

УДК 547.54; 583

ЭПОКСИИМИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ N,N'-ДИГЛИЦИДИЛ-1,3-БИС-ЭФИРО СУЛЬФОИМИДА 2-ГИДРОКСИПРОПИЛ САХАРИН-6-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э.Т. АСЛАНОВА⁺, Т.А. АСЛАНОВ, Б.А. МАМЕДОВ

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, ул. С Вургуна, 124, AZ 5004, г. Сумгаит, Азербайджан

С целью синтеза новых термостойких эпоксисоединений реакцией алкиловых эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с глицерином получен 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты. Взаимодействием дикалиевой соли 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с эпихлоргидрином синтезирован N,N'-диглицидил-1,3-бис-эфирсульфоимид 2-гидроксипропил сахарин-6-карбоновой кислоты, на основе которого изготовлены термостабильные эпоксиимидные композиции. Состав и структура полученных соединений контролировали элементным анализом и методом ИК-спектроскопии. Сравнительная оценка термостойкости показала, что композиционные материалы на основе эпоксиимидной смолы характеризуются улучшенными термическими показателями по сравнению с материалами на основе эпоксидановой смолы ЭД-20.

Ключевые слова: 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты, синтез, ИК-спектроскопия, эпоксидные полимеры, термическая стойкость, эпоксиимидная композиция.

Введение

Известно, что полиимиды по термической стабильности превосходят все известные органические полимеры, они обладают термостабильностью до 400 °С и выдерживают кратковременное нагревание до 600 °С. Уникальное сочетание термических, механических, электрических и фрикционных свойств делает полиимиды особенно востребованными для ряда отраслей — космической и ядерной техники.

Однако, наряду с комплексом ценных свойств, полиимиды имеют существенный недостаток — они не растворяются в обычных растворителях. Поэтому вслед за синтезом полиимидов начали работу по их модификации с целью получения растворимых полимеров и облегчения переработки с сохранением основных свойств этого класса полимеров. Наиболее перспективным направлением исследований в этой области является создание новых эпоксиимидных материалов. Из литературных источников известно, что эпоксидные полимеры, содержащих имидные циклы, обладают комплексом ценных свойств. Полимерные композиционные материалы, изготовленные на основе соединений в

состав которых входят эпокси- и сульфоимидные группы обладают высокими физико-механическими и термическими свойствами [1]. Известно, что наибольшей термостойкостью обладают эпоксиимидные олигомеры, в которых глицидильные группы примыкают непосредственно к имидному циклу [2]. В связи с этим их широко применяют в качестве высокопрочных и термостойких конструкционных материалов. В литературе имеются сведения о синтезе эпоксиимидных олигомеров на основе диимидов карбоновых кислот, а также соединений содержащих имидный цикл с подвижными атомами водорода [3]. Также известно, что эфиры тримеллитовой кислоты используются в качестве мономеров для получения термостойких полиэфиримидных полимеров [4].

Исходя из вышеизложенного авторы предполагают, что синтез новых эпоксиимидных олигомеров позволит расширить возможности создания новых эпоксидных композиций с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Цель работы — синтез новых N,N'-диглицидилэфирсульфоимидов и создание на их основе термостойких эпоксидных композиций.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: ipoma@science.az

Материалы и методы исследования

В качестве промышленных эпоксидных смол применяли наиболее широко распространенную в промышленности эпоксидную смолу ЭД-20 – ГОСТ 10587–84 ($M_n = 390$, содержание эпоксидных групп 21,8 мас.%).

ПЭПА — полиаминный отвердитель полиэтиленполиамин (ОАО «Уралхимпласт», Россия) — низковязкая светлая жидкость имеет следующие характеристики: динамическая вязкость (η) при 25 °С — 90 мПа·с, аминное число (А) — 205 мгКОН/г.

МЭА (МЭА – 610) — метилэндиковый ангидрид (ТУ 6-00209817.035-96). Используется в качестве отвердителя «горячего» отверждения эпоксидных смол и составов на их основе. Имеет следующие характеристики: светло-желтая жидкость, динамическая вязкость при 25 °С — не более 0,225 Па·с, кислотное число — $629 \pm 15,0$ мгКОН/г вещества, массовая доля свободных карбоксильных групп - не более 5,0% от общего кислотного числа, содержание ангидрида — не менее 40%.

Эпоксидные композиции готовили путем перемешивания, полиаминный отвердитель вводили в композиции при температуре 20–25 °С.

Инфракрасные спектры снимали на инфракрасном 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 с.

Процесс отверждения изучали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдей». Навеска образца — 200 мг, скорость подъема температуры — 5 °С/мин в токе воздуха.

Элементный анализ проводили по методике [5], основанной на пиролитическом сжигании органического вещества в потоке кислорода с применением аппарата Прегля.

Экспериментальная часть

Новые N,N' -диглицидилдиэфиродисульфоимиды (N,N' -ДГДЭДСИ) синтезировали согласно методике, приведенной в работе [6].

Получение дикалиевой соли 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты.

К 10,2 г (0,02 моля) 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты по порциям и при перемешивании добавили 1,4 г (0,025 моля), растворенного в 150 мл дистиллированной воды КОН.

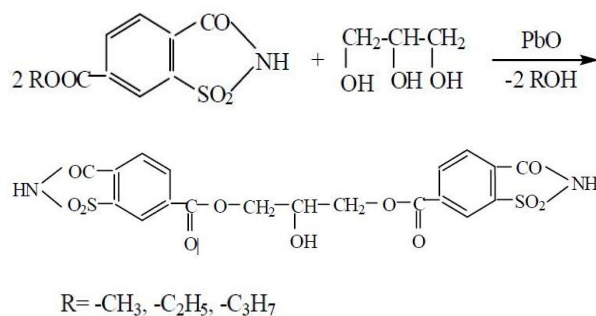
После прибавления всего раствора щелочи реакционную массу выпарили на водяной бане до достижения постоянной массы, кристаллы отфильтровали. Конечный продукт высушили на воздухе, затем в вакууме при 80–100 °С и далее в термостате при 120–140 °С до постоянной массы. Выход 10,90 г (93,4%).

Синтез N,N' -диглицидил-1,3-бис-эфирсульфоимида 2-гидроксипропил сахарин-6-карбоновой кислоты (N,N' -ДГ-1,3-бис-ЭСИ 2-ГПС-6-КК).

В колбу загрузили 11,68 г дикалиевой соли N,N' -ДГДЭДСИ, 40 мл эпихлоргидрина и 40,2 г триэтилбензоламмонийхлорида (ТЭБАХ) в качестве катализатора. Температуру реакции поддерживали на уровне 100–110 °С, продолжительность реакции 60–90 мин. Получили вязкое вещество коричневого цвета, растворимое в апротонных растворителях, а также в ацетоне и диоксане. Выход 11,18 г (90,2%), содержание эпоксидных групп — 13,2%.

Результаты и их обсуждение

С целью получения новых реакционноспособных мономеров синтезировали 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты (2-ГП-1,3-бис-ЭСИС-6-КК) реакцией алкиловых эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты и глицерина [7]. 2-ГП-1,3-бис-ЭСИС-6-КК получили путем переэтерификации эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты глицерином по следующей схеме [8]:



Состав и структура 2-ГП-1,3-бис-ЭСИС-6-КК определили по данным элементного анализа и метода ИК-спектроскопии.

Обнаружено, что в ИК-спектрах указанного соединения (рис. 1) присутствуют полосы поглощения в области 1385, 1434, 1454 см^{-1} деформационных и 2851, 2884, 2921 см^{-1} валентных колебаний С–Н связи группы CH₃ и CH₂; деформационных (673, 713, 755, 829 см^{-1}) колебаний С–Н связи замещенного бензольного кольца; деформационных (1487, 1605 см^{-1}) колебаний С–Н связи бензольного кольца; валентных (1039 см^{-1}) колебаний С–О связи спирта; валентных (1719 см^{-1}) колебаний С=О группы сложного эфира; валентных (1166, 1244 см^{-1}) колебаний С–О связи сложного эфира; валентных (1129, 1146, 1278, 1290 см^{-1}) колебаний SO₂ групп; и полосы поглощения при 1643, 1553, 1339 см^{-1} — амидные полосы для группы Н–N–C=O [9, 10].

