

Леса России и хозяйство в них. 2025. № 2 (93). С. 141–159.

Forests of Russia and economy in them. 2025. № 2 (93). P. 141–159.

Научная статья

УДК 674.419.32 + 665.939.57 + 66.095.92

DOI: 10.51318/FRET.2025.93.2.017

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

Антон Юрьевич Тесленко¹, Олег Федорович Шишлов²,
Виктор Владимирович Глухих³, Олег Stanisлавович Ельцов⁴

^{1,2} Уралхимпласт, Нижний Тагил, Россия

^{2,3} Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

⁴ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

¹ a.teslenko@ucp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2729-6393>

² o.shishlov@ucp.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4656-5969>

³ gvictor@el.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6120-1867>

⁴ o.s.eltssov@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4681-2616>

Аннотация. Настоящая статья посвящена изучению физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы, формируемой посредством реакции отверждения между эпоксидной смолой и карданолсодержащим основанием Манниха – фенолкамином. Актуальность исследования обусловлена потребностью в создании экологически чистых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Уникальные свойства карданолсодержащей эпоксидной матрицы, такие как низкая токсичность, отличная адгезия к разнообразным поверхностям, повышенная химическая устойчивость и способность к отверждению при пониженных температурах, делают этот материал перспективным для использования в различных промышленных секторах, требующих подобных качеств. Экологическая значимость карданолсодержащей эпоксидной матрицы усиливается благодаря использованию карданола, извлекаемого из скорлупы орехов кешью, что согласуется с современными трендами устойчивого развития и минимизации негативного влияния на природу. В ходе обзора литературы рассмотрены преимущества карданолсодержащих оснований Манниха относительно традиционных отвердителей эпоксидных смол; продемонстрировано многообразие аминов и альдегидов, применяемых для синтеза фенолкаминов. На основе результатов анализа литературного обзора для синтеза фенолкамина были выбраны сырьевые компоненты исходя из их доступности, экономичности и технологических преимуществ. Предложенная методика синтеза фенолкамина базируется на ранее накопленном авторами опыте и позволяет получать фенолкамины в соответствии с установленными проектными нормами. Полученные результаты анализов, спектрометрии синтезированного фенолкамина свидетельствуют о соответствии параметров полученного продукта проектным нормам и подтверждают образование фенолкаминовых структур. Дополнительно опробована методика определения амин-протон эквивалентного веса методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показана возможность успешного изготовления карданолсодержащей эпоксидной матрицы, а также изучены физико-механические свойства карданолсодержащей эпоксидной матрицы и установлено, что она пригодна для производства древесно-композитных материалов с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: карданол, фенолкамин, основания Манниха, карданолсодержащая эпоксидная матрица

Для цитирования: Изучение физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы / А. Ю. Тесленко, О. Ф. Шишлов, В. В. Глухих, О. С. Ельцов // Леса России и хозяйство в них. 2025. № 2(93). С. 141–159.

Original article

RESEARCH OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A CARDANOL-CONTAINING EPOXY MATRIX

Anton Yu. Teslenko¹, Oleg F. Shishlov², Viktor V. Glukhikh³, Oleg S. Eltsov⁴

^{1,2} Uralchimplast, Nizhny Tagil, Russia

³ Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

⁴ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

¹ a.teslenko@ucp.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2729-6393>

² o.shishlov@ucp.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4656-5969>

³ gvictor@el.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6120-1867>

⁴ o.s.eltsov@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4681-2616>

Abstract. This article is devoted to the research of the physical and mechanical properties of a cardanol-containing epoxy matrix formed by a curing reaction between an epoxy resin and a cardanol containing Mannich base – phenalkamine. The relevance of this research is driven by the need for environmentally friendly materials with high performance characteristics. The unique properties of the cardanol-containing epoxy matrix, such as low toxicity, excellent adhesion to various surfaces, increased chemical resistance, and the ability to cure at lower temperatures, make it promising for use in industrial sectors that requiring such qualities. The environmental significance of the cardanol-containing epoxy matrix is enhanced by the use of cardanol extracted from cashew nut shells, which aligns with modern trends in sustainable development and minimizing negative impacts on nature. In reviewing the literature, we have examined the advantages of Mannich bases containing cardanol over traditional epoxy hardeners, the variety of amines and aldehydes used in phenalkamine synthesis is demonstrated. Based on the results of the literature review analysis, raw materials were selected for phenalkamine synthesis based on their availability, cost-effectiveness, and technological advantages. The proposed method for synthesizing phenalkamine is based on the experience previously gained by the authors and allows obtaining phenalkamines according to established design standards. The obtained analytical and spectroscopic data of the synthesized phenalkamine indicate that the resulting product parameters meet design standards and confirm the formation of phenalkamine structures. Additionally, a method for determining amine-proton equivalent weight using differential scanning calorimetry has been tested. The possibility of successful manufacture of a cardanol-containing epoxy matrix has been demonstrated, as well as its physical and mechanical properties have been studied and it has been determined that the cardanol-containing epoxy matrix is suitable for producing wood-composite materials with improved properties.

Keywords: cardanol, phenalkamine, Mannich bases, cardanol-containing epoxy matrix

For citation: Research of physical and mechanical properties of a cardanol-containing epoxy matrix / A. Y. Teslenko, O. F. Shishlov, V. V. Glukhikh, O. S. Eltsov // Forests of Russia and economy in them. 2025. № 2(93). P. 141–159.

Введение

Карданолсодержащая эпоксидная матрица (КЭМ) является результатом реакции отверждения, протекающей между эпоксидной смолой (ЭС) и карданолсодержащим основанием Манниха – фенолкамином (Ф) (рис. 1). Благодаря фенолкамину, входящему в состав эпоксидной матрицы, последняя обладает рядом свойств, выделяющих ее на фоне других эпоксидных матриц, полученных с использованием традиционных аминных отвердителей (полиэтиленполиаминов, аминофенолов и др.).

Фенолкамины как отвердители эпоксидных смол впервые были разработаны компанией «3М» в 1970-х годах. Интерес к такого рода отверди-

телям обусловлен тем, что одним из сырьевых компонентов для синтеза фенолкаминов является сырье растительного происхождения – карданол, который получают дистиляцией декарбоксилированной жидкости скорлупы орехов кешью. Также карданолсодержащие основания Манниха обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционно используемыми отвердителями эпоксидных смол, например, такими как возможность использования композиций, не содержащих растворителей; низкая токсичность; высокая адгезия к различным поверхностям; высокая химическая стойкость; способность отверждать эпоксидные композиции при низких температурах ($\sim 0 \dots -5^\circ\text{C}$) и др. (Parambath, 2017; Пакен, 1962).

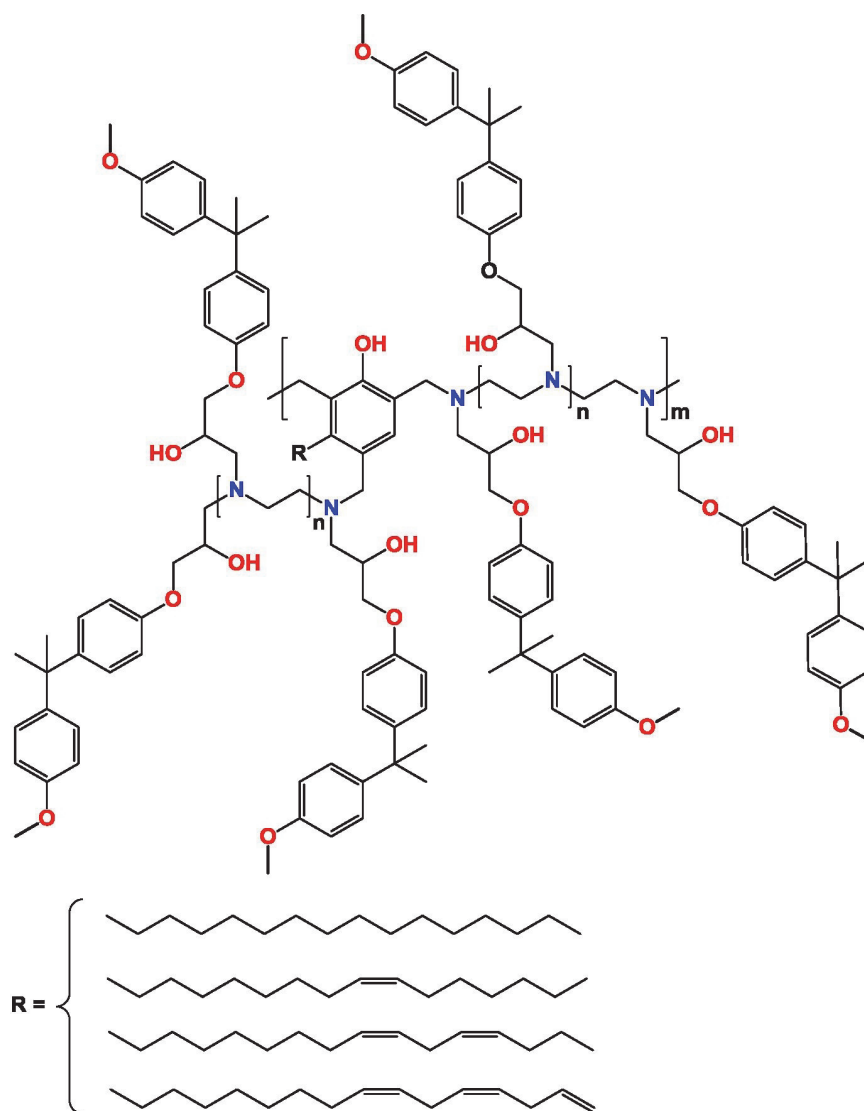


Рис. 1. Фрагмент структурной формулы карданолсодержащей эпоксидной матрицы

Fig. 1. Fragment of the structural formula of a cardanol-containing epoxy matrix

Отдельно стоит отметить, что карданол представляет собой смесь четырех C_{15} алк(-ен)илпроизводных фенола, содержащих алк(-ен)ильный заместитель в метаположении относительно гидроксильной группы, рис. 2 (Шишлов, 2022).

Карданолсодержащие основания Манниха получают путем конденсации аминов различной

структуры, формальдегида и карданола. Выбор компонентов для синтеза фенолкаминов определяется направлением их дальнейшего использования и сферой применения (Перспективные связующие..., 2020; Тесленко и др., 2024).

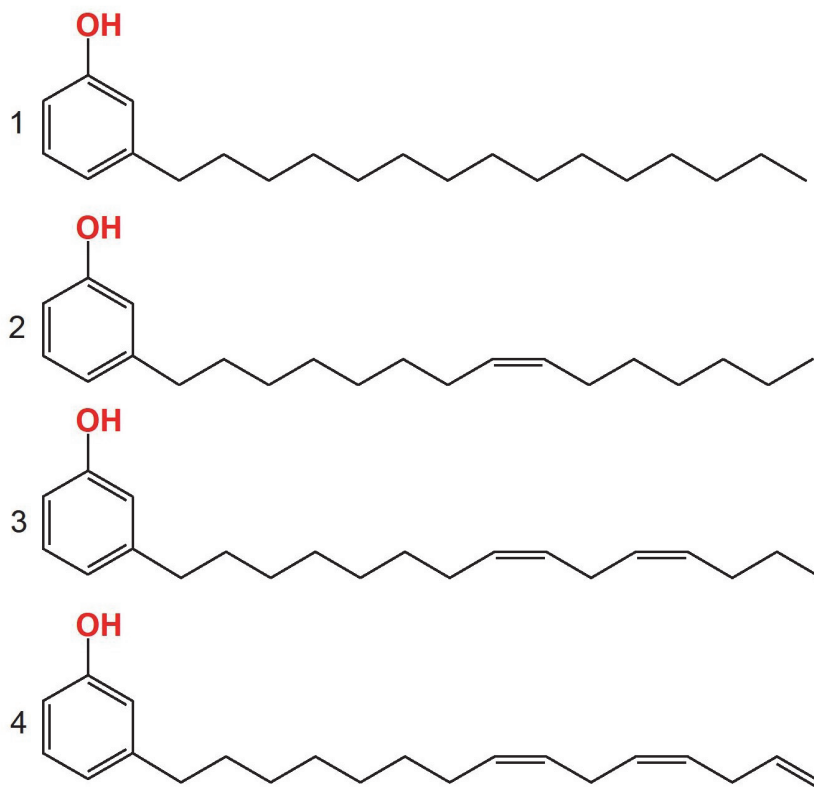


Рис. 2. Структурные формулы входящих в состав карданола соединений:
 1 – 3-пентадецилфенол; 2 – 3-(8'(Z)-пентадеценил)фенол; 3 – 3-(8'(Z),11'(Z)-пентадекадиенил)фенол;
 4 – 3-(8'(Z),11'(Z),14'-пентадекатриенил)фенол
 Fig. 2. Structural formulas of compounds contained in cardanol:
 1 – 3-pentadecylphenol; 2 – 3-(8'(Z)-pentadecenyl)phenol; 3 – 3-(8'(Z),11'(Z)-pentadeca-dienyl)phenol;
 4 – 3-(8'(Z),11'(Z),14'-pentadecatrienyl)phenol

Цель, задачи, методика и объект исследования

Целью данной работы является исследование физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы.

Задачи, поставленные для достижения цели:

- синтез фенолкамина, изучение его показателей;
- исследование структуры фенолкамина спектральными методами ИК и ЯМР, подтверждение образования фенолкаминовых структур;

- определение амин-протон эквивалентного веса синтезированного фенолкамина;
- изучение физико-технологических свойств рабочей смеси ЭС:Ф;
- изготовление листов карданолсодержащей эпоксидной матрицы;
- исследование физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы.

Объектом исследования являются физико-механические свойства карданолсодержащей эпоксидной матрицы.

В работе для описания полученного фенолкамина и его смесей с эпоксидной смолой были использованы следующие стандарты:

ТУ 20.59.59-1686-55778270–2018 с изм. 1 «Отвердители эпоксидных смол марок «Кардамин»;

ГОСТ Р 57779 «Смолы фенольные. Определение времени гелеобразования на полимеризационной плитке»;

ГОСТ Р 55135 «Пластмассы. Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК). Ч. 2: Определение температуры стеклования».

Физические свойства карданолсодержащей эпоксидной матрицы определяли по следующим стандартам:

ГОСТ 9621, п. 3.2 «Древесина слоистая клееная»; ГОСТ 3916.1, ISO 8302:1991 «Теплоизоляция. Определение термического сопротивления и соответствующих характеристик при стационарном тепловом режиме»;

ГОСТ 4650 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения» (за 24 ч, при $23 \pm 2^\circ\text{C}$);

ГОСТ 24621 «Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору)».

Механические свойства определяли по следующим стандартам:

ГОСТ 4651 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие»;

ГОСТ Р 56785 «Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов»;

ГОСТ Р 56805 «Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе»;

ГОСТ 56799 «Композиты полимерные. Метод определения механических характеристик при сдвиге на образцах с V-образными надрезами»;

ГОСТ 4647 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи».

Полученный массив данных был проанализирован на наличие выбросов и последние были исключены. Для работы использовались усредненные значения изучаемых свойств.

Также в работе нами были использованы следующие приборы:

- инфракрасный спектрофотометр IR Prestige-21 с преобразованием Фурье, SHIMADZU (Япония);

- дифференциально сканирующий калориметр DSC 823e/700, MettlerToledo (Швейцария);

- термогравиметрический анализатор TGA/SDTA851e/SP1100, MettlerToledo (Швейцария);

- спектрометр ядерного магнитного резонанса ЯМР-фурье-спектрометр AVANCE NEO (600 МГц/151 МГц для ^{13}C), Bruker BioSpin AG, Швейцария;

- тепломер Lambda-Meter EP500e, прибор с изолированным нагревательным элементом Lambda-Messtechnik GmbH, Германия;

- универсальная разрывная машина Inspekt BlueTable 20kN, Hegewald & Peschke Mess- und Pruftechnik GmbH (Германия).

Результаты и их обсуждение

Литературный обзор. Для выбора компонентов и условий синтеза фенолкамина нами был проведен краткий обзор литературы (Tollens, 1903; Mannich, Braun, 1920; Блик и др., 1948; Гауптман и др., 1979; Кулиев, Мамедов, 1981; Ramasri Synthesis..., 1990; Bucherle et al., 1967; Beno, 1959; Rao, Pathak, 2006; Sandeep et al., 2006; Bimlesh Lochab et al., 2010; Preparation..., 2012; Polyols..., 2012; New aromatic amin..., 2014; Yuan Liu et al., 2014; Kathalewar, Sabnis, 2015; пат. № 3208859, 1965; а.с. № 338094, 1976; а.с. № 883016, 1981; пат. № 6262148, 1960; пат. № 8293132, 2012; пат. № 2019197359, 2019), из которого следует, что для синтеза фенолкамина на основе карданола используются различные амины (линейные этиленамины, циклические этиленамины, ароматические амины, этаноламины и др.), а в качестве альдегида широко используется формальдегид в виде водных растворов различной концентрации и в виде параформальдегида.

Стоит отметить, что среди исследователей не существует единого подхода к способу синтеза фенолкамина, но большая часть использует подход *in situ*, суть которого заключается в образовании в объеме реакционной массы иминиевого иона, который вступает в реакцию электрофильного замещения в ароматическом цикле карданола с образованием основания Манниха.

Для получения фенолкамина (наименование по проекту – «Кардамин Д») в качестве сырьевых

компонентов – амина и альдегида – нами были выбраны этилендиамин и формальдегид в виде параформальдегида соответственно.

Выбор данных соединений в качестве компонентов синтеза обусловлен их широкой доступностью в нашей стране, низкой ценой и некоторыми другими особенностями процесса синтеза феналкамина. В частности, температура кипения этилендиамина при нормальном атмосферном давлении составляет 117–119 °С, что позволяет удалить не вступивший в реакцию амин в более «мягких» технологических условиях, а использование параформальдегида с концентрацией основного вещества ~ 96,0–98,0 % позволяет направить протекание реакции в сторону образования целевого соединения – феналкамина – за счет уменьшения количества водной фазы в реакционной массе.

Методика синтеза, предложенная нами, была сформирована исходя из опыта, полученного в результате выполнения предыдущих работ (Тесленко и др., 2017; Тесленко и др., 2020а, б) и проектных норм синтезируемого феналкамина (табл. 1). Мольное соотношение карданол : этилендиамин : формальдегид выбирали так, чтобы показатели «Динамическая вязкость» и «Аминное число» готового продукта после удаления воды и не вступившего в реакцию амина были в диапазоне проектных норм (табл. 1).

Синтез феналкамина, изучение его показателей. Для синтеза феналкамина использовали четырехгорлую колбу, снабженную верхнеприводной мешалкой, термометром и теплообменником, способным работать как в «прямом», так и в «обратном» режимах, и водокольцевой вакуумный насос.

В реактор загружали 1,0 моль карданола, затем 2,0 моля этилендиамина. Содержимое реактора перемешивали и нагревали до температуры 80 °С. Затем в реакционную массу порционно вносили 2,0 моля формальдегида в течение 120 мин так, чтобы температура реакционной массы не превышала 100 °С. После добавления всего количества формальдегида реакционную массу разогревали до 110–115 °С и выдерживали при данной температуре в течение 60 мин. Затем из полученной реакционной массы под вакуумом удаляли воду и не вступивший в реакцию амин. После завершения процесса вакуумной сушки полученный феналкамин охлаждали до 25–30 °С и сливали в тару хранения готового продукта. Показатели полученного феналкамина представлены в табл. 1.

Исследование структуры феналкамина спектральными методами ИК и ЯМР, подтверждение образования феналкаминовых структур. Полученный нами феналкамин был также охарактеризован с помощью спектральных методов анализа (ИК, ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C).

Таблица 1
Table 1

Показатели качества феналкамина (Кардамин Д)
Quality indicators of phenalkamine Cardamine D

№	Показатель Indicator	Проектируемая норма Design standard	Кардамин Д Cardamine D
1	Внешний вид Apperance	Однородная прозрачная жидкость без механических включений Homogeneous transparent liquid without mechanical inclusions	Соответствует Meets
2	Динамическая вязкость, при 25 °С, мПа·с Dynamic viscosity at 25 °С, mPa·s	2000–3000	2431
3	Аминное число, мгКОН/г Amine value, mgKOH/g	350–400	371
4	Массовая доля воды, %, не более Water content, % by mass, not more than	2,0	0,2

В полученном ИК-спектре феналкамина (рис. 3) были выделены характеристические полосы поглощения (табл. 2). Анализ характеристических полос поглощения позволяет говорить о протекании реакции Манниха и образовании феналкамина.

По результатам зарегистрированных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C можно однозначно утверждать о присоединении этилендиаминового фрагмента к молекуле карданола. Так, в спектре ЯМР ^1H по сравнению с исходным спектром карданола в области 3,83–2,42 м. д. зарегистрированы сигналы NCH_2 метиленовых протонов. Причем анализ интегральной интенсивности указывает на присоединение двух фрагментов $-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2)-\text{NH}-$ к одной молекуле карданола: в области ароматических колебаний наблюдается только два ароматических

протона, тогда как в сильном поле суммарно дополнительно наблюдаются 12 метиленовых протонов (рис. 4).

В спектре ЯМР ^{13}C (сигналы CH и CH_3 направлены вниз, сигналы C и CH_2 – вверх) по сравнению с исходным спектром карданола в области 76–41 м. д. также наблюдаются сигналы углеродов метиленовых групп (рис. 5).

Однозначно определить структуру феналкамина по спектрам ЯМР не представляется возможным по причине образования нескольких продуктов в результате синтеза, в том числе и возможных дополнительных продуктов олигомеризации, но можно предположить, что синтезированный феналкамин имеет следующую структуру (рис. 6).

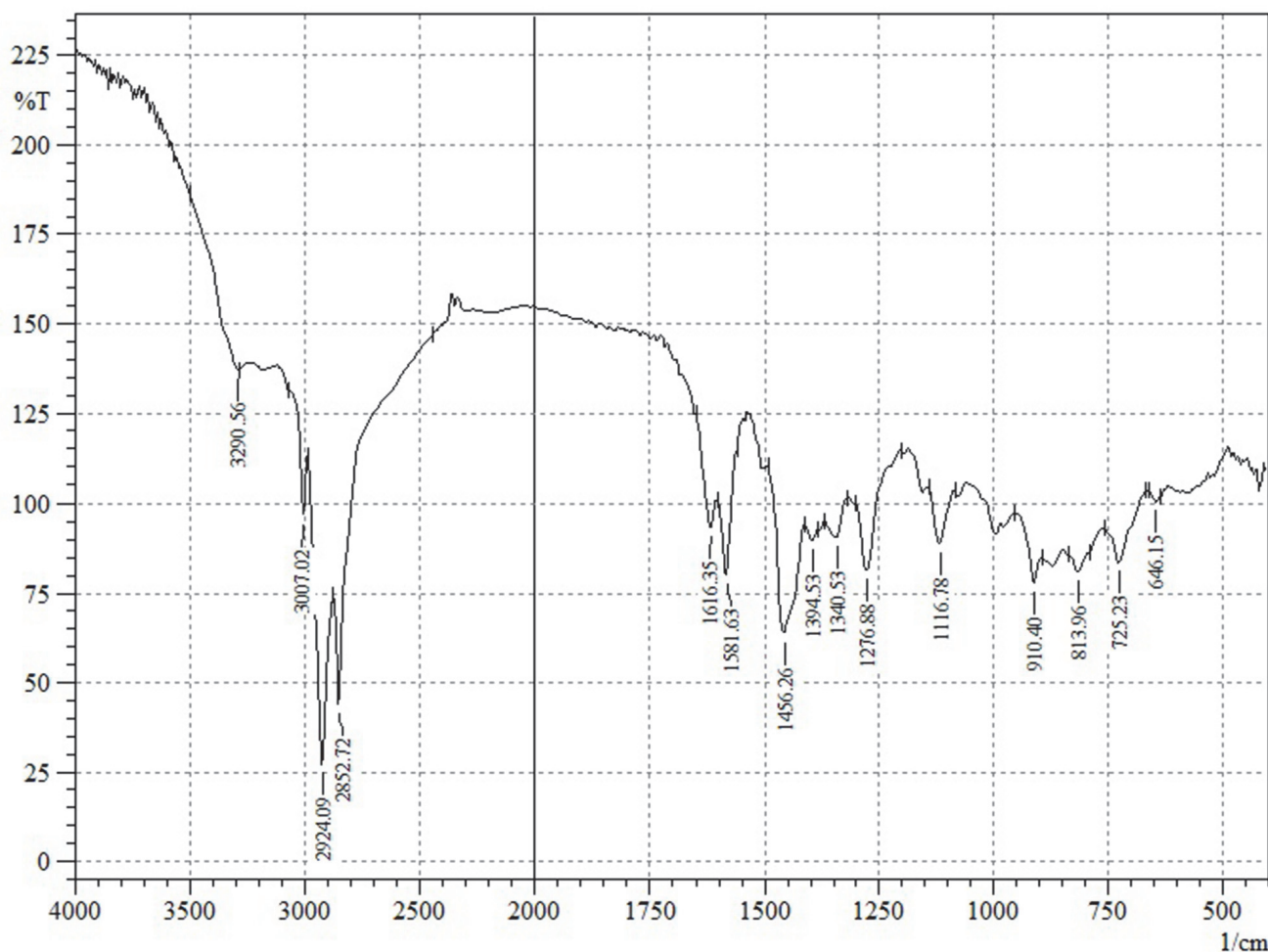


Рис. 3. ИК-спектр феналкамина (Кардамин Д) в диапазоне 400–4000 cm^{-1}
Fig. 3. IR spectrum of phenalkamine (Cardamine D) in the range of 400–4000 cm^{-1}

Таблица 2
Table 2

Данные ИК-спектроскопии фенолкамина (Кардамин Д)
IR spectroscopy data of phenalkamine (Cardamine D)

Положение пика, см ⁻¹ Peak position, cm ⁻¹	Группа Group
3290	вал. колебания –ОН групп val. Oscillations –OH groups
3007	вал. колебания =C–H в алк(-ен)ильном заместителе val. oscillations =C–H in the alk(-en)il substituent
2924	вал. асим. колебания –CH ₂ -групп val. asym. oscillations –CH ₂ -groups
2852	вал. сим. колебания –CH ₂ -групп val. sym. oscillations –CH ₂ -groups
1616	вал. колебания ароматического кольца val. oscillations of the aromatic ring
1581	вал. колебания –NH _x -групп val. oscillations –NH _x -groups
1456	деф. колебания ароматического кольца def. oscillations of the aromatic ring
1394	вал. колебания –N–C-групп val. oscillations –N–C-groups
1340	деф. колебания C–H-групп def. oscillations C–H-groups
1276	деф. колебания –ОН-групп def. oscillations –OH-groups
1116	вал. колебания –N–C-групп val. oscillations –N–C-groups
910	CH неплоское колебание, концевая HRC=CH ₂ CH is a non-planar oscillation, terminal HC=CH ₂
813	деф. колебания –NH _x -групп def. oscillations –NH _x -groups
725	маят. колебания –CH ₂ -групп в алк(-ен)ильном заместителе pend. oscillations of –CH ₂ -groups in alk(-en)strong substitution
646	колебания углеродного скелета в алканах oscillations of the carbon skeleton in alkanes

Определение амин-протон эквивалентного веса синтезированного фенолкамина. Одним из важных параметров аминных отвердителей (АО) эпоксидных смол является амин-протон эквивалентный вес (АНЕВ, г/экв), который позволяет рассчитать стехиометрическое соотношение ЭС : аминый отвердитель:

$$X = \frac{100АНЕВ}{ЕЕВ}, \tag{1}$$

где X – масса аминного отвердителя, требующаяся для отверждения 100 г эпоксидной смолы, г;
 $АНЕВ$ – амин-протон эквивалентный вес аминного отвердителя, г/экв;

$ЕЕВ$ – эпоксидный эквивалентный вес эпоксидной смолы взятой для отверждения, г/экв.

Существуют различные подходы и методы (A study..., 2019; Combined analytical techniques..., 2007; Jeffrey Gotro, 2014) для определения амин-протон-эквивалентного веса отвердителя. Основной подход базируется на знании структурной формулы используемого аминного отвердителя и реализуется по формуле

$$АНЕВ = \frac{M}{n}, \tag{2}$$

где M – молекулярная масса отвердителя, г/моль;
 n – количество протонов, находящихся при первичных, вторичных аминогруппах отвердителя.

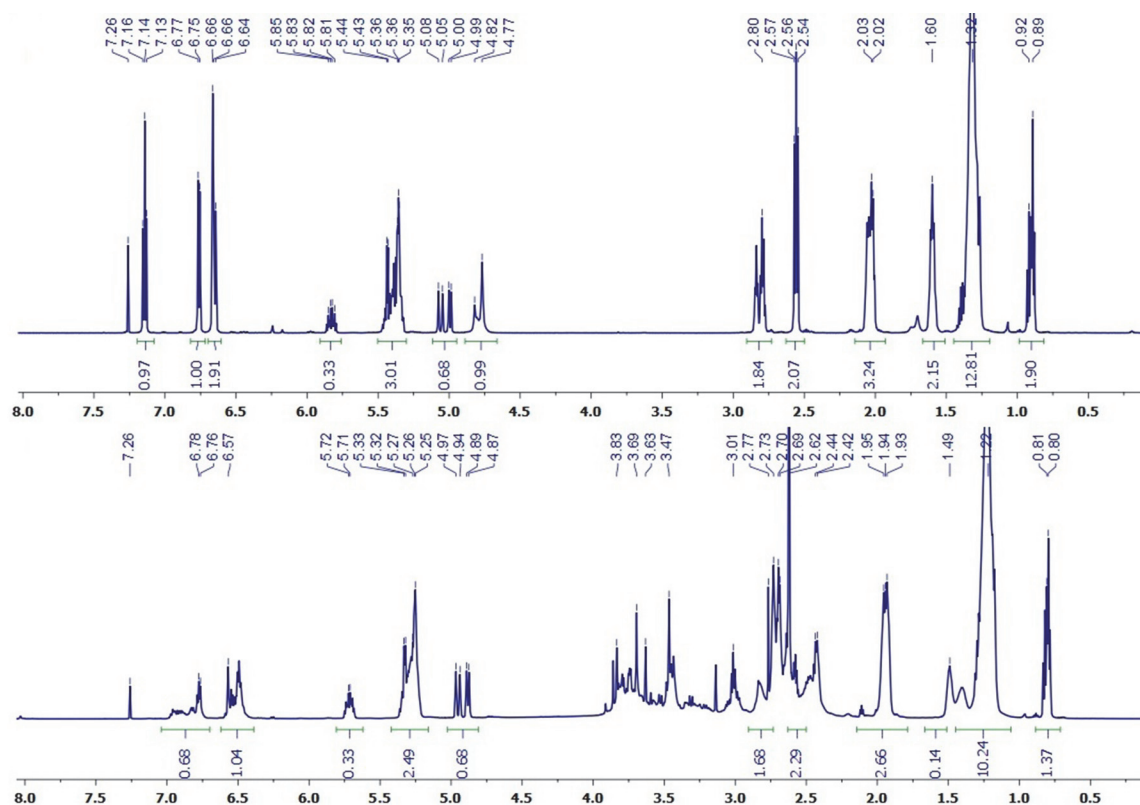


Рис. 4. ