

Пропонований винахід відноситься до хімії полімерів, зокрема до епоксидних клейових композицій холодного твердіння, які є тепло -, вологостійкими і призначені для ремонту приладів, трубопроводів різного призначення, для склеювання та герметизації виробів з металевих та полімерних субстратів.

Відомі клейові композиції [Эпоксидные смолы и материалы: Каталог-справочник. - Черкассы, 1973. - С. 25] марок УП-5-171, УП-5-172 та інші, які містять епоксиднодіанову смолу, олігоефірепоксидний блоколігомер, наповнювач та амінний отверджувач, мають високу адгезію до металів та склопластиків, але вони не є теплостійкими (верхня температурна межа їх експлуатації не перевищує 60°C).

Клеї, які містять епоксиднодіанові смоли, флексилізатори, розріджувачі та аміни [А.С. СССР № 505670, опубл. 05.03.76, БИ № 9; А.С. СССР № 550841, кл. СО8L63/00, ДСП], мають прекрасну адгезію до вологої поверхні субстрату, вони є технологічними, але низька теплостійкість (70°C) значно стримує їх використання.

Композиції (ТУ 6-05-241-366-86), до складу яких входять епоксидний олігомер, олігобутадієни, що містять карбоксильну групу, спеціальні добавки та аліфатичні аміни - є високоміцними та ударо-вологостійкими. Недоліком їх є слабка адгезія до полімерів (гум, полістиролу і т.п.).

Клеї [ТУ 6-05-241-411-85; А.С. СССР № 1206291, кл. СО 8L63/00, опубл. БИ, 1986 г., № 5, С. 976; А.С. СССР № 1571056, кл. СО9J63/00, опубл. 15.06.90 г., БИ № 22], до складу яких входять сополімери епоксиднодіанової смоли з каучуком, який містить карбоксильну групу, спеціальні добавки, аміни та наповнювачі, мають високі адгезійні та когезійні характеристики, удароміцність, теплостійкість (біля 100°C). Недоліком цих композицій є погана адгезія до полімерних матеріалів (ТУ 6-05-241-366-86; ТУ 6-05-241-411-85) та до вологої поверхні субстратів.

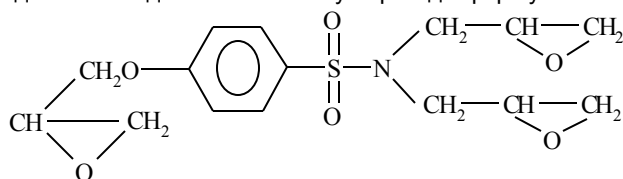
Найбільш близькою за складом та комплексом властивостей до композиції, що заявляють, є клейова композиція [Патент РФ № 2076130, пріоритет от 21.07.1992 г. - прототип], яка містить продукт взаємодії епоксиднодіанової смоли та низькомолекулярного карбоксилірованого бутадієнового каучуку при співвідношенні компонентів 60:80-20:40, розріджувач - крезилгліцидиловий ефір, або продукт дегідрохлорування дихлоргідринів, продукт взаємодії моноетаноламіна з тетраетоксисиланом при мольному співвідношенні 1-3:1, амінний отверджувач та(або) наповнювач, модифікатор при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

продукт взаємодії епоксиднодіанової смоли та низькомолекулярного карбоксилірованого бутадієнового каучуку	100
розріджувач - продукт взаємодії моноетаноламіну та тетраетоксисилану	7-20
	за стехіометріє
амінний отверджувач наповнювач модифікатор (олігоуретандіепоксид на основі складного поліефіру)	ю 60-100 7-40

Прототип має підвищену адгезію до полімерних субстратів, у тому числі до їх вологої поверхні; високу когезійну міцність, волого - та ударостійкість. Недоліком прототипу є його порівняно низька теплостійкість ($\tau_{\text{зсув}}$, $\sigma_{\text{рв}}$ при 100°C не перевищує 12,5 та 26,1 МПа, відповідно).

Метою пропонованого винаходу є підвищення теплостійкості.

