УДК 678.632

Исследование термических свойств фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных бензиламином

Study of thermal properties of phenolformaldehyde oligomers functionalized by benzylamine

М.Н. АМИРАСЛАНОВА, А.П. АЛИЕВА, Н.М. АЛИЕВА, А.Д. КУЛИЕВ, М.ДЖ. ИБРАГИМОВА, М.Б. ГУСЕЙНОВА, Р.А. РУСТАМОВ, Ш.Р. АЛИЕВА

M.N. AMIRASLANOVA, A.P. ALIYEVA, N.M. ALIYEVA, A.D. KULIYEV, M.DZ. IBRAGIMOVA, M.B. QUSEYNOVA, R.A. RUSTAMOV, SH.R. ALIYEVA

Институт Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики, Баку

Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku

amenzer@mail.ru

Исследованы термические свойства фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных бензиламином. Изучена зависимость термических характеристик от состава олигомеров, а также продуктов их превращения. Термогравиметрические и дифференциально-термические исследования проведены как в инертной среде – в атмосфере азота, так и в среде воздуха. Сделаны соответствующие выводы.

Ключевые слова: фенолформальдегидные олигомеры, бензиламин, поликонденсация, этерификация, н-бутанол, термические свойства

The thermal properties of phenol-formaldehyde oligomers functionalized with benzylamine were investigated. The dependence of thermal characteristics on the composition of oligomers, as well as their conversion products, has been studied. Thermogravimetric and differential-thermal studies were carried out both in an inert medium – in a nitrogen atmosphere, and in an air medium. The appropriate conclusions are made.

Keywords: phenol-formaldehyde oligomers, benzylamine, polycondensation, esterification, n-butanol, thermal properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-18-22

Разнообразие областей применения фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) делает их одними из перспективных среди высокомолекулярных соединений. ФФО часто используют в рецептурах покрытий, связующих, теплоизоляционных материалов, клеев, герметиков, пропиточных составов и др. Улучшение характеристик использованием различных способов получения [1, 2], а также модификацией их рядом органических соединений [3–5], в том числе азотсодержащими соединениями [6–8], связано с реакционноспособностью ФФО и определяет актуальность исследований в этом направлении. Среди свойств ФФО немаловажное значение имеет их термическая стойкость, так как во многих случаях она является основным показателем пригодности материала к эксплуатации. Учитывая вышеизложенное, проведено исследование термических характеристик ФФО, функционализированных бензиламином.

Синтезированы ФФО, модифицированные бензиламином по известной методике [9]. Далее полученные олигомеры подвергнуты повторной поликонденсации в среде растворителя, с последующей этерификацией н-бутиловым спиртом. Цель проведённых исследований обоснована в предыдущих публикациях [10, 11]. Для исследования выбраны олигомеры резольного типа, полученные при мольном соотношении фенола, формальдегида и модификатора 1:1,2:(0,2–0,4), обладающие наиболее удовлетворительными показателями физико-механических характеристик в составе эпоксидных композиций.

Проведены исследования термических свойств модифицированных олигомеров методом термического анализа. Анализы (ТГ/dТГ, ДТА/dДТА) проведены на термоанализаторе Yupiter STA449F_3 (NETZSCH, Германия) в атмосфере азота в диапазоне температур 25–600°С, скорость повышения температуры 10°С/мин. Изучено изменение массы в зависимости от температуры. Ниже приведены кривые термогравиметрического анализа (ТГА) для резольного олигомера, модифицированного 0,2 молями бензиламина (рис. 1), продукта его повторной поликонденсации (рис. 2) и этерификации последнего н-бутанолом (рис. 3).

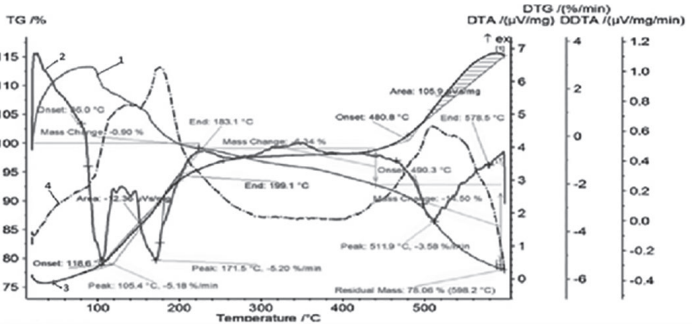

Рис. 1. Кривые ТА ФФО, модифицированного 0,2 моль бензиламина на 1 моль фенола: *1* – ТГ, *2* – dТГ, *3* – ДТА, *4* – dДТА.

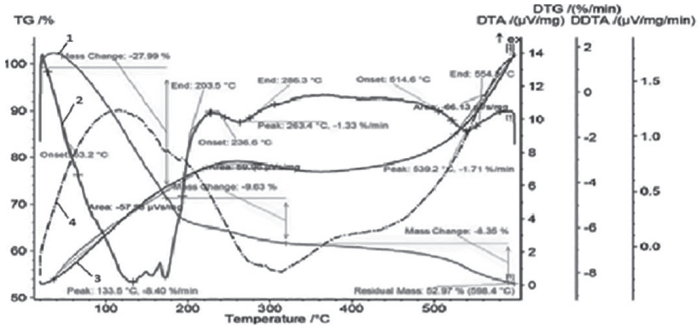

Рис. 2. Кривые ТГА продукта повторной поликонденсации ФФО, модифицированного 0,2 моль бензиламином на 1 моль фенола: *1* – ТГ, *2* – dТГ, *3* – ДТА, *4* – dДТА.

Числовые значения результатов ТГА приведены в таблицах 1 и 2.

В результате анализа кривых выявлено, что среди анализируемых образцов у ФФО, модифицированных бензиламином, при 100°С

потери в массе не наблюдается, а наоборот – остаточная масса выше 100% с разницей 10,5%. Учитывая отсутствие вероятности окисления, а также экзоэффектов (образцы подвергаются деструкции в инертной атмосфере), это может быть связано с набуханием и вспениванием образцов, поры при котором заполняются инертным газом из среды. Значительная потеря массы образцов до 200°С, сопровождаемая эндоэффектами, может быть связана с выделением низкомолекулярных веществ. Однако следует отметить, что в случае исходного олигомера этого не наблюдается, а для продуктов его превращения этими веществами являются диоксан – для образца №2, н-бутанол – для образца №3. Выше 300°С деструктивные процессы сравнительно заметно выражены у модифицированного бензиламином ФФО. Так как, если у этого образца потери массы в интервале температур 300–600°С равны 18,5%, то для двух последующих продуктов его превращения данный показатель составляет соответственно 12% и 9%. Следовательно, последние термически более стабильны в сравнении с исходным олигомером. В общем, остаточная масса всех продуктов при температуре 600°С довольно высокая – от 53 до 78%.

Таблица 1. Изменение массы образцов в зависимости от температуры.

№ п/п	Образцы олигомеров 100	Остаточная масса, %, при температуре, °С					
		200	300	400	500	600	
1	ФФО, модифицированный бензиламином	110,5	100	96,5	94,5	87,5	78
2	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированнного бензиламином	92	67	65	62	60	53
3	Этерифицированный бензиламинсодержащий ФФО	89	74	70	69	65	61

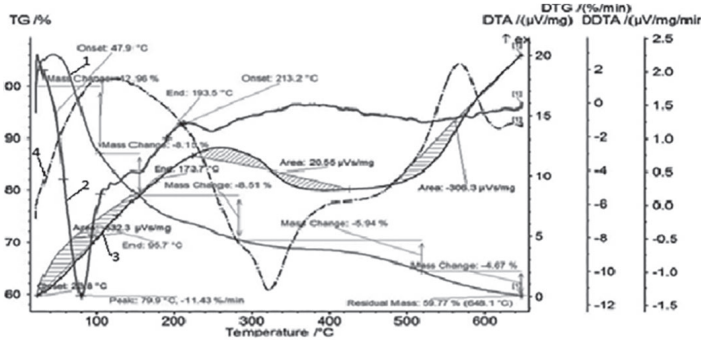

Рис. 3. Кривые ТГА этерифицированного бензиламинсодержащего ФФО: *1* – ТГ, *2* – dТГ, *3* – ДТА, *4* – dДТА.

Что касается тепловых эффектов при деструкции ФФО, функционализированных бензиламином, у исходного олигомера термическое разложение протекает в двух, а для продуктов его превращения – в трёх стадиях. Значительные эндоэффекты у исходного олигомера выражены в интервале температур от 86 до 183,1°С, и тепловой эффект, оцененный по площади, соответствующей интервалу эндотермического процесса и выраженной на dДТА кривых, приобретает высокое значение – 1236 мкВ·с/мг. Эндоэффекты могут быть связаны с выделением низкомолекулярных веществ, например, воды, остатков исходных фенола, формальдегида, а также частичным разрушением слабых связей в олигомерных макромолекулах, разложением метилольных групп с выделением воды и т.д. Несмотря на многостадийность деструкционных процессов, у образцов 2 и 3 они начинаются при сравнительно низкой температуре, но протекают в более широком температурном интервале по сравнению с исходным олигомером, соответственно от 53,2 до 203,5°С и от 47,9 до 193,5°С, но тепловые эффекты небольшие, особенно у образца №2. Различие в температурах деструкции свидетельствует о различном характере процессов разложения, которые сопровождаются низкими тепловыми эффектами у двух продуктов превращения. Очевидно, после ~200°С глубоких деструкционных процессов не наблюдается, кривые дифференциально-термического анализа находятся почти параллельно оси абцисс. Аналогичные высказывания уместны и относительно термогравиметрических показателей.

Для более детального изучения термических свойств проведены исследования в атмосфере воздуха. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проведён на дериватографе LINSEIS марки STA PT 1600 производства Германии в атмосферных условиях со скоростью повышения температуры 10°С/мин в интервале до 1000°С. Зафиксированы изменения массы образцов.

Анализы проведены для олигомеров, описанных выше, с числом молей бензиламина на 1 моль фенола – 0,2. Также для сравнения исследованы образцы, полученные с использованием 0,4 моль бензиламина на 1 моль фенола. Термогравиметрические кривые образцов показаны на рисунках 4–9.

Изменение массы образцов олигомеров в зависимости от температуры приведено в таблице 3.

Как видно из данных таблицы 3, деструкционные процессы наблюдаются до температуры 700°С, а при дальнейшем повышении температуры до 1000°С значительных изменений не зафиксировано. При 100°С для всех образцов потери в массе невысокие, и в ряду олигомеров с различным числом молей бензиламина (образцы 1, 2, 3 и 4, 5, 6) выражено уменьшение остаточной массы образцов. При данной температуре улетучиваются вода, растворители – диоксан (у образцов 2 и 5), диоксан и н-бутанол (у образцов 3 и 6) и т.д. Увеличение содержания бензиламина в аналогичных олигомерных составах (образцы 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6) приводит к меньшей потере массы. Схожая картина наблюдается и при 200°С, но массовые потери несколько больше. Следует отметить, что до 400°С изменения не существенны, но вышеуказанные закономерности в основном соблюдаются. То же самое можно сказать о процессах, имеющих место при температуре 500°С. Как правило, при отмеченной температуре деструкционные показатели ограничиваются незначительными эндоэффектами, что указывает на отсутствие окислительных процессов. Основательные изменения на кривых ТГ и ДТА зафиксированы выше 500°С, и продолжаются почти до 700°С. При этой температуре образцы теряют основную массу, но это является результатом окисления олигомеров, сопровождающегося ярко выраженными экзо-эффектами на кривых. Разница в остаточных массах олигомеров выше 700°С небольшая в отличие от аналогичных показателей, наблюдаемых до 600°С. Но остаточная масса этерифицированных олигомеров при всех

Таблица 2. Тепловые эффекты и температурные показатели ФФО, функционализированных бензиламином, при термической деструкции в интервале температур 25–650°С в среде азота.

№	№ стадий деструкции	Образцы олигомеров	Начальная температура деструкции, °С	Конечная температура деструкции, °С	Температура, соответствующая пику эндоэффекта на ДТГ кривых, °С	Тепловой эффект, оцененный по площади, на кривых ДДТА, соответствующий отдельным стадиям деструкции, мкВс/мг
1	I II	ФФО, модифицированный бензиламином	86 490,3	183,1 600	105,4 и 171,5 511,9	1236 105,9
2	I II III	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированнного бензиламином	53,2 236,6 514,6	203,5 286,3 554,8	133,5 263,4 539,2	57,58 59,96 66,13
3	I II III	Этерифицированный бензиламинсодержащий ФФО	47,9 > 200 ~ 480	95,7/193,5 – –	79,9 – –	632,3 20,55 306,3

Таблица 3. Изменение массы образцов олигомеров в зависимости от температуры.

№	Олигомеры	Масса образцов, %, при температуре, °С									
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола	95,2	76,1	74,2	71,0	62,0	34,0	10,0	7,0	7,0	8,0
2	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола	87,5	54,0	52,0	49,1	43,0	20,0	10,0	10,0	10,0	10,0
3	Этерифицированный н-бутанолом продукт повторной поликонденсации ФФО (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,2 моль на 1 моль фенола)	65,5	29,5	27,0	24,5	17,0	7,0	6,0	6,0	6,0	6,0
4	ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,4 моль на 1 моль фенола	96,0	79,0	71,5	67,5	59	32,0	8,0	8,0	8,0	8,0
5	Продукт повторной поликонденсации ФФО, мод. бензиламином в расчете 0,4 моль на 1 моль фенола	93,5	71,5	66,0	59,5	48,5	19,5	10,0	10,0	10,0	10,0
6	Этерифицированный н-бутанолом продукт повторной поликонденсации ФФО (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,4 моль на 1 моль фенола)	80,5	55,5	50,8	46,0	39,0	19,5	10,5	10,0	10,0	10,0

температурах меньше, как в сравнении с исходным олигомером, так и с продуктом его повторной поликонденсации в растворителе – диоксане. Но по кривым не наблюдаются глубокие деструкционные процессы, связанные с разрушением олигомерной цепочки макромолекул, скорее всего, происходит выделение легколетучих компонентов или же разложение с выделением последних. Возможно протекание процессов отверждения с взаимодействием функциональных групп отдельных олигомерных молекул (например, метилольных, гидроксильных, аминных групп) с выделением воды, CO_2, NH_3 и т.д.

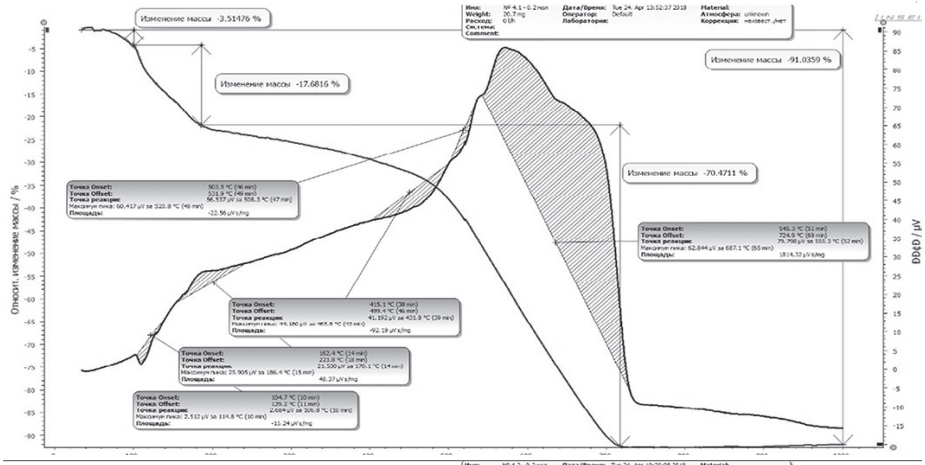

Рис. 4. ТГ кривые ФФО, модифицированного бензиламином в расчёте 0,2 моль на 1 моль фенола.

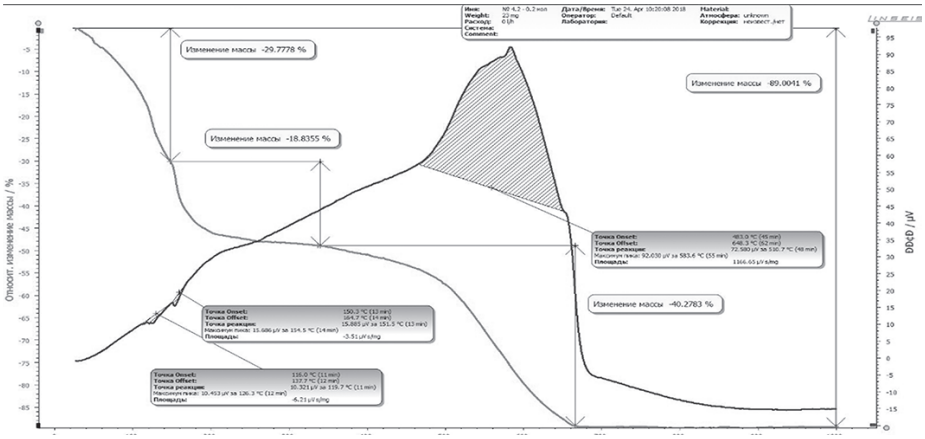

Рис. 5. ТГ кривые продукта повторной поликонденсации ФФО, модифицированного бензиламином в расчёте 0,2 моль на 1 моль фенола.

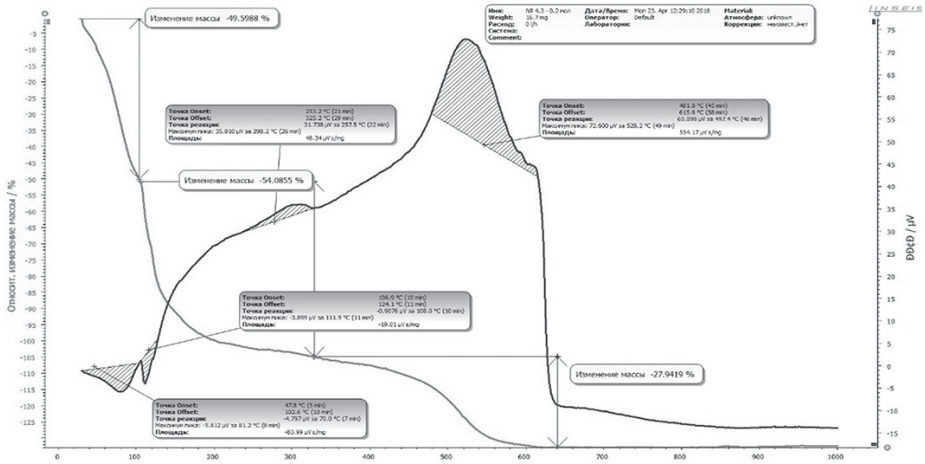

Рис. 6. ТГ кривые продукта повторной поликонденсации ФФО, этерифицированного н-бутанолом (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,2 моль на 1 моль фенола).

Таблица 4. Тепловые эффекты и температурные показатели ФФО, функционализированных бензиламином при термической деструкции в среде воздуха в интервале температур от 25 до 1000°С.

№	Образцы олигомеров	№ стадий деструкции	Начальная температура деструкции, °С	Конечная температура деструкции, °С	Температура пика деструкции, °С	Тепловой эффект, соответствующий отдельным стадиям деструкции, мкВс/мг
1	ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола	I II III IV V	104,7 162,4 415,1 503,9 545,3	129,2 223,8 499,4 531,9 724,9	114,8 186,4 465,6 520,8 687,1	-15,24 48,37 -92,19 -22,56 1814,32
2	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола	I II III	116,0 150,3 483,0	137,7 164,7 648,3	126,3 154,5 583,6	-6,21 -3,51 1166,65
3	Этерифицированный н-бутанолом продукт повторной поликонденсации ФФО (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,2 моль на 1 моль фенола)	I II III IV	47,8 106,9 253,2 481,8	102,6 124,1 325,2 615,6	81,2 111,9 298,2 528,2	-83,99 -19.01 48,34 554,17
4	ФФО, модифицированный. бензиламином в расчете 0,4 моль на 1 моль фенола	I II III IV	92,8 184,0 412,7 529,4	118,9 224,0 510,8 687,6	106,4 199,9 466,9 568,6	- - -133,64 526,32
5	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,4 моль на 1 моль фенола	I II III IV	141,1 241,4 530,5 565,9	156,9 312,5 551,4 622,4	146,3 292,1 534,7 580,3	-4,92 34,60 8,64 152,28
6	Этерифицированный н-бутанолом продукт повторной поликонденсации ФФО (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,4 моль на 1 моль фенола)	I II III IV V	27,9 137,8 303,5 486,5 550,0	125,6 166,5 384,5 542,4 636,5	107,1 158,6 330,5 518,8 626,1	-147,03 -4,96 -92,51 34,32 784,76

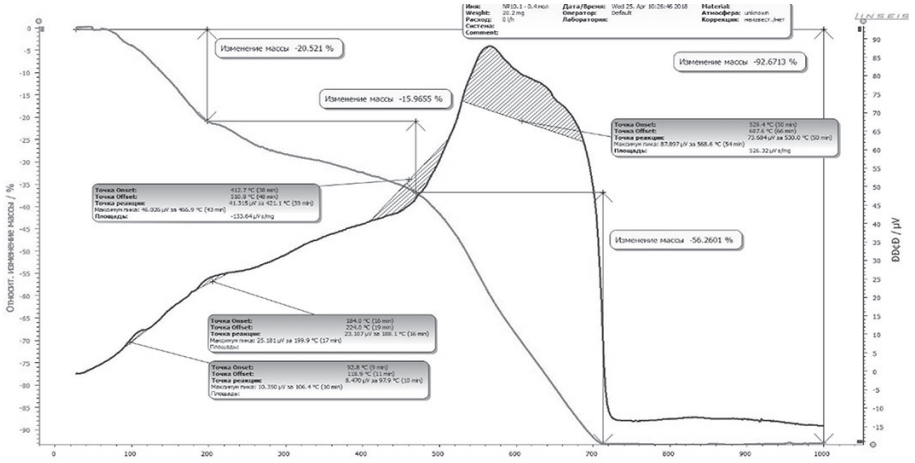

Рис. 7. ТГ кривые ФФО, модифицированного бензиламином в расчёте 0,4 моль на 1 моль фенола.

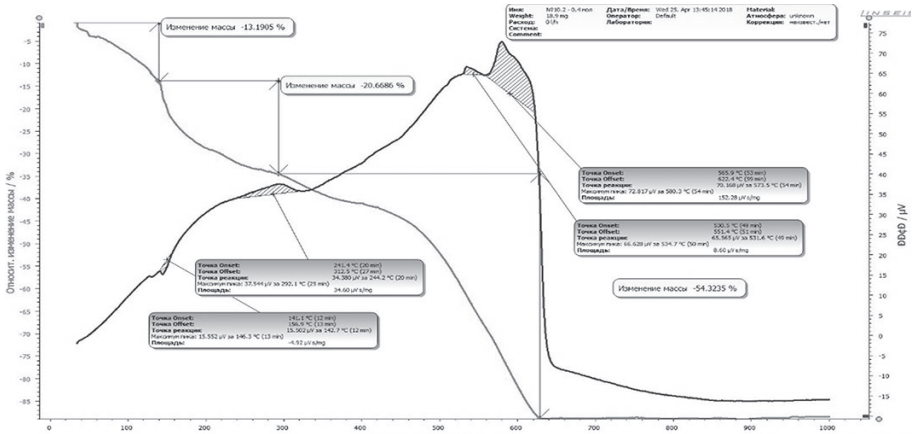

Рис. 8. ТГ кривые продукта повторной поликонденсации ФФО, модифицированного бензиламином в расчёте 0,4 моль на 1 моль фенола.

Исследованы тепловые эффекты (эндо- и экзоэффекты), наблюдаемые в отдельных стадиях термической деструкции. Определены температуры, при которых наблюдается максимальная деструкция на каждой стадии. По полученным данным сделаны предположения о характере деструкционных процессов (выделение легколетучих веществ, разложение, отверждение, окислительные процессы и т.д.). Вышеуказанные показатели приведены в таблице 4. В таблице описаны пики, указывающие на поглощение или выделение теплоты.

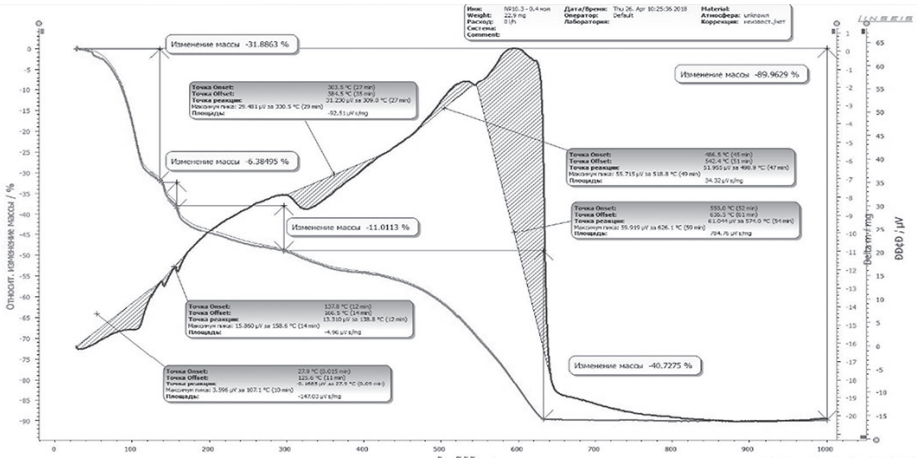

Рис. 9. ТГ кривые продукта повторной поликонденсации ФФО, этерифицированного н-бутанолом (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,4 моль на 1 моль фенола).

Как видно из данных таблицы, эндоэффекты наблюдаются в основном при низких температурах и имеют сравнительно малые значения. В пределах ~500°С начинается проявление экзоэффектов с более высокими значениями тепловыделения. Это означает, что при начальных температурах выделяются легколетучие компоненты, а затем происходит деструкция связей в олигомерной цепи. С повышением температуры проявляются окислительные процессы с выделением большого количества теплоты, которые заканчиваются в пределах ~700°С. Дальнейшее повышение температуры не отражается на термогравиметрических и дифференциально-термических показателях, изменений не наблюдается. Особых закономерностей в тепловых показателях в зависимости от количества аминного модификатора в олигомерных структурах для аналогичных составов (образцы 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6), а также в ряду различных структур с одинаковым количеством амина не отмечено, в основном очевидно снижение суммы выделяемой энергии (образцы 1, 2 и 3, образцы 4 и 5).

В заключение можно прийти к выводу о полной окислительной деструкции олигомерных макромолекул в пределах 700°С с остаточной массой от 6 до 10,5%, до 1000°С, при этом имеет место умеренное снижение остаточной массы образцов до 600°С. Сравнение аналогичных показателей, полученных во время деструкции олигомеров в инертной и окислительной средах, указывает на преобладание деструкции, связанной с окислительными процессами, а не разрушением химических связей. Нельзя утверждать наличие повышения термостойкости олигомеров после химических превращений, данные указывают на обратное. Но предварительные исследования физико-механических свойств композиционных покрытий на основе этерифицированных олигомеров свидетельствует о высоких качественных показателях последних при эксплуатации, где, вероятно ,имеет место положительное влияние процессов отверждения.

Рассмотрено также влияние количества модификатора – бензиламина – на термостойкость олигомеров аналогичного состава. Очевидно улучшение термических характеристик с повышением его содержания, в частности, увеличение остаточного количества при одинаковых температурах.

Проводятся исследования по изучению пленкообразующих свойств синетезированных олигомеров в составе композиций с эпоксидными смолами.

Литература

1. Амирасланова М.Н. Новые способы синтеза фенолформальдегидных олигомеров // Пластические массы. 2015. №3–4. С. 18–23.
2. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе // Научное обозрение. Технические науки. 2017. №2. С. 15–28.
3. Петрова А.П. Повышение термостойкости клеящих систем на основе фенолформальдегидных олигомеров при модификации карборанами // Новости материаловедения. Наука и техника. 2017. №1(25). С. 3.
4. Наибова Т.М., Мамедова А.А., Гаибова Н.М. Клеевые композиции на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленого ряда // Энциклопедия инженера-химика. 2014. №8. С. 28–30.
5. Синяков С.Д., Застрогина О.Б., Павлюк Б.Ф. Композиции на основе фенолформальдегидных смол, модифицированных поливинилацеталями // Новости материаловедения. Наука и техника. 2018. №1–2(29). С. 8.
6. Амирасланова М.Н., Абдуллаева Н.Р., Алиева Н.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А, Алиева А.П. Термические свойства моноалкил (C_8–C_{12})фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных азотсодержащими соединениями // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. №3. С. 24–31.
7. Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Юсубов Ф.Ф. Модификация фенолформальдегидных олигомеров п-метиланилином //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2016. №2–1. С. 53–56.
8. Тагашева Р.Г., Файзрахманов И.Р., Брусько В.В., Бухаров С.В. Получение антикоррозионных составов на основе фенольной смолы и циклогексиламина// Вестник Казанского Технологического Универститета. 2015. №18. С. 65–67.
9. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.İ., Abbasov V.M. Obtaining of phenol-formaldehyde oligomers, modified by imidazolines // 2nd İnternational Turkic World Conference on Chemical Sciences and Techologies (2nd ITWCCST). Book of Abstracts. Volume II. Skopje, Macedonia. P. 247.
10. Amiraslanova M.N., Алиева А.П., Ибрагимова М.Дж., Мамедзаде Ф.А., Юсифзаде Ф.Ю. Синтез и исследование структуры азотсодержащих гибридных фенолформальдегидных олигомеров и продуктов их этерификации н-бутанолом // Башкирский Химический Журнал. 2022. №1. Т. 29. С. 37–45.
11. Алиева А.П. Исследование физико-механических свойств азотсодержащих эпоксифенольных покрытий // Промышленное производство и использование эластомеров. 2022. №1. С. 16–23.