На основе синтезированного 2-ГП-1,3-бис-ЭСИС-6-КК при его взаимодействии с КОН была получена дикалиевая соль этого соединения. Далее при взаимодействии полученной соли с избытком эпихлоргидрина синтезировали эпоксидные соединения по следующей схеме:

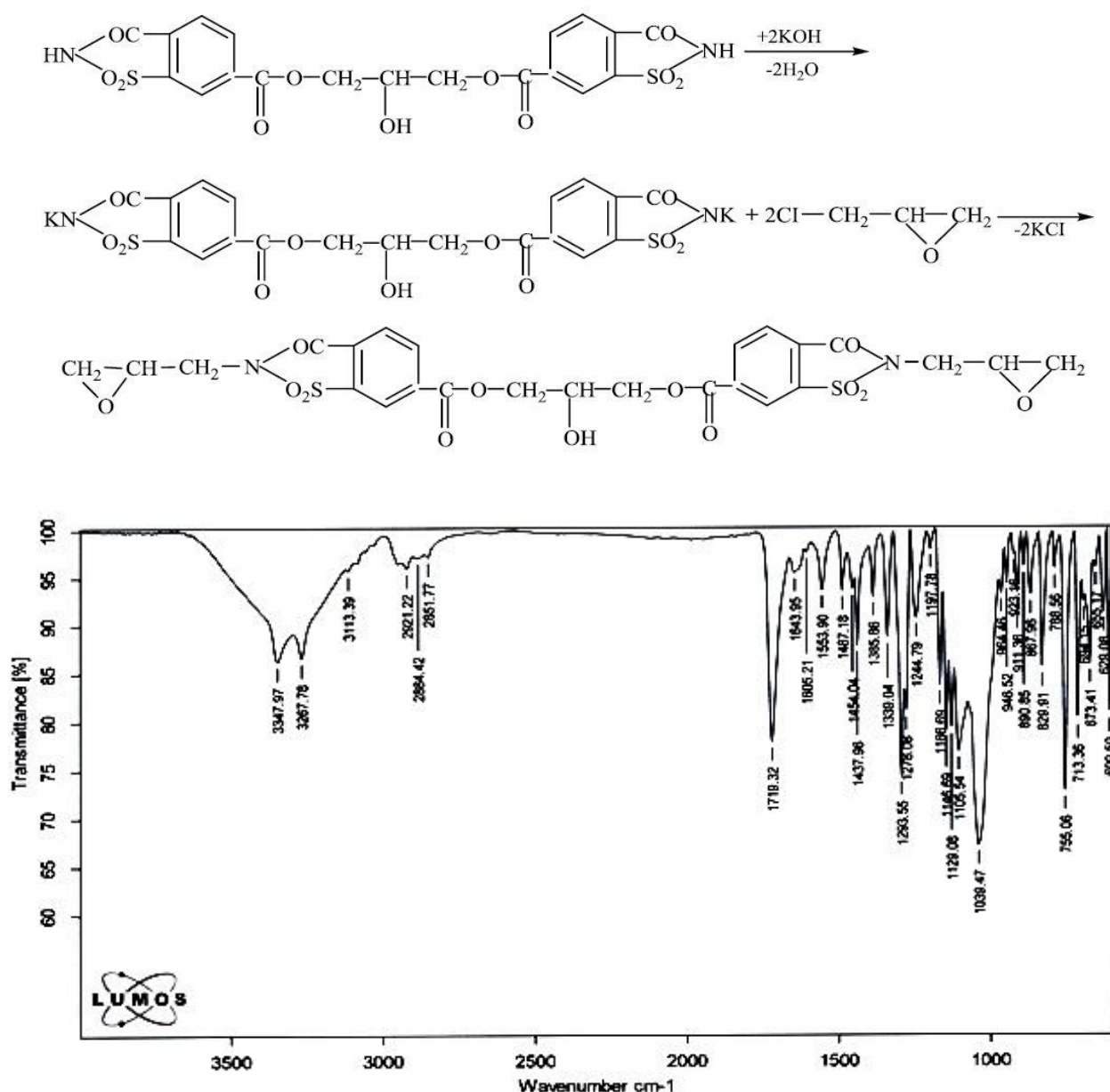


Рисунок 1 — ИК-спектр 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты

Структуру полученного эпоксимидного соединения изучали методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полученного соединения появляются следующие полосы поглощения:

- при 910 cm^{-1} — характерные для валентных колебаний α -окисного цикла;
- 3450 cm^{-1} (широкая полоса) — для валентных колебаний OH-группы;
- 1725 и 1780 cm^{-1} — характеристические частоты $>\text{C}=\text{O}$ имидного цикла;
- $1360\text{--}1330 \text{ cm}^{-1}$ и $1180\text{--}1140 \text{ cm}^{-1}$ — характерные для симметричных и асимметричных валентных колебаний $>\text{SO}_2\text{--}$ группы в сульфоимидах.

На базе синтезированного *N,N'*-ДГ-1,3-бис-ЭСИ 2-ГПС-6-КК при добавлении отвердителя по-

лучили эпоксимидные композиции. Для сравнительной оценки термических показателей полученных композиций изготовили композиции содержащие эпоксидановую смолу ЭД-20 и отвердитель (ЭД-20+ПЭПА и ЭД-20+МЭА).

Опытным путем установили, что оптимальное количество отвердителей составляет 20 вес.ч. на 100 вес.ч. смолы. При этом соотношении физико-механические и термические свойства полученных композиций достигают своего наибольшего значения.

Термическую стойкость эпоксидных композиций оценивали по величинам энергии активации распада ($E_{\text{акт.расп.}}$) и периода полураспада ($\tau/2$) композиций [11].

Оптимальное количество отвердителя найдено методом термогравиметрии по кривым ТГ. Согласно кривой ТГ (рис. 2), процесс отверждения композиции N,N'-ДГДЭДСИ+ПЭПА начинается при 48 °С, проходит через экзо-пик отверждения при 77 °С, а при 110 °С процесс полностью завершается, затем происходит термический распад композиции (кривая 1).

Отверждение композиции N,N'-ДГДЭДСИ+МЭА начинается при 80 °С и, проходя через экзо-пик отверждения при 130 °С, полностью завершается при 155 °С (кривая 2).

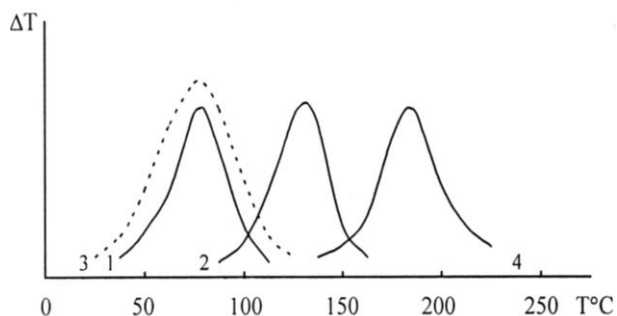


Рисунок 2 — Дифференциальные кривые отверждения эпоксидных композиций: 1 – N,N'-ДГДЭДСИ+ПЭПА, 2 – N,N'-ДГДЭДСИ+МЭА, 3 – ЭД-20+ПЭПА, 4 – ЭД-20+МЭА.

Оптимальный температурный и временной режим отверждения найдены по методике [12], 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 рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{Q_0 - Q}{Q} \times 100,$$

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 композиции состава N,N'-ДГДЭДСИ+ПЭПА при оптимальном режиме отверждения достигает 90%, а композиции N,N'-ДГДЭДСИ+МЭА — 96%. $E_{\text{акт.термоокислительной деструкции}}$ рассчитывали методом двойного логарифмирования [13].

Полученные результаты приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 следует, что термостойкость компаундов на основе эпоксиимидных соединений, оцененная по $E_{\text{акт.разл.}}$, значительно отличается от композиционных материалов на основе ЭД-20.

Как видно из данных табл. 1, синтезированная эпоксиимидная смола выгодно отличается от промышленных эпоксиановых смол и может заменить их в тех областях, где необходимы термостойкие эпоксисоединения.

Таблица 1 — Термические показатели эпоксидных композиций

№	Состав композиции	$E_{\text{акт.разл.}}$, кДж/моль	Период полураспада $\tau/2$, мин	$T_{\text{отв.}}$, °С
1	N,N'-ДГДЭДСИ+ПЭПА	247,30	62,14	77
2	N,N'-ДГДЭДСИ+МЭА	141,62	64,10	130
3	ЭД-20+ПЭПА	106,20	56,05	75
4	ЭД-20+МЭА	120,16	62,03	180

Выводы

Синтезирован N,N'-диглицидил-1,3-бис-эфирсульфоимид 2-гидроксипропил сахарин-6-карбоновой кислоты (N,N'-ДГ-1,3-бис-ЭСИ 2-ГПС-6-КК), на основе которого изготовлены термостабильные эпоксиимидные композиции «горячего» и «холодного» отверждения.

Для сравнительной оценки термических показателей полученных эпоксиимидных олигомеров, также были изготовлены композиции состава ЭД-20+ПЭПА и ЭД-20+МЭА. Установлено, что термостойкость компаундов на основе эпоксиимидных соединений, оцененная по $E_{\text{акт.разл.}}$, значительно выше, чем композиционных материалов на основе ЭД-20.