Технічна мета досягається тим, що у складі певної композиції у якості модифікатора використовують гліцидилове похідне оксисензолсульфамідів формули:



при наступному співвідношенні компонентів, мас.ч.:

продукт взаємодії епоксиднодіанової смоли з низькомолекулярним карбоксилірованим каучуком при їх масовому співвідношенні 60:80-20:40	100
розріджувач - крезилгліцидиловий ефір або продукт дегідрохлорування дихлоргідринів	10-20
продукт взаємодії моноетаноламіну з тетраетоксисиланом при мольному співвідношенні 1-3:1	3-5
амінний отверджувач	за стехіометріє

Ю
60-100
10-20

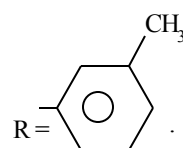
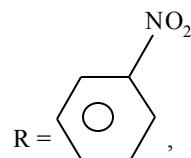
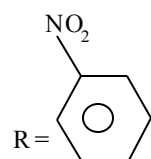
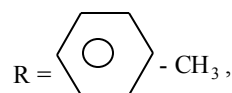
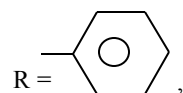
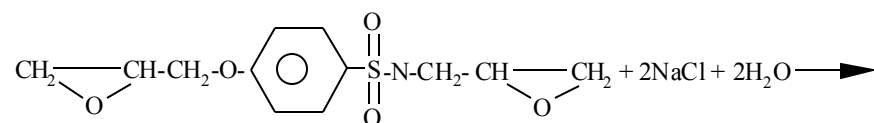
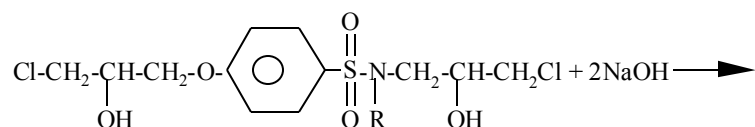
10-20

отверджувачі-діетилентриамінометилфенол УП-583 (ТУ 6-05-241-331-82), аліфатичний амін УП-0633 (ТУ 6-05-1863-78);

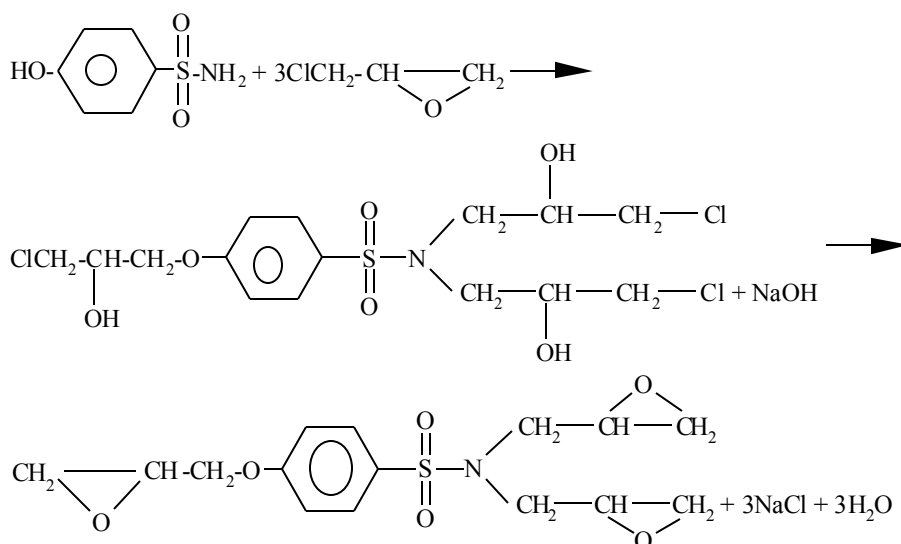
продукт взаємодії моноетаноламіну з тетраетоксиіланом - речовина, яку одержують за методикою, що описують у [А.С. СССР № 1571056, кл. С09J63/00, опубл. 15.06.90 г., БИ № 22];

модифікатор - гліцидинове похідне оксисензолсульфамідів, яке одержують відомим способом [Патент РФ № 2076130, пріоритет 21.07.92 г.; Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. - Л.: Госхимиздат, 1962. - 964 с.), за методикою, яка описана у прикладах 1-6.

Гліцидилові похідні оксисензолсульфамідів одержують відомим способом [Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. - Л.: Госхимиздат, 1962. - 964 с.; Общая органическая химия. / Под редакцией Д.Бартон и У.Д.Оллиса. - т. 5.; Соединения фосфора и серы. / Под редакцией И.О. Сазерленда и Д.Н.Джонса. - М.: Химия, 1983. - 720 с.] каталітичної конденсації з епіхлоргідріном оксисензолсульфамідів з наступним дегідрохлоруванням хлоргідринових похідних, які утворюються при цьому.

$$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NHR} + 2\text{ClCH}_2\text{-CH(O)}\text{-CH}_2 \longrightarrow$$


