

УДК 66.091.2

К ВОПРОСУ О ТЕРМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ РЯДА АМИНОФЕНОЛЬНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Дудина Е.С., Медведева К.А., Черезова Е.Н.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, e-mail: glory1991@mail.ru

С использованием метода термогравиметрии изучено термическое поведение промышленных образцов отвердителя АФ-2 и лабораторных образцов новых аминифенольных отвердителей, полученных по реакции аминометилирования фенола. Установлено, что исследуемые промышленные образцы отвердителя АФ-2 разных производителей до температуры 70 °С теряют порядка 3 % от массы навески, до температуры 100 °С образец АФ-2 производства ЗАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» теряет 5 % массы, тогда как образец производства ОАО «Котласский химический завод» теряет 5,9 % массы. Лабораторные образцы разработанных аминифенольных отвердителей до температуры 70 °С теряют 1,7–4,8 % массы в зависимости от условий их получения за исключением образцов, полученных при мольном соотношении реагентов фенол:параформ:этилендиамин = 1:2:2 при температуре 65 °С. Факт содержания в составе аминифенольных отвердителей легколетучих компонентов использован для получения эпоксипенополимера без дополнительного введения в композиции порофора. Выявлено, что объем композиции при отверждении увеличивается в 5–10 раз с образованием полимера, имеющего кажущуюся плотность 0,118–0,040 г/см³.

Ключевые слова: аминифенольные отвердители, термический анализ, эпоксиднодиановый олигомер

TO THE QUESTION ABOUT THERMAL BEHAVIOUR OF AMINOPHENOLNY HARDENERS IN EPOXY POLYMERS

Dudina E.S., Medvedeva K.A., Cherezova E.N.

Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: glory1991@mail.ru

Using thermogravimetric analysis was studied the thermal behavior of the industrial samples of hardener AF-2 and laboratory samples of new aminophenol hardeners obtained by aminomethylation reaction. It was found that the investigated industrial samples of hardener AF-2 different manufacturers up to a temperature of 70 °C lose about 3 % of weight sample, up to a temperature of 100 °C the sample AF-2 manufactured by JSC «Sterlitamak Petrochemical Plant» loses 5 % of weight, whereas the sample manufactured by JSC «Kotlas Chemical Plant» loses 5,9 % of weight. Laboratory samples of aminophenol hardeners up to a temperature of 70 °C lose 1,7–4,8 % of weight depending on the conditions of their preparation except the samples, received at a molar ratio of reagents phenol:paraform:ethylenediamine = 1:2:2 at a temperature 65 °C. The presence of volatile components in aminophenol hardeners allows obtaining epoxy polymer foam without additional introduction of blowing agent into the composition. It is revealed, that composition volume at curing increases 5 times with polymer formation, having an apparent density of 0,118–0,040 g/cm³.

Keywords: aminophenol hardeners, thermal analysis, epoxy diene oligomer

Особенностью эпоксидных полимеров является высокая зависимость их эксплуатационных свойств от структуры отвердителя [5]. Для отверждения эпоксидных олигомеров (ЭО) без подвода тепла широко используют соединения класса органических аминов [4, 5]. Это обусловлено тем, что органические амины легко реагируют с эпоксидными группами. Более того, при реакции ЭО с аминами наблюдается экзотермический эффект [5]. В условиях, исключающих отвод тепла, температура реакционной массы может достигать высоких значений [2], что приводит к переходу высоколетучих компонентов в газообразное состояние и, как следствие, возникновению пор и трещин в полимерных покрытиях. С другой стороны, выделение газа в ходе отверждения эпоксидных смол может быть использовано при синтезе пенополимеров.

Поэтому важным является определение фазового состояния отвердителей при повышении температуры.

В числе аминных отвердителей значительную нишу занимают аминифенольные (АФ) соединения. Целью работы является изучение термического поведения промышленных и опытных образцов АФ.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования: образцы промышленного отвердителя АФ-2 (I) производства ЗАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» (ТУ 2494-052-00205423-2004); АФ-2 (II) ОАО «Котласский химический завод» (ТУ 2494-511-00203521-94); опытные образцы АФ (III-IX), полученные в лабораторных условиях по двухстадийной методике синтеза, описанной в работах [3, 4], с варьированием соотношения реагентов и порядка их введения. Характеристики промышленных АФ-2 (I, II) и опытных образцов АФ (III-IX) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов промышленных (I, II)
и опытных образцов (III–IX) аминифенолов

Аминофенол	Условия синтеза отвердителя	Характеристики	
		Внешний вид	Доля титруемого азота, %
Промышленные отвердители			
АФ-2 (I)	ТУ 2494-511-00203521-94	Вязкая жидкость тёмно-жёлтого оттенка, динамическая вязкость при 50 °С, не более 1,5 Па·с	12–16
АФ-2 (II)	ТУ 2494-052-00205423-2004	Густая тягучая субстанция тёмно-жёлтого оттенка; динамическая вязкость при 50 °С, не более 1,5 Па·с	12–16
Лабораторные образцы АФ (синтезированы по двухстадийной методике [3, 4])			
Серия 1: на первой стадии вводили фенол (Ф) и параформ (П), на второй стадии вводили этилендиамин (ЭДА)			
АФ (III)	$T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$; соотношение (моль) Ф:П:ЭДА = 1:2:1.8	Жидкость светло-желтого цвета (30*) динамическая вязкость при 50 °С, не более 1860 МПа·с	16,5
АФ (IV)	$T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; соотношение (моль) Ф:П:ЭДА = 1:2:2	Жидкость светло-желтого цвета (30*) динамическая вязкость при 50 °С, не более 265 МПа·с	15,9
АФ (V)	$T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$; соотношение (моль) Ф:П:ЭДА = 1:2:2	Жидкость светло-желтого цвета (30*) динамическая вязкость при 50 °С, не более 1023 МПа·с	17,9
Серия 2: на первой стадии вводили фенол (Ф) и этилендиамин (ЭДА), на второй стадии вводили параформ (П)			
АФ (VI)	$T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; соотношение (моль) Ф:ЭДА:П = 1:1.8:2	Жидкость светло-желтого цвета (30*) динамическая вязкость при 50 °С, не более 198 МПа·с	15,3
АФ (VII)	$T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$; соотношение (моль) Ф:ЭДА:П = 1:1.8:2	Жидкость светло-желтого цвета (30*) динамическая вязкость при 50 °С, не более 579 МПа·с	15,5
АФ (VIII)	$T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$; соотношение (моль) Ф:ЭДА:П = 1:2:2	Жидкость светло-желтого цвета (30*) динамическая вязкость при 50 °С, не более 322 МПа·с	16,5
АФ (IX)	$T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; соотношение (моль) Ф:ЭДА:П = 1:2:2	Жидкость светло-желтого цвета (30*) динамическая вязкость при 50 °С, не более 200 МПа·с	15,7

Примечание. * Цветность, баллы в соответствии с йодной шкалой.

В качестве эпоксидной смолы применена эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84): $M_n \approx 470$ г/моль, массовая доля эпоксидного кислорода 20,2%, динамическая вязкость при $(25 \pm 0,1)\text{ °C}$ 12–25 Па·с.

В качестве пенорегулятора использован кремнийорганический продукт марки Пента-483 (ТУ 2483-026-40245042-2004): однородная жидкость от бесцветного до желтого цвета, без химических примесей, полностью растворимая в воде, кинематическая вязкость при 25 °С 700–1500 мм²/с, рН водного раствора 6,0–7.

Термическое поведение АФ определялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Тип прибора: Совмещенная система ТГА/ДСК (STA 6000) – ИК-Фурье (Frontier) с использованием трансферной линии TL-900: ТГА/ДСК – нагрев от 46 до 900 °С, скорость нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота (ОСЧ 99,999) при скорости продувки 20 см³/мин; ИК-Фурье режим мониторинга с ручным со-

хранением спектра в необходимый момент времени. Диапазон сканирования: 4000–600 см⁻¹. Количество накоплений: 4. Оптические окна: КВг. Трансферная линия – температура во всех частях трансферной линии 270 °С. Скорость откачивания 65 мл/мин.

Результаты исследования и их обсуждение

Медленная потеря массы промышленными образцами АФ-2 (I, II) (рис. 1) начинается при температуре выше 47 °С, так же как и лабораторными образцами АФ (III–IX) (рис. 2, 3). Отметим, что полученные ТГ-кривые свидетельствуют о значительных различиях в составе АФ-2 разных производителей. При этом на ТГ-кривых наблюдается несколько участков, отличающихся скоростью потери массы образцами.

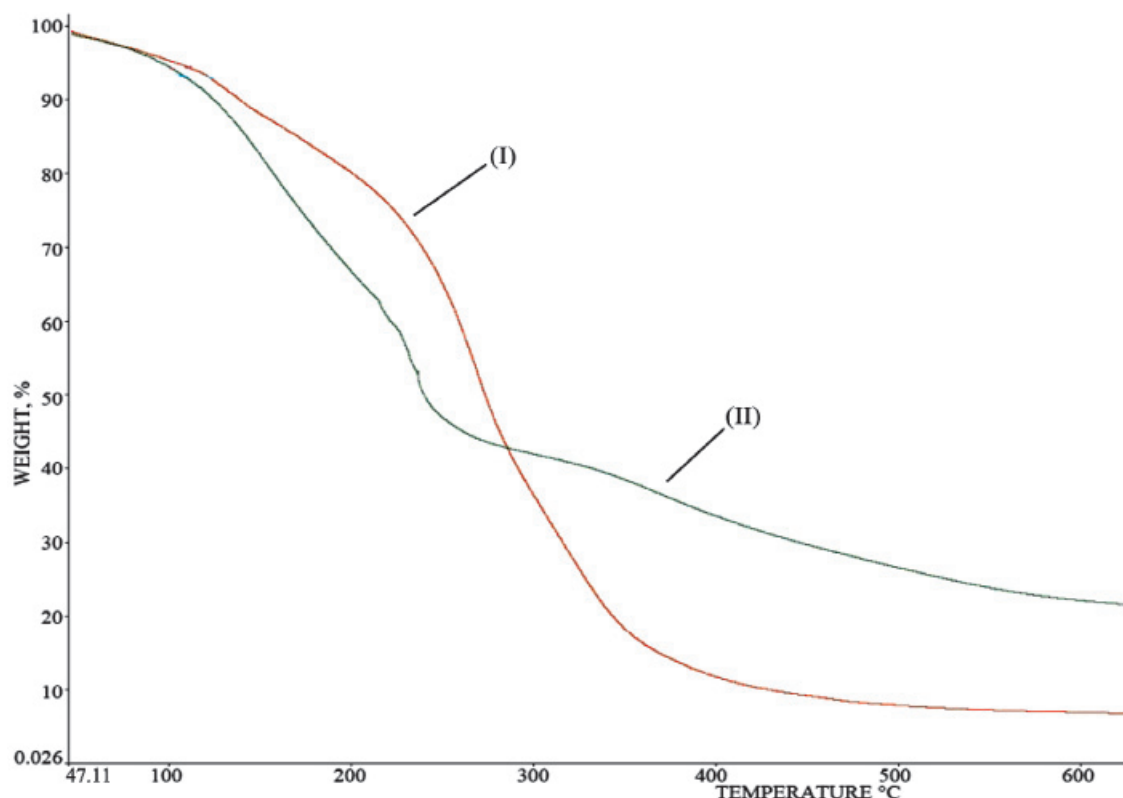


Рис. 1. ТГ кривые промышленных отвердителей АФ-2 (I, II) разных производителей

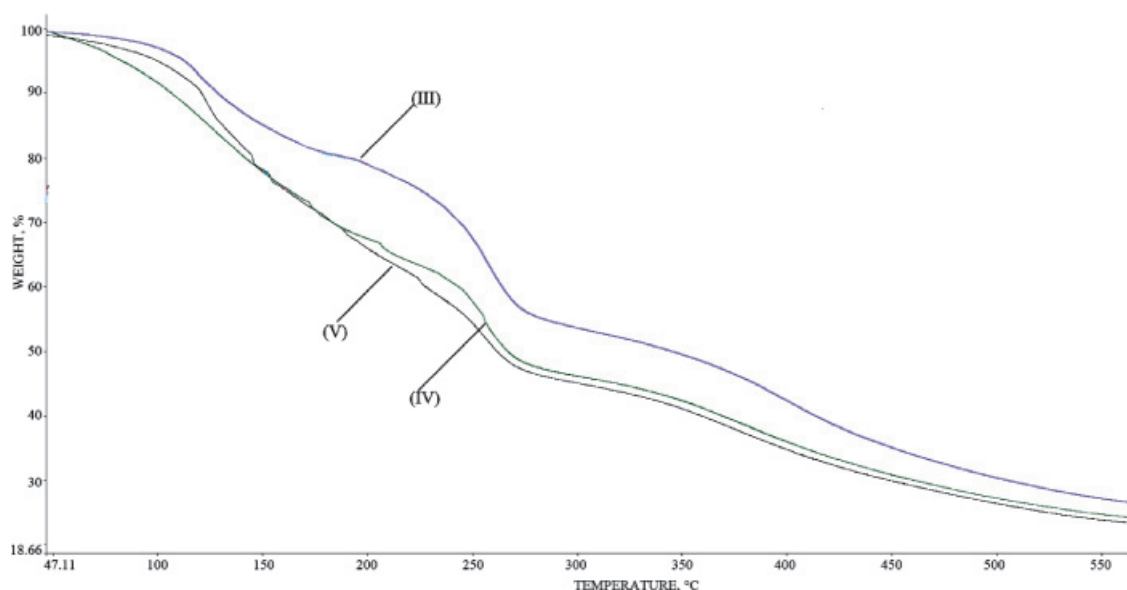


Рис. 2. ТГ кривые опытных образцов АФ(III-V) серии 1

В зависимости от условий получения лабораторных образцов АФ (III-IX) их поведение отличается по скорости потери массы (рис. 2, 3).

Для детального анализа полученные ТГ-кривые исследуемых образцов АФ были разбиты на участки с шагом 30°C. Данные о потере массы сведены в табл. 2.

Полученные характеристики свидетельствуют о том, что исследуемые промышленные образцы АФ-2 (I, II) до температуры 70 °С теряют порядка 3 % от массы навески, до 100 °С образец АФ-2 (I) теряет 5 % массы, тогда как образец АФ-2 (II) другого производителя теряет 5,9 % массы.

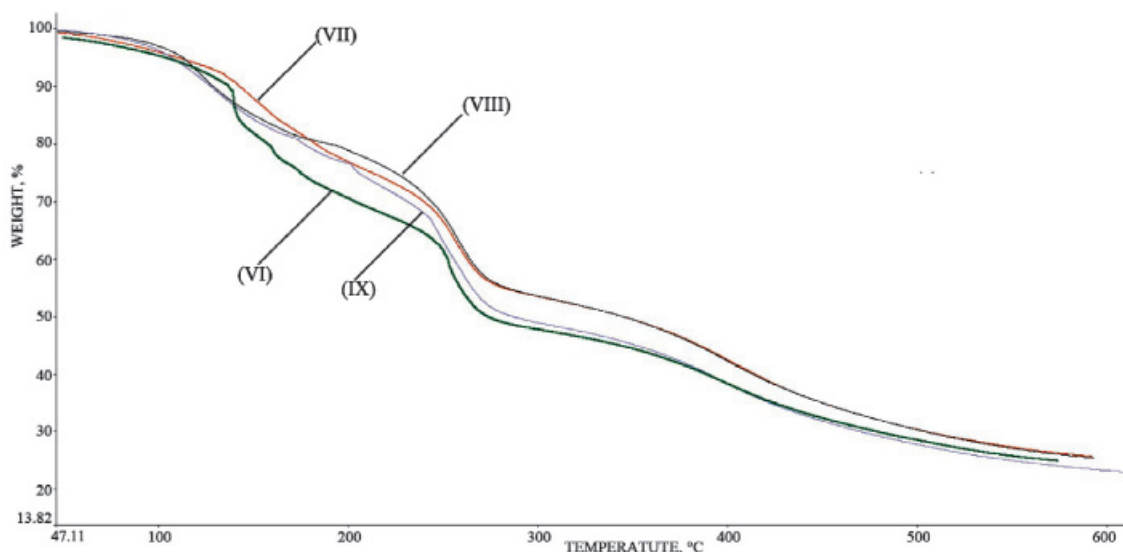


Рис. 3. ТГ кривые опытных образцов АФ (VI–IX) серии 2

Таблица 2

Влияние способа получения АФ на потерю массы при нагревании

Образец АФ	Температура, °С									
	Начало потери массы	70	100	130	160	190	220	250	280	310
		Процент потери массы образцом								
I	47	3,0	5,9	11,8	20,8	29,9	38,8	51,9	55,6	57,8
II	47	3,1	5,0	8,9	13,9	18,6	24,8	35,5	54,5	67,2
III	47	1,7	3,0	10,4	16,3	19,6	23,5	31,8	36,2	46,0
IV	47	4,8	10,6	19,5	27,6	35,0	39,2	47,3	57,6	59,8
V	47	2,3	5,1	14,4	24,0	30,4	36,6	44,1	51,7	53,7
VI	47	1,9	4,2	7,4	15,0	21,3	25,9	33,2	43,7	46,2
VII	47	2,8	4,9	8,6	20,3	27,4	31,6	37,5	49,3	51,3
VIII	47	3,2	9,3	19,7	27,6	30,4	31,3	35,3	48,4	50,9
IX	47	2,7	3,7	7,2	14,8	20,8	25,4	33,0	43,2	45,7

Лабораторные образцы АФ (III–IX) до температуры 70 °С, в зависимости от условий их получения, теряют 1,7–4,8 % массы; до 100 °С потеря массы составила менее 5 %, за исключением образцов АФ (IV) и (VIII), полученных при соотношении реагентов Ф:П:ЭДА = 1:2:2 при 65 °С, как в серии 1, так и в серии 2.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что во избежание образования газовых образований при формировании эпоксидного покрытия при использовании АФ-2 и опытных АФ при отверждении следует обеспечить температуру не более 47 °С.

Выше было высказано положение, что факт содержания легколетучих соединений в отвердителе может быть использован при синтезе вспененных эпоксиполимеров, отверждение которых проходит в компактном объеме. Как правило, количество вводимого порофора при получении эпоксипенополимеров составляет 4–7 % [1, 6].

Исходя из представленных данных о термическом поведении АФ (I–IX), можно полагать, что их использование позволит не вводить в композицию дополнительно порообразователь, что упростит технологию приготовления и будет способствовать ресурсосбережению.

Сделанные посылки были проверены на базовых композициях со смолой марки ЭД-20, отверждаемых промышленным отвердителем АФ-2 (II), либо лабораторным образцом АФ (IX) в присутствии пенорегулятора марки «Пента-483» и без пенорегулятора. ЭД-20 смешивали с отвердителем в течение 90 секунд со скоростью вращения мешалки 600 об/мин. Результаты влияния АФ-2 (II) и АФ (IX) на объем эпоксипенополимера представлены в табл. 3. Эксперимент показал, что объем композиции при отверждении увеличивается в 5–10 раз с образованием полимера, имеющего кажущуюся плотность 0,118–0,040 г/см³.

Таблица 3

Влияние отвердителя на изменение объема и кажущуюся плотность эпоксипенополимера

Состав композиции, мас.ч	Параметр	Значение
ЭД-20:АФ-2 (II) = 100:30	Скорость вращения мешалки, об/мин	600
	ΔV , %	683
	Кажущаяся плотность, г/см ³	0,066
ЭД-20:АФ-2 (II):Пента-483 = 100:30:5	Скорость вращения мешалки, об/мин	600
	ΔV , %	1150
	Кажущаяся плотность, г/см ³	0,040
ЭД-20:АФ (IX) = 100:30	Скорость вращения мешалки, об/мин	600
	ΔV , %	330
	Кажущаяся плотность, г/см ³	0,118
ЭД-20:АФ (IX):Пента-483 = 100:30:5	Скорость вращения мешалки, об/мин	600
	ΔV , %	527
	Кажущаяся плотность, г/см ³	0,076

Примечание. *Пента-483 – пенорегулятор (ТУ 2483-026-40245042-2004).

Выводы

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что аминафенольные отвердители содержат легколетучие компоненты, которые в условиях отверждения эпоксидных олигомеров в компактном объеме могут переходить в газообразное состояние, что, в свою очередь, может быть использовано при синтезе эпоксипенополимеров.

Список литературы

1. Берлин А.А. Пенополимеры на основе реакционно-способных олигомеров / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. – М.: Химия, 1978. – 296 с.
2. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // Композитный мир. – 2006 (07). – № 4. – С. 20–24.
3. Медведева К.А. Новые отверждающие системы для эпоксидно-диановых олигомеров / К.А. Медведева, Е.Н. Черезова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 10. – С. 21–23.
4. 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.

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

6. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 231 с.

References

1. Berlin A.A., Shutov F.A. *Penopolimery na osnove reakcionnosposobnykh oligomerov* [Polymeric foam on the basis of reactive oligomer]. Moscow, Chemistry, 1978, 296 p.
2. Bobylev V.A. *Kompozitnyj mir* [Composite world], no. 4, 2006 (07), pp. 20–24.
3. Medvedeva K.A., Cherezova E.N. *Klei. Germetiki. Tehnologii* [Adhesive. Sealant. Technologies], 2014, no. 14, pp. 21–23.
4. Medvedeva K.A., Cherezova E.N. *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta*. 2011. Vol. 14, no. 14, pp. 201–204.
5. Moshinskij L.Ja. *Jepoksidnye smolyi otverditeli (struktura, svoystva, himija i topologija otverzhenija)* [The epoxy resins and hardeners (structure, properties, chemistry and topologycuring)]. TelAviv, Arkadijapress Ltd Publ., 1995. 370 p.
6. Chernin I.Z., Smehov F.M., Zherdev Ju.V. *Jepoksidnye polimery i kompozicii* [Epoxy polymers and compositions]. Moscow, Chemistry, 1982, 231 p.