

Эпоксикомпозиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олиготриглицерида сахарин-6-карбоновой кислоты

Epoxy composition based on ED-20 epoxy resin and oligotriglyceride of saccharin-6-carboxylic acid

Э.Т. АСЛАНОВА

E.T. ASLANOVA

Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit
ipoma@science.az

Переэтерификацией алкиловых эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с избытком 1,2,3-пропантриола синтезирован олиготриглицерид сахарин-6-карбоновой кислоты. На основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олиготриглицерида сахарин-6-карбоновой кислоты получена эпоксидная композиция, обладающая улучшенными термическими, теплофизическими и физико-механическими показателями. Отверждение разработанной композиции изучалось методами ДТА и ТГА.

Ключевые слова: отвердитель, эпоксидная композиция, олиготриглицерид

The oligotriglyceride of saccharin-6-carboxylic acid has been synthesized by transesterification of alkyl esters of saccharin-6-carboxylic acid sulfonimide with an excess of 1,2,3-propanetriol. An epoxy composition with improved thermal, thermophysical and physical-mechanical properties was obtained on the basis of ED-20 epoxy resin and saccharin-6-carboxylic acid oligotriglyceride. The curing of the developed composition was studied by DTA and TGA methods.

Keywords: hardener, epoxy composition, oligotriglyceride

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-21-23

Введение

Одной из основных задач при создании эпоксидных композиционных материалов является выбор отвердителей. Высокая химическая активность эпоксидных групп позволяет использовать в качестве отвердителей очень много классов органических и неорганических соединений. Химическая природа и строение отвердителей во многом определяют структуру сетки и оказывают влияние не только на технологические свойства исходных композиций, но и на эксплуатационные характеристики полимеров. Использование различных отвердителей эпоксидных олигомеров позволяет создавать композиции с широким диапазоном свойств.

Известно, что композиционные материалы на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Они используются в качестве защитных коррозионностойких, атмосферостойких, герметизирующих, клеевых составов и связующих для композиционных материалов [1–3]. Эпоксидные смолы используют в технических целях в том случае, если их можно легко отвердить, т.е. из плавкого и растворимого состояния перевести в неплавкое и нерастворимое. В качестве отвердителей эпоксидиановых смол широко применяют различные аминоксодержащие соединения и ангидриды ароматических тетракарбоновых кислот [4–7], такие как пиромеллитовый и тримеллитовый ангидриды.

Учитывая то, что большинство эпоксидных композиционных материалов в отвержденном виде обладают хрупкостью, ухудшающей физико-механические свойства полученного материала, часто в композицию вводятся соединения, обладающие пластифицирующим свойством, например, эфиры и соединения, содержащие в своем составе группы, способные отверждаться по эпоксигруппам смолы [8–12].

В связи с этим целью настоящей работы является получение эпоксидной композиции на основе смолы ЭД-20 и олиготриглицерида (ОТГ) сахарин-6-карбоновой кислоты, содержащей пластифицирующую эфирную и обеспечивающую сшивку – имидную группы [13–14].

Экспериментальная часть

Материалы

В работе использованы:

- 1,2,3-пропантриол (хч) ПК-94 ГОСТ 6824-96 (Россия);
- PbO – марка Г-1, ГОСТ 5539-73 (Россия);
- диметилформамид (хч) ГОСТ 20289-74 (Россия);
- промышленная эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с молекулярной массой 390–430 и содержанием эпоксидных групп 20–21% (Россия).

Синтез олиготриглицеридов

путем переэтерификации алифатических эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты глицерином

Смесь 40 г (0,016 моль) метилового эфира сахарин-6-карбоновой кислоты, 7,5 г (0,034 моль) PbO в избытке 1,2,3-пропантриола, взятого в количестве 49,6 г (0,54 моль), при перемешивании нагревали до 130–135°C в течение трех часов. Реакционную массу выделяли в виде осадка путем осаждения дистиллированной водой. Далее продукт высушивали при комнатной температуре и доводили до постоянной массы в вакууме.

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

Полученный продукт представляет собой вязкое вещество коричневого цвета, растворимое только в апротонных растворителях, таких как диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО) и т.д. при небольшом нагревании.

