аналогичные явления наблюдались также в работе [13].

Таким образом, при изучении закономерностей процесса отверждения и отвержденных композиций на основе ЭД-20 и некоторых бис-производных 2- и 3-ВБК показано, что на процесс отверждения существенно влияет как режим отверждения, так и природа отвердителя.

## Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на микронагревательном приборе "Боэциус". ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в брикетах. ТСХ осуществлена на пластинках "Silufol UV-254", проявитель — пары йода, подвижная фаза для бис-эфира (IV) метанол-ацетон (20:10), а для бис-амидов (I-III) — бутанол-этанол-ацетон-уксусная кислота (10:7:2:1), соответственно.

**Исходные вещества.** Эпоксидиановую смолу очищали переосаждением петролейным эфиром из раствора в диэтиловом эфире с последующим высушиванием в вакууме (20 мм) при 45°C до постоянной массы. Молекулярная масса эпоксиолигомера равна 475 (эбулиометрически),  $n_D^{20}$  1,5775,  $d_4^{20}$  1,1631.

Хлорангидрид 2-ВБК получен по методике [14]. Этилен, *п*-фенилен- и гексаметилендиамины очищены перегонкой в токе азота на колонке высотой 25 см с набивкой из стеклянных спиралей [15]. 2,2-Бис-(*п*-оксифенил) пропан очищен перекристаллизацией по [16].

1. N,N' -Этилен-бис-амид 2-ВБК (I). К смеси 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 2-ВБК в 100 мл абсолютного эфира при перемешивании и температуре 20-25°C прибавляли раствор 0,9 г (0,015 моля) этилендиамина и 6 мл триэтиламина в 100 мл абсолютного эфира. При этом происходит обильное выпадение белого осадка. Смесь фильтровали, осадок помещали в стакан с водой (100 мл) и энергично перемешивали 5 мин. После фильтрации осадок промывали 30 мл воды. Получено 4,5 г соединения I с т.пл. 182-183°C (из ДМФА).

2. N,N'-Гексаметилен-бис-амид 2-ВБК (II). Аналогично I из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 2-ВБК и 1,74 г (0,015 моля) гексаметилендиамина получено 5,15 г II с т.пл. 126-127°C (из ДМФА).

3. N,N'-*п*-Фенилен-бис-амид 2-ВБК (III). Аналогично I из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 2-ВБК и 1,54 г (0,015 моля) *п*-фенилендиамина получено 5,32 г III с т.пл. 293-294°C (из ДМФА).

4. Бис-эфир 2,2-ди(4-оксифенил) пропана и 2-ВБК (IV). К смеси 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 2-ВБК в 100 мл абсолютного эфира при перемешивании и температуре 20-25°C прибавляли раствор 3 г (0,015 моля) 2,2-ди(4-оксифенил) пропана и 6 мл триэтиламина в 100 мл абсолютного эфира. Смесь фильтровали, осадок промывали эфиром. Эфирный раствор сначала промывали 5-7% соляной кислотой, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира получено 9,94 г соединения IV с т.пл. 89-90°C (из этанола).

Исходные клеевые композиции готовили совмещением смолы ЭД-20 и отмеченных отвердителей при массовом соотношении 92:8, соответственно, при 20°C. Глубину отверждения композиции определяли по способу исчерпывающей экстракции отвержденных образцов в ацетоне [17]. Внутренние напряжения отвержденных образцов композиций изучали консольным методом (регистрирующий прибор катетометр "КМ-8"), используя стандартные пластины (сталь 16x18НЮТ) [6]. Адгезионную прочность клеевых соединений пластин стали-3 при сдвиге определяли на разрывной машине Р-5 с термокамерой с регулированием температуры 0-250°C по ГОСТ 14759-69 (14760-69).

2-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԿԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ  
ԵՎ 2- ԵՎ 3-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԿԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐՈՎ  
ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽԵԺԻ ՊՆԴԵՑՍԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Դ. Ն. ՀՈՎՀԼՆՆԻՍՅԱՆ, Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,  
Մ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Ս. ՆԻԿՈԳՈՍՅԱՆ

Իրականացված է 2-վինիլբենզոյական թթվի (2-ՎԲԹ) մի քանի դիվինիլային ածանցյալների սինթեզը: Ուսումնասիրված են ЭД-20 էպոքսիդային խեժի և սինթեզված միացութայինների հիման վրա սոսնձային կոմպոզիցիաների պնդեցման առանձնահատկությունները ներքին լարումների և աղհեցրոն ամրութայինների որոշման եղանակով: Համեմատութային համար որպես պնդեցուցիչներ օգտագործված են 3-վինիլբենզոյական թթվի (3-ՎԲԹ) ածանցյալները: Ցույց է տրված, որ պնդեցման պրոցեսի վրա ազդում են ոչ միայն պնդեցման պայմանները, այլև պնդեցուցիչի բնույթը:

THE SYNTHESIS OF SOME DERIVATIVES OF 2-VINILBENZOIC ACIDS  
AND INVESTIGATION OF THE EPOXY RESINS HARDENING WITH  
BIS-DERIVATIVES OF 2- AND 3-VINILBENZOIC ACIDS

G. M. POGOSIAN, D. N. OGANESIAN, T. G. KARAPETIAN,  
M. H. KHACHATRIAN and S. S. NIKOGOSIAN

The synthesis of some derivatives of divinylbenzoic acids has been carried out. The hardening of the compositions on the basis of ЭД-20 epoxy resins and the divinyl derivatives has been studied. It has been shown that the hardening process depends on the hardening regimes and the hardener's nature.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марек О., Томка М. — Акриловые полимеры. М.-Л., Химия, 1966, с.90.
2. Зайцев Б.А., Штрайхман Г.А. — ЖТХ, 1969, т. 40, №7, с.1547.
3. Погосян Г.М., Жамкочян Г.А., Мацолян С.Г. — Арм. хим.ж., 1969, т.22, №4, с.330.
4. Оганесян Д.Н., Карапетян Т.Г., Погосян Г.М. — Арм. хим.ж., 1984, т.37, №7, с.458.
5. Богданова Л.М., Домашнева Г.С., Иржак В.И., Сапожников Е.М., Розенберг Б.А. — ВМС, 1976, А18, с.1100.
6. Санжаровский А.Т. — Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М., Наука, 1974, с.15.
7. Карякина М.И. — Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М., Химия, 1980, с.216.
8. Оганесян Д.Н., Никогосян С.С., Карапетян Т.Г., Погосян Г.М. — Арм. хим. ж., 1984, т.37, №11, с.728.
9. Карапетян Т.Г., Никогосян С.С., Оганесян Д.Н., Погосян Г.М. — Промышленность Армении, 1984, №2, с.40.

10. Карцовник В.И., Розенберг Б.А. — ВМС, 1979, т.А21, с.2354.
11. Кардашов Д.А. — Синтетические клеи. М., Химия, 1976, с.138.
12. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.Б. — Адгезия твердых тел. М., Наука, 1978, с.279.
13. Юрченко Н.А. — ВМС, 1977, т.А19, с.357.
14. Карапетян Т.Г. — Синтез и полимеризация 2- и 3- винилбензойных кислот и их производных. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук., Ереван, 197, с.18.
15. Серенсон У., Кемпбел Т. — Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с.81, 101, 107.
16. Мономеры для поликонденсации. М., Мир, 1976, с.632.
17. Баженова Т.С., Пахомова В.И., Данова А.А., Пшеницина В.П., Молоткова Н.И. — Пластмассы, 1976, т.5, с.13.