Або, коли $R=H$



Приклад 1. Суміш 86,5 г (0,5 моль) 4-оксибензолсульфаміду, яка отримана відомим способом [А.С. СССР № 550841, кл. СО 8 L 63/00, ДСП] з 4-оксибензолсульфохлориду та аміаку, 1387,5 г (15,0 молей) епіхлоргідрину (ЕХГ) і каталізатору - 2 г хлористого тетраметиламонію перемішують при температурі 95-105°C протягом 10-15 годин. Хлоргідринові похідні, що утворилися, дегідрохлорують кристалічним їдким натром (75 г) при температурі 40-60°C: режим дозування їдкого натру: 10-12-ма рівними порціями з інтервалом часу 15-20 хв. Після додавання всієї кількості їдкого натру реакційну суміш додатково перемішують (40-60°C) протягом 60-90 хв. Потім фільтрують сіль, розчин продуктів у ЕХГ промивають кілька разів дистильованою водою і відганяють ЕХГ при зниженому тиску (1-5 мм.рт.ст.) і температурі - 100-120°C. Одержують 159 г (93% від розрахункової кількості) в'язкого триепоксиду коричневого кольору з наступними аналітичними даними: Вміст епоксидних груп (Е.ч.) 33,12%, хлору омиленого 0,84%; елементний склад, %: С 52,88; Н 5,65; N 4,16; S 9,44. Обчислено для $C_{15}H_{19}NO_6S$ Е.ч. 37,83%; % С 52,79; % Н 5,57; % N 4,11; % S 9,38.

Приклад 2. З 124,5 г (0,5 моль) 4-окси-N-фенілбензолсульфаміду, отриманого відомим способом з 4-оксибензолсульфохлориду та аніліну, 1387,5 г (15,0 молей) епіхлоргідрину (ЕХГ), каталізатору - 2 г хлористого тетраметиламонію і 75 г NaOH в умовах прикладу 1 одержують 173 г (96% від розрахункової кількості) в'язкого діепоксиду коричневого кольору з наступними аналітичними даними: Вміст епоксидних груп (Е.ч.) 20,62%, хлору омиленого 0,69%; елементний склад, % С 59,97; % Н 5,33; % N 3,96; % S 8,79. Обчислено для $C_{18}H_{19}NO_5S$ Е.ч. 23,82%; % С 59,83; % Н 5,26; % N 3,88; % S 8,86.

Приклад 3. З 131,5 г (0,5 моль) 4-окси-N-(3-метилфеніл)-бензолсульфаміду, отриманого відомим способом [А.С. СССР № 505670, опубл. 05.03.76 г., БИ № 9] з 4-оксибензолсульфохлориду й мета-толуїдину, 1387,5 г (15,0 молей) епіхлоргідрину (ЕХГ), 2 г хлористого тетраметиламонію і 75 г NaOH в умовах прикладу 1 одержують 171 г (91% від розрахункової кількості) в'язкого діепоксиду коричневого кольору з наступними аналітичними даними: Вміст епоксидних груп (Е.ч.) 20,04%, хлору омиленого 0,93%; елементний склад, % С 61,03; % Н 5,74; % N 3,78; % S 8,58. Обчислено для $C_{19}H_{21}NO_5S$ Е.ч. 22,93%; % С 60,80; % Н 5,60; % N 3,73; % S 8,53.

Приклад 4. З 131,5 г (0,5 моль) 4-окси-N-(4-метилфеніл)-бензолсульфаміду, отриманого відомим способом [Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. - т. 5.; Соединения фосфора и серы. / Под ред. И.О. Сазерленда и Д.Н.Джонса. - М.: Химия, 1983. - 720 с.] з 4-оксибензолсульфохлориду й паратолуїдину, 1387,5 г (15,0 молей) епіхлоргідрину (ЕХГ), 2 г хлористого тетраметиламонію і 75 г NaOH в умовах прикладу 1 одержують 165 г (88% від розрахункової кількості) в'язкого діепоксиду коричневого кольору з наступними аналітичними даними: Вміст епоксидних груп (Е.ч.) 19,80%, хлору омиленого 1,03%; елементний склад, % С 60,71; % Н 5,70; % N 3,68; % S 8,46.

Приклад 5. З 147 г (0,5 моль) 4-окси-N-(2-нітрофеніл)-бензолсульфаміду, отриманого відомим способом [Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. - т. 5.; Соединения фосфора и серы. / Под ред. И.О. Сазерленда и Д.Н.Джонса. - М.: Химия, 1983. - 720 с.] з 4-оксибензолсульфохлориду й ортонітроаніліну, 1387,5 г (15,0 молей) епіхлоргідрину (ЕХГ), 2 г хлористого тетраметиламонію і 75 г NaOH в умовах прикладу 1 одержують 183 г (90% від розрахункової кількості) в'язкого діепоксиду коричневого кольору з наступними аналітичними даними: Вміст епоксидних груп (Е.ч.) 18,12%, хлору омиленого 0,77%; елементний склад, % С 53,48; % Н 4,54; % N 6,96; % S 7,95. Обчислено для $C_{18}H_{18}N_2O_7S$ Е.ч. 21,18%; % С 53,20; % Н 4,43; % N 6,90; % S 7,88.

Приклад 6. З 147 г (0,5 моль) 4-окси-N-(3-нітрофеніл)-бензолсульфаміду, отриманого відомим способом [Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. - т. 5.; Соединения фосфора и серы. / Под ред. И.О. Сазерленда и Д.Н.Джонса. - М.: Химия, 1983. - 720 с.] з 4-оксибензолсульфохлориду й метанітроаніліну, 1387,5 г (15,0 молей) епіхлоргідрину (ЕХГ), 2 г хлористого тетраметиламонію і 75 г NaOH в умовах прикладу 1 одержують 175 г (86% від розрахункової кількості) в'язкого діепоксиду коричневого кольору з наступними аналітичними даними: Вміст епоксидних груп (Е.ч.) 18,67%, хлору омиленого 0,48%; елементний склад, % С 53,05; % Н 4,32; % N 7,03; % S 8,04.

Будова отриманих сполук підтверджується також даними ІК-спектроскопії. У ІК-спектрах присутні сильні смуги симетричних (в області 1150-1175 cm^{-1}) і асиметричних (в області 1320-1350 cm^{-1}) валентних коливань SO_2 , характерні для N-заміщених сульфонамідів, сильні смуги асиметричних (в області 1220-1255 cm^{-1}) та симетричних (в області 1025-1065 cm^{-1}) валентних коливань C-O-C, які характерні для арилалкілових ефірів, епоксидне кільце гліциділового залишку характеризується смугами в області 860-870 cm^{-1} і в області 905-910 cm^{-1} .

Крім того, композиція, яку заявляють, не поступається відомій за когезійною міцністю (σ_p , Е), адгезією до вологої поверхні ($\tau_{зсв}$ вологих зразків) та здатністю склеювати полімерні субстрати.

Таблица 1

Найменування компонентів	Кількість компонентів, мас. ч., в композиціях за прикладами, №							
	7	8	9	10	11	12	13	14
1. Продукт взаємодії смоли ЕД-20 та каучуку СКД-КТР "А"	100	100	100	100	100	100	100	100
2.Розріджувач УП-616	10	-	20	-	10	-	15	15
Е-181	-	15	-	15	-	20	-	-
3. Продукт взаємодії моноетаноламіну з тетраетоксисилоном	3	4	5	4	3	5	4	4
4. Отверджувач								
УП-583	21,8	-	23,0	18,0	-	26,6	19,4	-
УП-0633	-	30,6	-	-	29,0	-	-	27,3
5.Наповнювач								
Двоокис титану	-	100	-	-	-	80	-	-
Крейда хімічно осаджена	-	-	60	-	-	-	100	-
6. Гліцидилове похідне бензолсульфамідів за прикладами, №№								
1	10	15	20	-	-	-	-	-
2	-	-	-	15	-	-	-	-
3	-	-	-	-	15	-	-	-
4	-	-	-	-	-	15	-	-
5	-	-	-	-	-	-	15	-
6	-	-	-	-	-	-	-	15

[illegible]

(20+/-5)/3	9,0-9,5	9,1	9,6	9,2	9,5	9,1	9,8	9,6	9,5
(20+/-5)/24	14,4-16,2	16,1	14,9	15,8	16,4	16,1	14,9	15,8	16,0
5. $\tau_{\text{зсув}}$, МПа, з'єднань ПС/ПС*; МСН/МСН** (режим твердіння (20+/-5)°C/72 години)	1,30-1,60	1,48	1,52	1,65	1,70	1,58	1,40	1,62	1,38
6. Водостійкість, $\tau_{\text{зсув}}$, МПа, після витримки клейових з'єднань у воді протягом 30 днів	24,8-26,0	25,2	26,4	24,9	26,0	26,1	27,0	30,0	29,0
7. Міцність під час розтягування, σ_p ***, Мпа	31,0-42,0	44,2	43,8	42,1	33,0	38,6	39,1	40,5	41,0
8. Модуль пружності, E^{**} , Гпа	0,48-0,93	0,86	0,72	0,98	1,02	1,10	1,15	0,98	1,18

Примітка до таблиці 2:

*) полістирол;

**) сополімер стиролу з метакрилатом;

***) у плівкових зразках на динамометрі типу Полянї.