Физико-химические свойства пропантриола и растворителей соответствовали литературным данным [15].

Методы исследования

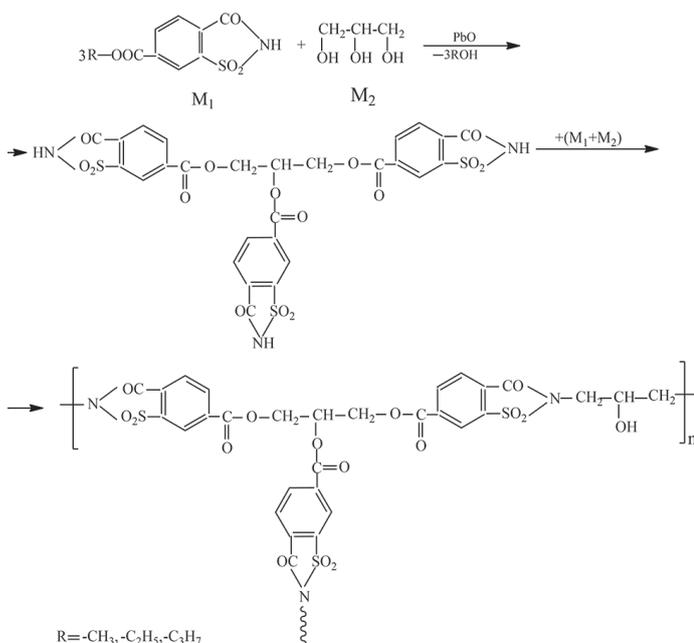
Инфракрасные спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре LUMOS (фирма Bruker, Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см⁻¹, с использованием приставки НПВО с кристаллом ZnSe. Диаметр кристалла – 1 см. Число сканов пробы – 24, длительность измерения – 30 сек [16].

Термическую стабильность полученных соединений изучали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей» [17]. Навеска образца 200 мг, чувствительность каналов: ТГ – 200, ДТА – 250 μV , ДТГ – 1 mV, скорость подъема температуры 5°C/мин в токе воздуха.

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

Результаты и их обсуждение

Синтез олиготриглицерида (ОТГ) сахарин-6-карбоновой кислоты производился путем переэтерификации алкиловых эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с избытком 1,2,3-пропантриола по следующей схеме [18]:



В ИК-спектрах полученного соединения наблюдались следующие полосы поглощения: деформационные (720, 1454, 2921 cm^{-1}) и валентные колебания C–H-связи групп CH₂; валентные (1644 cm^{-1}) колебания C=O связи амида; валентные (1719 cm^{-1}) колебания C=O связи сложного эфира; валентные (1153 cm^{-1}) колебания C–O связи сложного эфира; валентные (1239, 1283 cm^{-1}) колебания SO₂- группы; валентные (1019 cm^{-1}) колебания S=O связи; деформационные (1573 cm^{-1}) колебания N–H связи и деформационные (617, 678, 750, 859, 1607 cm^{-1}) колебания C–H связи замещенного бензольного кольца. Широкая интенсивная полоса поглощения в интервале 3200–3550 cm^{-1} с максимумом 3276 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ассоциированных гидроксильных групп. В области 2851 cm^{-1} наблюдается слабый сигнал метиновой группы.

Наличие в составе этого соединения эфирных и имидных групп дает нам возможность использовать его в качестве отвердителя-пластификатора эпоксидной смолы ЭД-20 [19, 20].

Учитывая то, что синтезированный олигомер плохо смешивался с ЭД-20, его сначала растворяли в диметилформамиде – ДМФА, затем, перегнав избыток растворителя под вакуумом, полученный жидкий олигомер использовали в качестве отвердителя. Было выяснено, что предварительно растворенный олигомер хорошо смешивается с эпоксидной смолой при комнатной температуре. Перед изучением процессов отверждения эпоксидкомпозиции сначала держали в течение 24 часов при комнатной температуре.

