

Эпоксидная композиция на основе триэфиротрисульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты

Э. Т. Асланова

Получен триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты. Взаимодействием ранее синтезированного 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с алкиловыми эфирами сульфоимида той же кислоты. Состав и структура синтезированного соединения подтверждены данными элементного анализа и инфракрасной спектроскопии. Полученный продукт был использован в качестве отвердителя-пластификатора для промышленной эпоксидной смолы ЭД-20. Процесс отверждения композиции был изучен методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы "Паулик – Паулик – Эрдей". По полученным данным было выявлено, что синтезированный триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты хорошо совмещается с эпоксидной смолой ЭД-20, но отверждает ее в жестком температурном режиме. Показано, что при введении в состав эпоксидной композиции ускорителя УП 606/2, температура отверждения композиции снижается, а значения ее термических и физико-механических характеристик повышаются. Установлено, что триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты является эффективным отвердителем-пластификатором эпоксидной смолы ЭД-20.

Ключевые слова: 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимид, алкиловые эфиры, сахарин-6-карбоновая кислота, сульфоимид, эпоксидная композиция.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-6-58-63

Введение

Эпоксидные композиционные материалы нашли широкое применение в качестве заливочных составов в производстве наполненных пластиков, герметиков, защитных покрытий в различных отраслях народного хозяйства. Вместе с тем, с развитием техники, также возросли требования, предъявляемые к эпоксидным материалам: они должны быть устойчивы к различным температурам, влажности, агрессивным средам, обладая при этом высокими механическими характеристиками. Химическая модификация эпоксидных высокомолекулярных соединений способствует улучшению свойств эпоксидных материалов. Важную роль в целенаправленной модификации сетчатого полимера играет сшивающий агент (отвердитель) [1].

В реальных условиях материалы, полученные на основе эпоксидных соединений, подвергаются

циклическому воздействию климатических факторов. В отличие от других полимерных материалов, по стойкости к воздействию атмосферных условий, эпоксидные смолы отличаются большей стабильностью свойств и предпочтительнее для использования в изделиях, эксплуатируемых в атмосферных условиях. Вместе с тем, воздействие ультрафиолетового облучения может привести к повышению хрупкости, а также выгоранию, что приводит к ухудшению механических свойств и прочности материала. В полимерных материалах под воздействием климатических факторов могут появляться микротрещины, которые заполняются атмосферной влагой, что при отрицательных температурах приводит к замерзанию воды и за счет увеличения объема создается растягивающее напряжение в структуре. Для снижения структурных напряжений, а также увеличения морозостойкости полученного материала, целесообразно в смолу

добавлять вещества, увеличивающие его эластичность (пластифицирующие наполнители или отвердители) [2].

Известно, что эпоксидные смолы, в частности диановые, используют после введения отвердителей. Учитывая то, что большинство эпоксидных композиционных материалов в отвержденном виде обладают хрупкостью, ухудшающей физико-механические свойства полученного материала, часто, в композицию вводят соединения, обладающие пластифицирующим свойством, например, эфиры и соединения, содержащие в своем составе группы, способные отверждаться по эпоксигруппам смолы [3 – 5].

Цель настоящей работы — получение эпоксидной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и триэфиротрисульфоимида (ТЭТСИ) сахарин-6-карбоновой кислоты, содержащей пластифицирующую эфирную и обесчечивающую сшивку — имидные группы [6 – 8].

Методика эксперимента

Синтез триэфиротрисульфоимида на основе 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты

Смесь 20 г (0,04 моль) 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты, 1 г (0,004 моль) метилового эфира сахарин-6-карбоновой кислоты и 2 г PbO в 200 мл диметилформамид при перемешивании нагревали до 124 °С в течение 2 ч. Реакционную массу промывали дистиллированной водой. Полученный порошокобразный продукт кофейно-молочного цвета высушивали при комнатной температуре и довели до постоянной массы в вакууме. Температура плавления $T_{пл}$ составила 167 °С.

