

УДК 547.418; 66.018.2

ИЗУЧЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НОВЫХ АМИНОФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**Медведева К.А., Черезова Е.Н.***Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, e-mail: ksmmedvedeva@rambler.ru*

Изучена эффективность действия в качестве отвердителей для эпоксидных олигомеров новых аминифенольных соединений, полученных путем взаимодействия фенола, этиленбисамина и параформа при мольном соотношении реагентов фенол:параформ:бисамин = 1:2:(2–1,8). Установлено, что варьирование температуры синтеза позволяет влиять на отверждающую способность получаемого аминифенольного соединения. Методом экстракции в аппарате Сокслета найдено, что использование синтезированного аминифенольного соединения в количестве 30% от массы смолы является оптимальным для отверждения эпоксидного олигомера. Содержание гель-фракции в получаемом полимере при этом достигает максимального значения 94–99%. Выявлено, что снижение количества этиленбисамина, используемого при синтезе отвердителя, не оказывает значительного влияния на количество гель-фракции в эпоксидном полимере. Использование синтезированных аминифенольных отвердителей позволяет в 1,5–2 раза снизить время желатинизации полимерных композиций по сравнению с временем желатинизации композиций, отвержденных выпускаемым в промышленности аминифенолом марки АФ-2. Методом определения адгезионной прочности при сдвиге склеенных внахлест алюминиевых пластин определено, что синтезированные отвердители позволяют получать более прочные клеящие соединения эпоксидного полимера по сравнению с прочностью клеящих соединений, сформированных с помощью отвердителя марки АФ-2.

Ключевые слова: аминифенолы, отверждающие агенты, эпоксидные олигомеры**THE STUDY OF NEW AMINOPHENOL COMPOUNDS AS A CURING AGENTS FOR EPOXY OLIGOMERS****Medvedeva K.A., Cherezova E.N.***Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: ksmmedvedeva@rambler.ru*

The efficiency of the action as hardeners for epoxy oligomers of new aminophenol compounds, which were obtained by the reaction of phenol, ethylenediamine and paraformaldehyde at a molar ratio of the reactants phenol: paraformaldehyde: ethylenediamine = 1:2:(2–1,8) was examined. It was determined, that the variation of the synthesis temperature can influence on the hardening effect of the produced aminophenol compound. By the extraction in a Soxhlet apparatus it was found, that the use of the synthesized aminophenol compound in an amount of 30% by weight of the resin was the best for hardening of epoxy oligomer. The amount of the gel fraction in the obtained polymer reaches its maximum 94–99% in that case. It was revealed that the decrease of the ethylenebisamine's amount, which was used in the synthesis of the hardener, did not affect significantly on the amount of the gel fraction in the epoxy polymer. The use of synthesized aminophenol hardeners allows to reduce the gelatinization time of the polymer compositions in 1,5–2 times in comparison with the gelatinization time of the compositions, which were hardened by the industrial aminophenol brand APh-2 (the mixture of oligomers obtained by reacting phenol, formaldehyde, ethylenediamine). It was found by the method for determining of the adhesive strength under shear of the aluminum plates bonded overlap, that the synthesized hardeners allowed to produce the compounds of epoxy resin with better adhesive strength in comparison with the adhesive strength of the compounds, which were formed with the use of the hardener brand APh-2.

Ключевые слова: aminophenols, hardeners, epoxy oligomers

Полимеры на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) на сегодняшний день являются одними из лучших видов связующих для большого числа полимерных композиционных материалов, широко применяемых в промышленных масштабах. Это обусловлено наличием ряда важных технологических свойств, таких как хорошая адгезия ко многим материалам, отсутствие образования в ходе отверждения побочных продуктов (в том числе летучих веществ), низкая усадка эпоксидных полимерных материалов, высокая химическая устойчивость, хорошие электроизоляционные свойства и долговечность [1, 7]. Необходимый комплекс эксплуатационных свойств ЭО приобретают при их взаимодействии с отверждающими агентами с обра-

зованием трехмерной пространственной структуры, что обуславливает важность вопросов разработки эффективных отвердителей.

Около 80% от общего объема ЭО отверждается аминами [3]. Распространенными отвердителями этого класса являются аминифенолы (АФ), важные преимущества которых – способность отверждать ЭО при низких температурах и возможность использования для отверждения во влажных условиях [3]. Проблемой, ограничивающей применение АФ, является промышленный метод их получения по реакции аминметилирования фенолов формальдегидом и бисамином [4], сопровождающийся образованием большого количества водно-органических отходов.

В ходе ранее проведенных нами исследований разработана ресурсосберегающая технология получения новых аминифенольных отвердителей взаимодействием фенола с параформом и этиленбисамином [5, 6]. Синтезированные АФ представляют собой маловязкие продукты. Их отличительной особенностью является светлая окраска, что предпочтительно при создании декоративных эпоксидных материалов.

Представленная работа посвящена изучению эффективности полученных амино-

фенольных соединений в качестве отвердителей для ЭО.

Материалы и методы исследования

АФ синтезированы по методике, описанной в работах [5, 6], с варьированием количества участвующего в реакции бисамина: на первой стадии смешивали фенол и этиленбисамин, далее в реакционную массу дозировали параформ, синтез вели при 45 и 65 °С. Физико-химические характеристики полученных АФ приведены в табл. 1.

В качестве ЭО использована эпоксиднодиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84).

Таблица 1

Физико-химические характеристики полученных АФ

| Температура реакции, °С | 45 | | 65 | | Контроль |
|--|-------|---------|-------|---------|----------|
| Соотношение реагентов при синтезе отвердителя: Фенол: Параформ: Бисамин, моль | 1:2:2 | 1:2:1,8 | 1:2:2 | 1:2:1,8 | |
| Условное обозначение АФ | Іа | Іб | Іа | Іб | АФ-2 |
| Динамическая вязкость*, мПа·с (при 50 °С) | 198 | 424 | 322 | 1207 | ≤1500 |
| Массовая доля титруемого азота**, % | 15,72 | 16,31 | 16,53 | 15,45 | 15,66 |

Примечания:

*Динамическую вязкость определяли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ – 4 м ЛАВТЕХ по ГОСТ 28593-90 «Смолы эпоксидные для самозатухающих слоистых пластиков. Методы испытаний»;

**Массовую долю азота определяли методом элементного анализа по ТУ 2494-511-00203521-94.

В качестве отвердителя сравнения использован аминифенол АФ-2 (ТУ 2494-511-00203521-94).

Время желатинизации определено в соответствии с ТУ 2494-511-00203521-94.

Содержание гель-фракции в пленках эпоксидного полимера определено методом экстракции в аппарате Сокслета [2] горячим ацетоном в течение 6 часов.

Эксплуатационные свойства эпоксидного полимера оценены по прочности клеевого соединения алюминиевых пластин в соответствии с ГОСТ 14759-69.

Результаты исследования и их обсуждение

Для определения оптимального количества АФ, необходимого для отверждения ЭО, получены пленки эпоксидного полимерного материала с использованием отвердителя от 15 до 35 % от массы ЭО. Отверждение проводили при комнатной температуре. Пленки подвергали экстракции по истечении 1, 2, 4-х недель. Согласно экспериментальным данным, использование отвердителя І (рисунок а), синтезированного при более низкой температуре, приводит к образованию большего количества гель-фракции в сравнении с отвердителем ІІ (рисунок б), что свидетельствует о более высокой отверждающей активности первого.

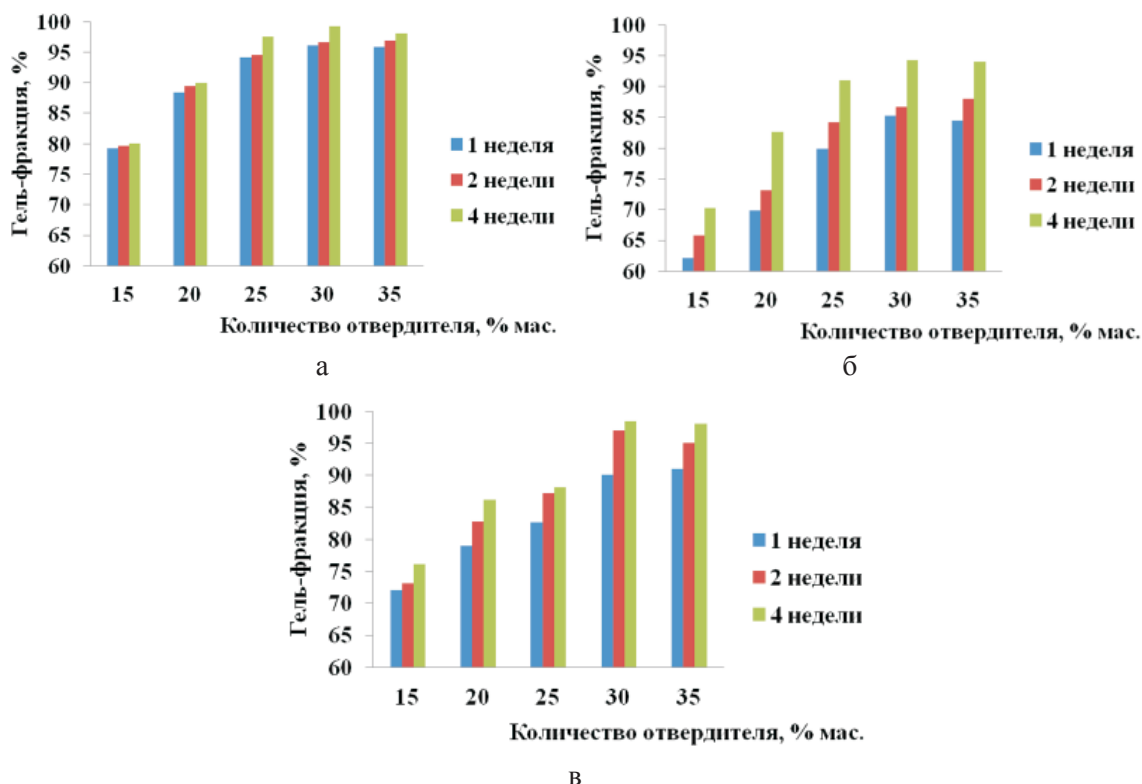
При сравнении активности продуктов, полученных при одной и той же температуре (рисунок б, в), но с использованием в реакции разного количества диамина, видно, что снижение количества

этиленбисамина не оказывает значительного влияния на количество гель-фракции в эпоксидном полимере по истечении 4-х недель.

Повышение в эпоксидной композиции количества отвердителя до 30 % мас. сопровождается повышением доли гель-фракции в эпоксидном полимере, достигая предельных значений 94–99 % по истечении 4-х недель. При дальнейшем увеличении содержания отвердителя количество образующейся гель-фракции остается на том же уровне. Исходя из вышеуказанного, оптимальным количеством АФ было выбрано 30 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭО.

Жизнеспособность эпоксидных композиций с оптимальным содержанием отвердителя составила 30–35 минут (табл. 2). Непродолжительное время желатинизации позволяет сократить интервалы времени между последовательными этапами нанесения покрытия.

Прочность клеевого соединения эпоксидных композиций оценивали по величине разрушающего напряжения при растяжении склеенных внахлест алюминиевых пластин. Установлено, что композиции, отвержденные синтезированными АФ, независимо от температуры их синтеза позволяют получать более прочные клеевые соединения по сравнению с клеевыми соединениями композиций состава ЭО:АФ-2.



Количество гель-фракции, определенной экстракцией пленок полимерного материала, полученных отверждением эпоксидной смолы синтезированным АФ (аппарат Сокслета, 6 час, ацетон):
а – отвердитель Iа; б – отвердитель Iб; в – отвердитель IIа

Таблица 2

Время желатинизации эпоксидиановых композиций при комнатной температуре (соотношение ЭО:АФ = 100:30, мас. ч.)

| Отвердитель АФ | Время желатинизации, мин | |
|-----------------|--------------------------|----|
| | I | II |
| а | 35 | 35 |
| б | 35 | 30 |
| АФ-2 (контроль) | 60 | |

Таблица 3

Прочность клеевых соединений композиций ЭД-20 с использованием АФ (соотношение ЭО:АФ = 100:30, мас. ч.)

| Отвердитель АФ | Серия 2 | |
|----------------|----------------------------|-----|
| | I | II |
| | Напряжение разрушения, МПа | |
| а | 6,4 | 6,9 |
| б | 6,6 | 6,4 |
| АФ-2 | 6,12 | |

Выводы

Определено, что аминофенольные отвердители, синтезированные при температуре 45°C, обладают более высокой отверждающей активностью в сравнении с активностью АФ, получаемого при 65°C.

Найдено, что оптимальным количеством синтезированного АФ для введения в ЭО является 30 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20. При этом время желатинизации исследуемых полимерных композиций (состава ЭО:АФ = 100:30) в 1,5–2 раза меньше по сравнению с временем желатинизации контрольной композиции, отверждаемой АФ-2.

Установлено, что при найденном оптимальном (состава ЭО:АФ = 100:30) синтезированные АФ позволяют получать более прочные клеевые соединения эпоксидного полимера по сравнению с клеевыми соединениями композиций состава ЭО:АФ-2.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.1068.

Список литературы

1. Воробьев В.А. Полимерные теплоизоляционные материалы / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов – М.: Стройиздат, 1972. – 320 с.

2. Карякина М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий: учебн. пособие для техникумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М: Химия, 1989. – 208 с.

3. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения). – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.

4. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л., Именные реакции в органической химии. – М., 1976. – С. 269.

5. Медведева, К.А. Синтез новых алкиламинофенольных отверждающих агентов для эпоксидных олигомеров / К.А. Медведева, Е.Н. Черезова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т. 14. – № 14. – С. 201–204.

6. Изучение влияния свойств новых аминофенольных соединений на отверждение эпоксидных смол / К.А. Медведева, Е.Н. Черезова, Т.А. Мангушева, Л.М. Пилишкина // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т. 14. – № 18. – С. 313–315.

7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

References

1. Vorob'ev V.A. *Polimernye teploizoljacionnye materialy* [Polymeric thermal insulation material]. Moscow, Strojizdat Publ., 1972. 320 p.

2. Karjakina, M.I. *Laboratornyj praktikum po tehničeskomu analizu i kontrolju proizvodstv lakokrasochnyh materialov i pokrytij* [Laboratory practical work on technical analysis and control of production paint and varnish materials and coat-

ings] Uchebn. Posobie dlja tehnikumov. Moscow, Chemistry, 1989. 208 p.

3. Moshinskij L. *Jepoksidnye smoly i otverditeli (struktura, svojstva, himija i topologija otverzhenija)* [The epoxy resins and hardeners (structure, properties, chemistry and topology curing)]. Tel Aviv, Arkadija press Ltd Publ., 1995. 370 p.

4. Vacuro K.V. *Imennye reakcii v organicheskoj himii* [Nominal Reactions in Organic Chemistry]. Moscow, 1976. 269 p.

5. Medvedeva, K.A., Cherezova E.N. *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta.*, 2011., Vol. 14, no. 14, pp. 201–204.

6. Medvedeva K.A., Cherezova E.N., Mangusheva T.A., Pilishkina L.M. *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta.*, 2011, Vol. 14, no. 18, pp. 313–315.

7. Hozin V.G. *Usilenie jepoksidnyh polimerov* [Strengthening of epoxy polymers]. Kazan, PIC Printing house Publ., 2004. 446 p.

Рецензенты:

Зенитова Л.А., д.т.н., профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань;

Рахматуллина А.П., д.т.н., профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань.

Работа поступила в редакцию 29.04.2013.