Обозначения

ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия; МЭА — метилэндиковый ангидрид; ПЭПА — полиэтиленполиамин; ТГ — термогравиметрия; ТЭБАХ — триэтилбензоламмонийхлорид; ЭД-20 — эпоксиановая смола; ЭХГ — эпихлоргидрин; $E_{\text{акт.расп.}}$ — энергии активации распада; N,N'-ДГДЭДСИ — N,N'-диглицидилдиэфиродисульфоимид; N,N'-ДГ-1,3-бис-ЭСИ 2-ГПС-6-КК — N,N'-диглицидил-1,3-бис-эфирсульфоимид 2-гидроксипропил сахарин-6-карбоновой кислоты; Q — выделенное тепло при частичном отверждении; Q_0 — выделенное тепло при полном отверждении; $T_{\text{отв.}}$ — температура отверждения; α — степень отверждения; $\tau/2$ — периода полураспада композиций.

Литература

- Асланов Т.А., Мамедли У.М., Ищенко Н.Я., Гулиев А.М. Синтез N,N'-диглицидил диэфиродисульфоимидов. // Журн. Пласт. массы. – 2015. – №3–4. – С. 16–18
- Шоде Л.Г., Владимиров С.В., Сорокин М.Ф. Эпоксиимидные материалы // Журн. Лакокрас. материалы и их примен. 1976. – №1. – С. 20–29
- Бюллер К.У. Тепло и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
- Асланов Т.А., Салахов М.С., Эфендиев А.А. Полиэфирсульфимиды на основе диметилвых эфиров дисахариндикарбоновых кислот и алифатических диолов // Журн. «Высокомолек.соед.». Серия Б – 2004. – Т. 46. – № 2. – С. 379–382.
- Баландина В.А., Гурвич Д.Б., Клещева М.С. [и др.] Анализ полимеризационных пластмасс. – М.: Химия, 1965. – 512 с.
- Асланов Т.А., Мамедли У.М., Гулиев А.М., Эфендиев А.А.

- Синтез диэфиродисульфоимидов на основе имидов 4- и 5-метоксикарбонил-2-сульфобензойных кислот. // Журн. Приклад. Химии. – 2007. – Т. 80. – Вып. 1. – С. 164–165
7. Асланов Т.А., Мамедли У.М., Ищенко Н.Я., Гулиев А.М. Теплостойкие полимеры на основе эпоксидных олигомеров и ароматических диэфиродисульфоимидов. // Журн. Пласт. массы. – 2008. – № 2. – С. 20–22
 8. Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедова А.А. Синтез диэфиродисульфоимидов сахарин-5- и -6-карбоновых кислот на основе глицерина // Материалы конф., посвящ. 80-летию инст. Катализа и неорг. химии им. Акад. М. Нагиева. – Баку, 2016. – С. 279–280.
 9. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс спектроскопии в органической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 236 с.
 10. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 438 с.
 11. Практикум по физике-химии полимеров / под ред. В.Д. Куренкова. – М., Химия, 1990. – 298 с.
 12. Nachrob G. Untersuchung des Aushartungs grades von Duromerenmit Hilfe der Differential- Thermoanalyse. // Kunststoffe. – 1970. – № 4 (60). – P. 261.
 13. Петрюк И.П., А.Н. Гайдадин А.Н, Ефремова С.А. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии (методические указания). – Волгоград.: Волг ГТУ, 2010. – 16 с.

Е.Т. Aslanova, Т.А. Aslanov, В.А. Mamedov

Epoxyimide compositions on the basis of *N,N'*-diglycidyl-1,3-bisesterosulfoimide of 2-hydroxypropyl saccharin-6-carboxylic acid

For the purpose of synthesis the new heat-resistant epoxy compounds by reaction of alkyl esters of sulfoimide saccharin-6-carboxylic acid with glycerine it has been obtained 2-hydroxypropyl-1,3-bis-esterosulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid. By interaction of the potassium salt of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-esterosulfoimide saccharin -6- carboxylic acid with epichlorohydrin it has been synthesized *N,N'*-diglycidyl-1,3-bis-esterosulfoimide of 2-hydroxypropyl saccharin-6-carboxylic acid, on the basis of which the «hot» and «cold»-hardening thermostable epoxy compositions have been made. For comparative evaluation of the heat-resistance of obtained epoxy imide oligomers the compositions on the basis of epoxyd-iane resin ED-20 have been also made. It has been shown that the compositions materials on the basis of epoxy imide resin are characterized by enough high thermal indices in comparison with materials on the basis of resin ED-20.

Keywords: 2-hydroxypropyl-1,3-bis-esterosulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid, hardener, epoxyimide composition.

Поступила в редакцию 15.11.2017

© Э.Т. Асланова, Т.А. Асланов, В.А. Мамедов, 2017