Аналогично были синтезированы вышеуказанные соединения на основе этил- и изопропилового эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты.

Физико-химические свойства (температуры кипения) глицерина и растворителей соответствовали литературным данным [9].

Инфракрасные спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре LUMOS (фирма BRUKER Германия) в диапазоне волновых частот 600 – 4000 см⁻¹, с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом ZnSe. Диаметр кристалла составлял 1 см, число сканов пробы — 24, длительность измерения — 30 с [10, 11].

Элементный анализ был проведен по методике [12], основанной на пиролитическом сжигании органического вещества в потоке кислорода с применением аппарата Прегля.

Процесс отверждения изучали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы “Паулик – Паулик – Эрдей” [13]. Навеска образца — 200 мг, чувствительность каналов ТГ — 200, ДТА — 250 мкВ, ДТГ — 1 мВ, скорость подъема температуры — 5 °С/мин в токе воздуха.

Изучение физико-механических свойств осуществляли на разрывной машине WPM, VEB Thuringerindustriewerk, Rauenstein R-40, ТУР-2092.

Использована промышленная эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с молекулярной массой 390 – 430 и содержанием эпоксидных групп 20 – 21 %.

Результаты и их обсуждение

Синтез триэфиротрисульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты проводили путем взаимодействия ранее синтезированного нами

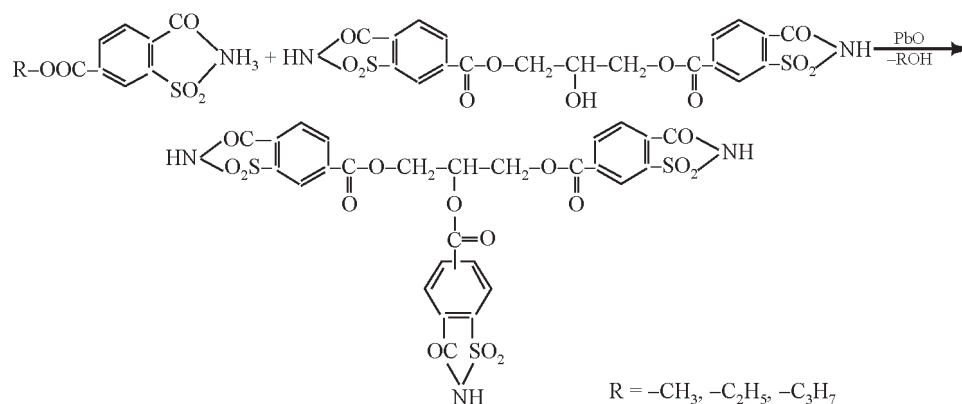


Рис. 1. Схема синтеза триэфиротрисульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты.

Fig. 1. Scheme for the synthesis of trietherotrisulfoimide saccharin-6-carboxylic acid.

2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимидасакхарин-6-карбоновой кислоты с эфирами сульфоимиды этой же кислоты [14].

Реакция протекала по схеме представленной на рис. 1.

Выход основного продукта составляет 85 %.

Было выяснено, что полученный продукт представляет собой порошок светло-кофейно-молочного цвета, растворимый только в апротонных растворителях, таких, как диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО) и т.д.

Состав и структура (табл. 1) полученного соединения были определены элементным анализом и ИК-спектроскопией.

На ИК-спектрах полученного соединения (рис. 2) появляются деформационные полосы поглощения C – H-связи групп CH_2 в области 1385, 1438, 1485 cm^{-1} ; валентные колебания C = O связи амидной группы — 1643 cm^{-1} ; валентные колебания C = O связи сложного эфира — 1719 cm^{-1} ; валентные колебания C – O-связи сложного эфира — 1108, 1129, 1147, 1168 cm^{-1} ; валентные колебания SO_2 -группы — 1252, 1277 cm^{-1} ; деформационные колебания N – H-связи — 1553 cm^{-1} и валентные колебания N – H-связи — 3268, 3352 cm^{-1} ; деформационные колебания C – H-связи замещенного бензольного кольца — 674, 694, 713, 757, 788, 829, 867, 1607 cm^{-1} .

Наличие в составе этого соединения эфирных и имидных групп дает нам возможность использовать его в качестве отвердителя-пластификатора эпоксидной смолы ЭД-20 [15].

Известно, что для получения качественного эпоксидного материала следует создать

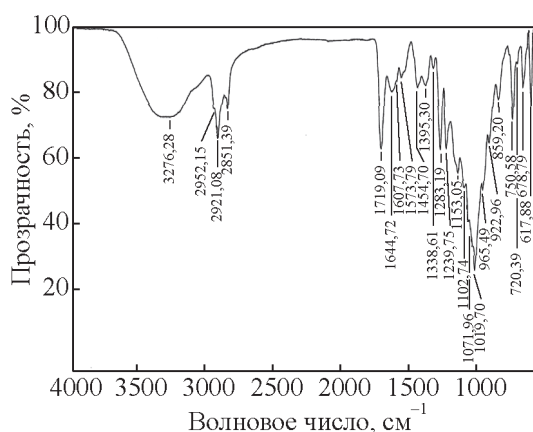


Рис. 2. ИК-спектр триэфиросульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты.

Fig. 2. IR-spectrum of triestersulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid.

Таблица 1

Физические константы триэфиротрисульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты

Table 1

Physical constants of triestertrisulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid	
Соединение	ЭД-20+ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты
Брутто формула	$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}_{15}\text{N}_3\text{S}$
Содержание элементов, найдено/вычислено, масс. %	44,95/45,06
	H 2,48/2,36
	N 5,81/5,84
	S 13,43/13,35
Молекулярная масса, М	719
Температура плавления, $T_{\text{пл}}$, °C	167
Выход основного продукта, %	85

композицию, характеризующуюся высокими физико-механическими, тепловыми и термическими показателями. Эти условия, прежде всего, достигаются правильным выбором количества отвердителя, ускорителя и режима отверждения эпоксидного компаунда.

Для получения высокопрочных эпоксидных композиций необходимо найти оптимальный режим отверждения (температура, количество отвердителя и ускорителя). Отверждение разработанных композиций изучали методом термического анализа на дериватографе системы “Паулик – Паулик – Эрдей”. Оптимальное количество отвердителя и ускорителя найдено методом термогравиметрии по кривым ТГ.

Было установлено, что процесс отверждения начинается при повышенном температурном режиме 160 °C и проходит через экзопик отверждения при 175 °C, а процесс полного отверждения завершается при 200 °C, но такой высокотемпературный режим не желателен, так как с ростом температуры отверждения, возрастает внутреннее напряжение композиции, что часто приводит к ухудшению ее физико-механических свойств. Снижение температуры отверждения достигается введением в состав эпоксидной композиции ускорителя УП 606/2 (2,4,6-триметиламинометил) фенол в количестве 1 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭД-20. В результате этого,

Таблица 2

Термические параметры отвержденной эпоксидной композиции

Table 2

Thermal parameters of cured epoxy composition

Композиция состава	Энергия активации термоокислительного распада, $E_{\text{акт. расл.}}$, кДж/моль	Период полураспада, $\tau_{1/2}$, мин	Температура полураспада, $T_{1/2}$, °C	Термогравиметрический индекс, ТГИ, °C
ЭД-20 + ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты	255,72	58,5	295	120
ЭД-20 + ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты + УП 606/2	259,6	60,7	310	127,55

отверждение смолы начинаясь при 45 °C достигает экзотика при 65 °C и завершается при более низкой температуре — 110 °C (рис. 3).

Опытным путем установлено, что оптимальное количество отвердителя ТЭТСИ составляет 20 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы. При таком соотношении термостойкость эпоксидной композиции и ее физико-механические показатели достигают своего наибольшего значения. Разработанный композиционный материал обладает термостойкостью, теплостойкостью, а также термогравиметрическим индексом (ТГИ), позволяющим судить о температуре, при которой он теряет свои эксплуатационные свойства в течение 20 тыс. часов.

Термостабильность композиции оценивали по энергии активации распада [16], а сравнительную

нагревостойкость по ТГИ [17], определенному по формуле:

$$\text{ТГИ} = (A + B)/2K,$$

где A — температура точки пересечения, в которой прямая проходящая через точки 20 %-й и 50 %-й потери массы, пересекаются с линией нулевых температур; B — температура точки 50 %-й потери массы; K — коэффициент установки, определенный из единичной термограммы материала, принятый за эталон.

Оптимальное количество ТЭТСИ, используемого в качестве пластификатора-отвердителя определяли эмпирическим путем и контролировали потерей массы по кривой термогравиметрии, а также энергией активации термоокислительного распада.

Сравнительные термические характеристики отвержденных эпоксидных компаундов приведены в табл. 2.

Также были изучены некоторые физико-механические свойства полученной эпоксидной композиции (табл. 3).

Таблица 3

Результаты физико-механических испытаний

Table 3

Results of physical-mechanical tests

Композиции состава	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, ϵ , %
ЭД-20 + ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты	53 – 57	3,8 – 4
ЭД-20 + ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты + УП606/2	55 – 60	4 – 4,3

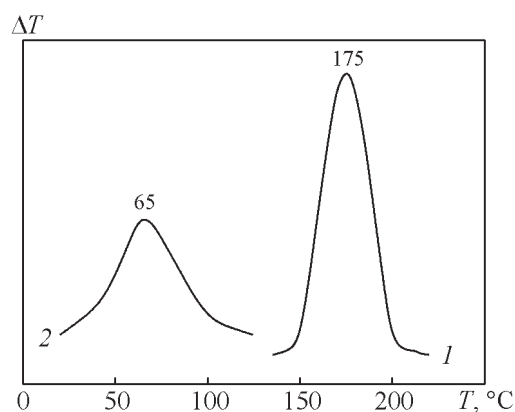


Рис. 3. Дифференциальные кривые отверждения композиций на основе ТЭТСИ: 1 — ЭД-20 100 : отвердитель 20; 2 — ЭД-20 100 : отвердитель 20 : ускоритель 1.

Fig. 3. Curing differential curves of compositions on the basis of TETS: 1 — ED-20 100 : hardener 20; 2 — ED-20 100 : hardener 20 : accelerator 1.

При сравнении термических и физико-механических параметров композиций ЭД-20+ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты и ЭД-20+ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты+УП606/2 (табл. 3) выявлено, что введение в состав композиции ускорителя повышает ее термические и физико-механические характеристики

Выводы

Установлено, что синтезированный ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты хорошо совмещается с эпоксидной смолой ЭД-20 и отверждает ее в жестком температурном режиме.

Показано, что при введении в состав эпоксидной композиции ускорителя УП 606/2 (2,4,6-триметиламинометил) фенол в количестве 1 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭД-20, температурная область отверждения композиции сдвигается в зону более низких температур.

Введение в состав композиции ускорителя повышает ее термические и физико-механические характеристики.

Синтезированный ТЭТСИ сахарин-6-карбоновой кислоты можно применять как высокоэффективный отвердитель эпоксидной смолы, а полученные эпоксидные композиционные материалы характеризуются высокими термическими и физико-механическими свойствами, и могут быть использованы при изготовлении покрытий электроизоляционных материалов, а также в электронике и электротехнике.

Литература

- Журавлева М.В., Крутько Э.Т., Жарская Т.А. Отверждение эпоксидиановых смол модифицированным отвердителем аминного типа. Химия, технология органических веществ и биотехнология, 2012, № 4, с. 50 – 55.
- Никольский Б.П. (ред.). Справочник химика. М.: Химия, 1966, 1072 с.
- Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982, 230 с.
- Petrie E.M. Epoxy Adhesive Formulations. McGRAW-HILL, 2006, 536 p.
- Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995, 370 с.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973, 416 с.
- Асланова Э.Т., Мамедов Б.А., Ищенко Н.Я., Алиев А.Д.. Отверждение N,N'-Диглицидилдиэфирсульфимидов олигодигидроксифениленом. Пластические массы, 2007, № 2, с. 27 – 29.
- Асланов Т.А., Мамедли У.М., Гулиев А.М., Ищенко Н.Я. Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 диэфиродисульфимидом 4-сульфоизофталеовой кислоты. Пластические массы, 2011, № 12, с. 41 – 42.
- Гордон А., Форд Р. Спутник Химика. М.: Мир, 1976, 546 с.
- Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979, 236 с.
- Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006, 438 с.
- Баландина В.А., Гурвич Д.Б., Клещева М.С., Безуглого В.Д. Анализ полимеризационных пластмасс. М.-Ташкент: Химия, 1965, 512 с.
- Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, 527 с.
- Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедова А.А., Мамедов Б.А. Синтез 2 гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимидов сахарин-5- и -6-карбоновых кислот. Азерб. Химический Журнал, 2018, № 4, с. 45 – 47.
- Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедов Б.А., Ищенко Н.Я., Искендерова Э.Г. 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты — отвердитель-пластификатор эпоксидных смол. Пластические массы, 2018, № 9 – 10, с. 10 – 12.
- Куренков В.Ф. Практикум по физике и химии полимеров. М.: Химия, 1990. 299 с.
- Циркин М.З., Кострицкий С.Н. Стеклопластики в электромашиностроении. Ленинград: Энергоатомиздат, 1986, 1711 с.

References

- Juravleva M.V., Krutko E.T., Jarskaya T.A. Otverzhdeniye epoksidianovykh smol modifitsirovannim otverditелем aminnogo tipa [Curing of epoxy resins modified by curing agent of amine type]. *Trudy BGTU. Khimiya, texnologiya organicheskikh veshchestv i biotexnologiya* — Proceedings of BSTU. Chemistry, technology organic substances and biotechnology, 2012, no. 4, pp. 50 – 55.
- Nikolsiy B.P. *Spravochnik khimika* [Handbook of chemist]. Moscow, Khimiya Publ., 1966, 1072 p.
- Chernin I.Z., Smekhov F.M., Jerdev Y.V. *Epoksidnye polimery i kompozitsii* [Epoxy polymers and compositions]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 230 p.
- Petrie E.M. Epoxy adhesive formulations. McGRAW-HILL, 2006, 536 p.
- Moshinskiy L. *Epoksidnye smoly i otverditeli* [Epoxy resins and hardeners]. Tel-Aviv, Arkadiyapress. Ltd., 1995, 370 p.
- Li Kh., Neville K. *Spravochnoye rukovodstvo po epoksidnym smolam* [Reference guide one epoxide resins]. Moscow, Energiya Publ., 1973, 416 p.
- Aslanova E.T., Mamedov B.A., Ishchenko N.Y., Aliyev A.D. Otverzhdeniye N,N'-diglitsidildiefir-sulfimidov oligodigidroksifenilenom [Curing of

- N,N'-diglycidylestersulfimides with oligodihydroxyphenylene]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2001, no. 2, pp. 27–29.
8. Aslanov T.A., Mamedli U.M., Guliyev A.M., Ishchenko N.Y. Otverzhdeniye epoksidnoy smoly ED-20 diefirodisulfimidom 4 –sulfoizoftalevoy kisloty [Curing of ED-20 epoxide resin with diestersulfimide of 4- sulfoizophtalic acid]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2011, no. 12, pp. 41–42.
 9. Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika* [Chemical carrier]. Moscow, Mir Publ., 1976, 546 p.
 10. Kazitsyna L.A., Kupletzkaya N.B. Primeneniye UF-, IR-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoy khimii [Application of UV-, IR-, and NMR-spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, MGU Publ., 1979, 236 p.
 11. Prech E., Bulman F., Affolter K. *Opredeleniye stroeniya organicheskikh soedineniy* [Determining the structure of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., 2006, 438 p.
 12. Balandina B.A., Gurvich D.B., Kleshcheva M.C. *Analiz polimerizatsionnykh plastmass* [Analysis of polymerization plastics]. Moscow, Khimiya Publ., 1965, 512 p.
 13. Uendlant U. *Termicheskiye metody analiza* [Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir Publ., 1978, 527 p.
 14. Aslanova E.T., Aslanov T.A., Mamedov B.A., Ishchenko N.Y., Sintez 2-gidroksipropil-1,3-bis-efirosulfoimidov saxarin-5-i-6-karbonovykh kislot [Synthesis of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-estersulfoimides of saccharin-5 and -6-carboxylic acids]. *Azerbajjanskiy khimicheskiy jurnal — Azerbaijan Chemical Journal*, 2018, no. 4. pp. 45–47.
 15. Aslanova E.T., Aslanov T.A., Mamedov B.A., Ishchenko N.Y., Iskehdanova E.G. 2-gidroksipropil-1,3-bis-efirosulfoimid saxarin-6-karbonovoy kisloty-otverditel-plastifikator epoksidnykh smol [2-hydroxypropyl-1,3-bis-estersulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid-hardener-plasticizer of epoxy acids]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2018, no. 9–10, pp. 10–12.
 16. Kurenkov B.F. *Praktikum po fizike i khimii polimerov* [Practical work on physics and chemistry of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 299 p.
 17. Tsirkin M.Z., Kostitskiy S.N. *Stekloplastiki v elektromashinostroyenii* [Fiber-glass plastics in electric machine industry]. Leningrad, Energoatomizdat Publ., 1986, 1711 p.

Статья поступила в редакцию — 8.07.2019 г.
после доработки — 25.09.2019 г.
принята к публикации — 26.09.2019 г.

Асланова Эльнара Тельман кызы — Институт полимерных материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (AZ5004, г. Сумгайит, Азербайджанская Республика, ул. С. Вургун 124), кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией, специализируется в области получения и исследования термостойких полимеров и полимерных композиционных материалов. E-mail: ipoma@science.az.

Epoxy composition on the basis of triestertrisulfoimide saccharin-6-carboxylic acid

E. T. Aslanova

By the interaction of the previously synthesized 2-hydroxypropyl-1,3-bis-estersulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid with alkyl esters of sulfimide of the same acid triestertrisulfoimide saccharin-6-carboxylic acid has been obtained. The composition and structure of the synthesized compound has been confirmed by data of elemental analysis and IR-spectroscopy. The obtained product has been as a curing agent - plasticizer for industrial epoxide resin ED-20. It has been established that the triestertrisulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid is the effective curing agent — plasticizer of epoxide resin ED-20. The curing processes of composition was studied by a method of differential thermal analysis on derivatograph of system "Paulik-Paulik-Erdey". It has been revealed according to the obtained data that the synthesized triestertrisulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid is combined well with epoxide resin ED-20 but it is cured at hard temperature regime. It has been shown that in the introduction of accelerator UP 606/2 into epoxy composition the curing temperature of composition is decreased, but its thermal, physical-mechanical values are increased.

Keywords: 2-hydroxypropyl-1,3-bis-estersulfoimide, alkyl esters, saccharin-6-carboxylic acid, sulfoimide, epoxy composition.

Aslanova Elnara Telman kızı — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Science (AZ5004, Sumgayit, St. S. Vurgun 124) PhD (Chem), assistant professor, head of laboratory, specialized in the field of obtaining and investigation of heat-resistant polymers and polymer composition materials. E-mail: ipoma@science.az.