Процесс отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 олиготриглицеридом сахарин-6-карбоновой кислоты изучали методом дифференциально-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 175°C и проходит через экзо-пик отверждения при 230°C, а процесс полного отверждения завершается при 260°C, но такой высокотемпературный режим нежелателен, т.к. с ростом температуры отверждения возрастает

внутреннее напряжение, что часто приводит к ухудшению физико-механических свойств композиции. Снижение температуры отверждения достигается введением в состав эпоксидной композиции ускорителя УП 606/2 (2,4,6-тридиметиламинометил) фенол в количестве 1 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭД-20. В результате этого отверждение смолы, начинаясь при 50°C, достигает экзо-пика при 85°C и завершается при более низкой температуре – 130°C (рис. 1).

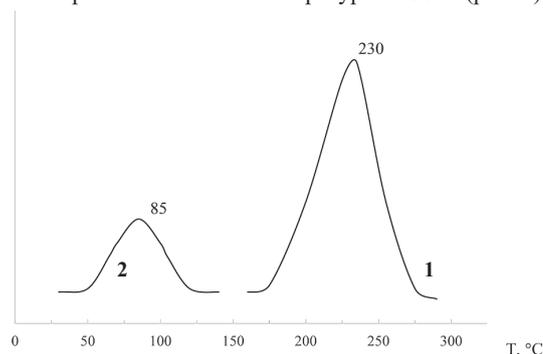


Рис. 1. Дифференциальные кривые отверждения композиции на основе ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты. 1 – ЭД-20 – 100; отвердитель – 25; 2 – ЭД-20 – 100; отвердитель – 25; ускоритель – 1.

Опытным путем установлено, что оптимальное количество отвердителя составляет 25 вес.ч. на 100 вес.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 [21], а сравнительную нагревостойкость – по термогравиметрическому индексу [22], определенному по формуле:

$$ТГИ = \frac{A+B}{2K}$$

где А – температура точки пересечения, в которой прямая, проходящая через точки 20 и 50% потери массы, пересекается с линией нулевых температур; В – температура точки 50% потери массы; К – коэффициент установки, определенный из единичной термограммы материала, принятого за эталон.

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

Оптимальный температурный и временной режим отверждения найдены по методике [23], согласно которой степень отверждения α определяется по разнице между тепловым эффектом реакции отверждения неотвержденного образца (Q_0) и тепловым эффектом частично отвержденного образца (Q).

Степень отверждения рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{Q_0 - Q}{Q} \cdot 100, \text{ где:}$$

α – степень отверждения; Q_0 – выделенное тепло при полном отверждении; Q – выделенное тепло при частичном отверждении.

Таким образом, можно определить степень отверждения (α) композиции в течении заданного времени (t) при $T = \text{const}$.

Было определено, что степень отверждения полученной композиции состава ЭД-20 + ОТГ при оптимальном режиме отверждения достигает 88%, а композиции состава ЭД-20 + ОТГ + УП 606/2 – 93%. $E_{\text{акт}}$ термоокислительной деструкции рассчитывалась методом двойного логарифмирования [24].

Сравнительные термические характеристики отвержденных эпоксидных композиций приведены в табл. 1.

Также были изучены некоторые физико-механические свойства полученной эпоксидной композиции. Данные, полученные в результатам физико-механических испытаний, представлены в табл. 2.

По результатам наших исследований можно сделать вывод о том, что синтезированный ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты

может успешно применяться в качестве отвердителя-пластификатора эпоксидной смолы ЭД-20.

Таблица 1. Термические параметры отвержденных эпоксидных композиций.

Композиция состава	$E_{\text{акт.разл.}}$, кДж/моль	Период полуразпада $\tau_{1/2}$, мин.	Температура полуразпада $T_{1/2}$, °C	ТГИ, °C
ЭД-20 + ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты	260,27	60,5	325	125
ЭД-20 + ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты + УП 606/2	267,9	61,2	340	129,97

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний.

Композиция состава	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %, %
ЭД-20+ ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты	58–65	4–4,3
ЭД-20+ ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты+УП606/2	62–67	4,5–4,9

Выводы

Перезтерефикацией алкиловых эфиров сульфонида сахарин-6-карбоновой кислоты с избытком 1,2,3-пропантриола синтезирован олиготриглицерид сахарин-6-карбоновой кислоты.

Установлено, что синтезированный ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты хорошо совмещается с эпоксидной смолой ЭД-20 при комнатной температуре только после его растворения в диметилформамиде и отверждает ее в жестком температурном режиме.

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

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

Синтезированный ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты может успешно применяться как высокоэффективный отвердитель – пластификатор эпоксидной смолы, а полученная эпоксикомпозиция характеризуется высокими термическими, теплофизическими и физико-механическими свойствами и может быть использована при изготовлении покрытий электроизоляционных материалов, а также в электронике и электротехнике.

Литература

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 964 с.
2. Клебанов М.С. Эпоксидные смолы и материалы на их основе / Пластические массы. 2003. №11. С. 26–27.
3. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Панова Л.Г. Модифицированные эпоксидные смолы / Пластические массы. 2003. №2. С. 39–40.
4. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е., Казеннов И.В., Меньшиков В.В., Сорокин В.П. Эпоксидные покрытия, отвержденные аддуктами ДАП-11 и ДАП-12 / Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. №6. С. 3–4.

5. Асланов Т.А., Ищенко Н.Я. Отверждение ЭД-20 диангидридом и эфирами ангидрида 2-сульфотерефталевой кислоты / Пластические массы. 2004. №2. С. 21–22.
6. Суменкова О.Д., Осипчик В.С., Лебедева Е.Д., Шлокин Ю.П., Дорофеева И.С. Композиционные материалы на основе эпоксидианового олигомера / Пластические массы. 2003. №1. С. 23–25.
7. Колодяжный А.А. Свойства и структура покрытий на основе эпоксидно-ангидридных композиций / Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. №6. С. 5–8.
8. Чернин И.З., Сметов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982, 230 с.
9. Edward M. Petrie. Epoxy Adhesive Formulations. McGRAW-HILL, 2006, 536 p.
10. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 370 с.
11. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер.с англ., М.: Энергия, 1973, 416 с.
12. Hlaing Zaw Oo, N. Kostromina, V. Osipchik, T. Kravchenko, K. Yakovleva. Investigation of the Properties of Epoxy Modified Binders Based on Epoxy Oligomer with Improved Deformation and Strength Properties / World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering Vol:13, No:11, 2019, p. 544–547.
13. Асланова Э.Т., Мамедов Б.А., Ищенко Н.Я., Алиев А.Д. Отверждение N,N'-Диглицидилдиэфирсульфимидов олигоди-гидроксифениленом / Пластические массы, 2007, №2, С. 27–29.
14. 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.
15. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник, 2005, Минск: Современная школа, 2005, 608 с.
16. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006, 438 с.
17. Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, 527с.
18. Aslanova E.T., Mamedov B.A., Bektashi N.R., Mamedova A.A., Nurullayeva D.R. Synthesis of oligotriglycerides of saccharin-6-carboxylic acid / Processes of petrochemistry and oil-refining. 2021, Vol.22, No.3, pp. 409–415.
19. Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедов Б.А., Ищенко Н.Я., Искендерова Э.Г. 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфимид сахарин-6-карбоновой кислоты – отвердитель-пластификатор эпоксидных смол / Пластические массы, 2018, №9–10, с. 10–12. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-9-10-10-12>.
20. Асланова Э.Т. Эпоксидная композиция на основе триэфиротрисульфонида сахарин-6-карбоновой кислоты / Перспективные материалы, 2020, №7, С. 58–63. DOI: 10.30791/1028978X-2020-6-58-63.
21. Куренков В.Ф. Практикум по физике и химии полимеров. М.: Химия, 1990. 299 с.
22. Циркин М.З., Кострицкий С.Н. Стеклопластики в электромашиностроении. Ленинград: Энергоатомиздат, 1986, 1711 с.
23. Nachrob G. Untersuchung des Aushartungs grades von Duromeren mit Hilfe der Differential- Thermoanalyse / Kunststoffe. 1970, №4.60, P. 261.
24. Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Ефремова С.А. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии (методические указания). Волгоград: ВолгГТУ, 2010. 16 с.