

Термостойкая эпоксикомпозиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты

Heat-resistant epoxy composition based on ED-20 epoxy resin and 2-hydroxypropyl-1,3-bis-carboxymethylethersulfonamide of saccharin-6-carboxylic acid

Э.Т. АСЛАНОВА, А.А. ГАРАЕВА, С.Я. ГЕЙДАРОВА, В.О. АТАКИШИЕВА

E.T. ASLANOVA, A.A. GARAEVA, S.YA. GEIDAROVA, V.O. ATAKISHIYEVA

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Сумгайыт, Азербайджан

Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Sumgayit, Azerbaijan

ipoma@science.az

С целью создания новых термостойких эпоксикомпозиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 изучен метод синтеза 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты. Проведена реакция взаимодействия 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с монохлоруксусной кислотой. 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. Для сравнительной оценки термических показателей полученной эпоксикомпозиции также была изготовлена композиция состава ЭД-20 + ПЭПА. Оптимальное количество разработанного отвердителя–пластификатора выбрано методом термогравиметрии по потере веса. Установлено, что полученное соединение отверждает эпоксидную смолу ЭД-20 в жестком температурном режиме, но при использовании ускорителя отверждения УП 606/2 температура отверждения композиции понижается. Методами ДТА и ТГА были определены термические свойства, а также изучены некоторые физико-механические свойства разработанной эпоксикомпозиции. Показано, что полученные эпоксикомпозиции обладают высокими термическими и физико-механическими показателями, что приводит к выводу о том, что синтезируемое соединение может успешно применяться как высокоэффективный отвердитель–пластификатор эпоксидной смолы ЭД-20.

Ключевые слова: сахарин-6-карбоновая кислота, отвердитель–пластификатор, эпоксикомпозиция

To create new heat-resistant epoxy compositions based on ED-20 epoxy resin, a method for the synthesis of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-carboxymethylethersulfonamide of saccharin-6-carboxylic acid has been studied. The reaction of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-ethersulfonamide of saccharin-6-carboxylic acid with monochloroacetic acid was carried out. The composition and structure of the synthesized compound have been confirmed by data elemental analysis and IR-spectroscopy. The obtained product was used as a hardener-plasticizer for ED-20 industrial epoxy resin. For a comparative assessment of the thermal performance of the obtained epoxy composition, a composition of ED-20 + PEPA was also made. The optimal amount of the developed hardener-plasticizer was selected using thermogravimetry based on weight loss. It was found that the obtained compound hardens ED-20 epoxy resin under hard temperature conditions, but when using the UP 606/2 curing accelerator, the curing temperature of the composition decreases. Thermal properties were determined using DTA and TGA methods, and some physical and mechanical properties of the developed epoxy composition were also studied. It is shown that the obtained epoxy compositions have high thermal and physical-mechanical properties, which leads to the conclusion that the synthesized compound can be successfully used as a highly effective hardener-plasticizer for ED-20 epoxy resin.

Keywords: saccharin-6-carboxylic acid, curing agent-plasticizer, epoxy composition

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-24-26

Введение

Известно, что эпоксидные полимеры по целому ряду свойств выделяются среди прочих полимерных материалов, играя важную роль в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной и других отраслях промышленности. Широкое их применение в технике связано, во-первых, с высокой технологичностью эпоксидных смол, во-вторых, с уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик продуктов их отверждения. Высокая реакционная способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяют использовать разнообразные отвердители и проводить реакции отверждения в различных технологических условиях. Эпоксидные полимеры имеют высокие значения статической и ударной прочности, твердости и износостойкости. Они характеризуются значительной температуро- и теплостойкостью. Многие твердые поверхности образуют с эпоксидными полимерами прочные адгезионные связи, что определяет использование их в качестве клеев, лакокрасочных материалов, покрытий и связующих в композитах [1].

Из литературных источников известно, что большинство эпоксидных смол в отвержденном виде обладают хрупкостью, ухудшающей их физико-механические свойства, и поэтому при получении эпоксикомпозиций в них вводятся соединения, обладающие пластифицирующим свойством, например, эфиры и/или соединения, содержащие в своем составе группы, способные взаимодействовать с эпоксигруппами смолы [2–4].

Свойства полимерных материалов на основе эпоксидных смол в значительной степени определяются выбором отвердителей и условий отверждения. На практике в большинстве случаев используются диановые эпоксидные смолы, и путем подбора отвердителей обеспечивается требуемый комплекс технологических и физико-химических свойств применяемых эпоксидных композиций. Недостатком эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20 является их низкая термо- и теплостойкость [5].

В данной работе в качестве основного компонента при разработке термо- и теплостойких эпоксикомпозиций использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587–84, Россия, Дзержинск,

завод им. Я.М. Свердлова), поскольку она обладает низкой вязкостью, узким интервалом содержания эпоксидных групп, стабильностью физико-химических свойств. В качестве отвердителя-пластификатора использовали синтезированный нами 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты, содержащий пластифицирующую эфирную и обеспечивающую сшивку имидную группы [6–9].

Цель работы – создание термостойкой эпоксикомпозиции на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20 и 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты.

Материалы и методы исследования

В процессе отверждения использована промышленная эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с молекулярной массой 390–430 а.е.м и содержанием эпоксидных групп 20–22,5% (Россия).

ПЭПА – полиаминный отвердитель полиэтиленполиамин (ОАО «Уралхимпласт», Россия) – динамическая вязкость (η) при 25°C 90 мПа·с, аминное число (A) 205 мг К.

Процесс отверждения изучали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия). Навеска образца – 200 мг, чувствительность каналов ТГ – 200 μ В, ДТА – 250 μ В, ДТГ – 1 мВ, скорость подъема температуры – 5°C/мин в токе воздуха.

Физико-механические свойства образцов разработанных композиций и композиции ЭД-20 + ПЭПА изучали с использованием разрывной машины WPM VEB Thuringerindustriewerk, Rauenstein R-40, TUR-2092 (Германия) при скорости перемещения нижнего зажима 50 мм/мин. Все образцы для испытаний получали методом заливки.

Синтез 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты. В трехгорлой круглодонной колбе смесь, состоящую из 25,5 г (0,05 моль) 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты, 14 г (~0,1 моль) порошкообразного карбоната калия, 9,5 г (около 0,1 моль) монохлоруксусной кислоты и 50 г КЖ растворяли в 260 мл ДМАА и кипятили 8 часов. По окончании реакции полученную массу охлаждали до комнатной температуры, выпавшие кристаллы дважды промывали диметилацетамидом (ДМАА) и фильтровали через фильтр Шотта. Синтезированное вещество сушили при комнатной температуре, а затем в вакууме до постоянной массы.

Физико-химические свойства растворителей соответствовали литературным данным [10, 11].

Инфракрасные спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре LUMOS (фирма BRUKER Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см^{-1} с использованием приставки НІВСО с кристаллом селенида цинка (ZnSe). Диаметр кристалла 1 см. Число сканов пробы – 24, длительность измерения – 30 сек.

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

Результаты и их обсуждение

Известно, что в качестве отвердителя для эпоксидных смол широко используются алифатические аминные, амидные и имидные соединения. В связи с этим синтезирован 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфир-сульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты (2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК). Синтез проводили по схеме [13]:

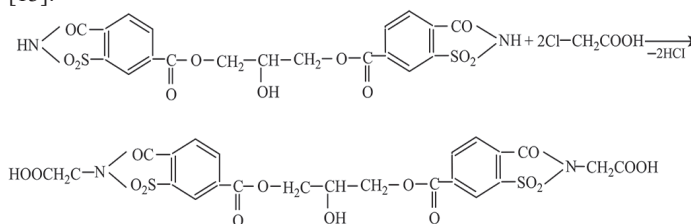


Таблица 1. Физические константы 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК.

Соединение	Брутто формула	Найдено / вычислено, %				ММ	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
		C	H	N	S			
2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_{15}\text{N}_2\text{S}$	57,95/58,79	2,14/2,87	1,61/2,24	9,81/10,22	594	190	78,6

Полученный продукт представляет собой порошок светло-коричневого цвета, растворимый только в апротонных растворителях, таких как N,N-диметилформамид (ДМФА), ДМАА, диметилсульфоксид (ДМСО) и др.

Выход целевого продукта составил 78,6%.

Состав и структура 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК определены элементным анализом и ИК-спектроскопией [14, 15].

В ИК-спектрах (рис. 1) указанного соединения присутствуют полосы поглощения в области 1355, 1413 и 1459 см^{-1} деформационных колебаний C–H связи группы CH_2 ; валентные колебания C=O-связи кислотных групп в области 1721 см^{-1} ; валентные колебания COOH-групп в области 2851 и 2917 см^{-1} ; валентные колебания амидной C=O-связи в области 1679 см^{-1} ; валентные колебания в области 1243 и 1298 см^{-1} C–N-связи; валентные колебания C–O- и O–H- связей спирта в области 1043 см^{-1} и 3217 см^{-1} ; валентные колебания SO_2 -связи в области 1150 и 1185 см^{-1} ; деформационные колебания C–H- связи (739, 861 и 890 см^{-1}) замещенного бензольного кольца.

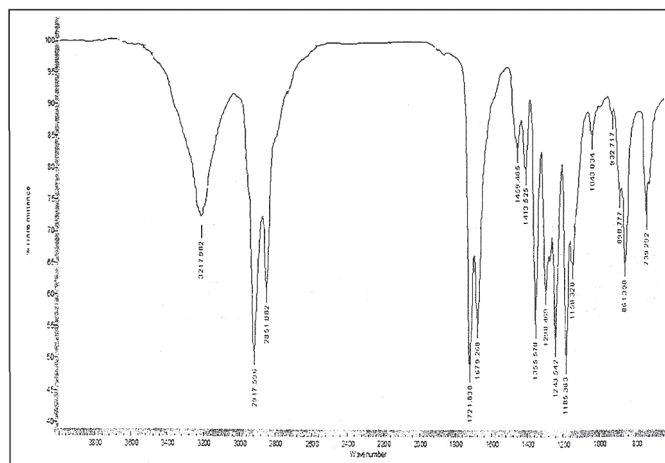


Рис. 1. ИК-спектр 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК.

Полученное соединение было применено в качестве отвердителя-пластификатора для промышленной эпоксидной смолы ЭД-20.

Известно, что для получения качественного эпоксидного материала следует создать композицию, характеризующуюся высокими показателями, что достигается правильным выбором количества отвердителя, ускорителя и режима отверждения эпоксидного компаунда.

Оптимальное количество отвердителя выбирали методом термобарометрии по потере массы [16, 17].

Было выяснено, что при повышении температуры от 175°C до 200°C отвердитель 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК хорошо смешивается с ЭД-20 без образования осадка, а сам процесс отверждения завершается при температуре 220°C. Но такой высокотемпературный режим нежелателен, т.к. с ростом температуры отверждения возрастают внутренние напряжения, что часто приводит к ухудшению физико-механических свойств композиции. В связи с этим для снижения температуры отверждения был использован ускоритель УП 606/2 (2,4,6-трис(диметиламино)метил фенол) в количестве 1 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы. В результате этого процесс отверждения сместился в зону более низких температур, т.е. начало процесса было зафиксировано при температуре 50°C, при этом экзо-пик отверждения сдвинулся к области 85°C, а процесс полного отверждения наблюдался при 120°C. Опытным путем установлено, что оптимальное количество отвердителя 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК составляет 20 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы. При таком соотношении термостойкость эпоксидной композиции и ее физико-механические показатели достигают своего наибольшего значения, а степень отверждения композиции достигает 91% (рис. 2).

Поскольку эпоксидные композиции отличаются низкой устойчивостью к росту трещин, при отверждении необходим про-

Таблица 2. Термические параметры отвержденных эпоксикомпозиций.

Состав композиции	$E_{\text{акт.разл.}}$, кДж/моль	Период полураспада $\tau_{1/2}$, мин.	Температура полураспада $T_{1/2}$, °C	ТГИ, °C
ЭД-20+ 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК	257,3	58,0	285	128
ЭД-20+ 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК + УП 606/2	249,65	62,8	302	134,3
ЭД-20+ ПЭПА	106,20	56,05	140	144

жесточный режим, который был выбран по кривым отверждения (рис. 2). Термические свойства полученных эпоксикомпозиций были определены методами ДТА и ТГА. Для сравнительной оценки термических показателей композиций также была изготовлена композиция состава 100 масс.ч. ЭД-20 + 10 масс.ч. ПЭПА.

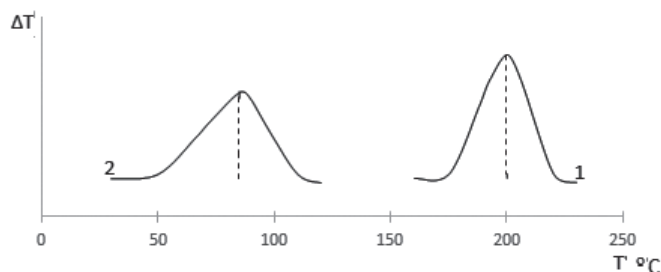


Рис. 2. Дифференциальные кривые отверждения композиций на основе 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК. 1 – 100 масс.ч. ЭД-20 + 20 масс.ч. отвердителя; 2 – 100 масс.ч. ЭД-20 + 20 масс.ч. отвердителя + 1 масс.ч. ускорителя.

Также были определены предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве образцов эпоксикомпозиций по ГОСТ 11262–2017. Данные, полученные по результатам физико-механических испытаний, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты физико-механических испытаний.

Состав композиции	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, ϵ , %
ЭД-20+ 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК	48–53	4,3–4,6
ЭД-20+ 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК + УП 606/2	52–56	4,8–5,4
ЭД-20+ ПЭПА	55	2,5

Заключение

Синтезирован гидроксипропил 1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфонид сахарин-6-карбоновой кислоты (2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК). Полученное соединение использовано в качестве отвердителя–пластификатора для промышленной эпоксидной смолы ЭД-20.

Установлено, что 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК отверждает эпоксидную смолу ЭД-20 в жестком температурном режиме. Показано, что при использовании ускорителя отверждения УП 606/2 температура отверждения композиции понижается. Для сравнительной оценки термических показателей полученной композиции была изготовлена композиция состава 100 масс.ч. ЭД-20 + 10 масс.ч. ПЭПА. Выяснено, что композиционный материал на основе 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК и эпоксидной смолы ЭД-20 характеризуется достаточно высокими термическими, теплофизическими и физико-механическими показателями.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что синтезированный 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК может успешно применяться как высокоэффективный отвердитель–пластификатор эпоксидной смолы ЭД-20.

Литература

- Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокмпозиты. Черно-голова: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН. 2021. 319 с. ISBN 978-5-91845-079-6.

- Сопотов Р.И., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. и др. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы. 2015. №11–12. С. 7–9. EDN: WJLCFF.
- Vahideh Akbari, Maryam Jouyandeh, Seyed Mohammad Reza Paran, Mohammad Reza Ganjali and others. Effect of Surface Treatment of Halloysite Nanotubes (HNTs) on the Kinetics of Epoxy Resin Cure with Amines // Polymers. 2020. 12 (4). P. 930–949. DOI: 10.3390/polym12040930.
- Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб: Профессия. 2020. 576 с. ISBN: 978-5-91884-113-6.
- Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // Композитный мир. 2006. №4. С. 20–24. <https://naukaru.ru/ru/nauka/article/17814/view>.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. М.: Энергия. 1973. 416 с.
- Клебанов М.С. Эпоксидные смолы для полимерных материалов с повышенной теплостойкостью // Пластические массы. 2020. №3–4. С. 60–63. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-60-63.
- Асланова Э.Т. Эпоксикомпозиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олиготриглицерида сахарин-6-карбоновой кислоты // Пластические массы. 2024. №5. С. 21–23. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-21-23.
- Асланова Э.Т., Рашидова М.Н., Гейдарова С.Я., Атакишиева В.О., Искендерова Э.Г. Триглицерид-1,2,3-тригидроксипропил-сахарин-6-карбоновой кислоты – отвердитель эпоксидной смолы ЭД-20 // Полимерные материалы и технологии. 2024. Т.10, №2. С. 34–39. DOI: 10.32864/polymmattech-2024-10-2-34-39.
- Войтов И.В., Волков А.И., Турабджанов С.М. Большой физико-химический справочник: в 4 т. Т. 1–4. Минск: БГТУ. 2022. 2034 с. ISBN 9789858970277.
- Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ: Справочник по химии. Хабаровск. 2013. 1016 с. ISBN 978-5-905463-10-5.
- Баландина В.А., Гурвич Д.Б., Клещева М.С. Анализ полимеризационных пластмасс. М.–Ташкент: Химия. 1965. 512 с. <https://f.eruditor.link/file/3007689/>.
- Aslanova E.T., Rashidova M.N., Garayeva A.A., Heydarova S.Y., Atakishiyeva V.O. Synthesis of some derivatives of 2-hydroxypropyl-1,3- bis-ester-sulphoimide of saccharin-6-carboxylic acid // Az. Chem. Journal. 2022. N4. P. 78–82. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-4-78-82>.
- Рыжова Г.Л., Прялкин Б.С. Спектральные методы исследования органических соединений. Томск: Томский государственный университет. 2014. 32 с. <https://e.lanbook.com/book/76733>.
- Заур Е.А. Элементный анализ органических соединений. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет. 2017. 128 с. ISBN 978-5-9948-2718-5.
- Ключникова Н.В., Дробницкая Н.В. Химия и физика полимеров: лабораторный практикум. Белгород: Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова. 2017. 175 с. <https://elb.belstu.by/handle/123456789/41997>.
- Агеева Е.В. Лабораторный практикум по физике и химии полимеров: методические указания по выполнению лабораторных работ по физике и химии полимеров. Курск: Юго-Западный государственный университет. 2013. 20 с. ISBN 978-5-905556-58-6.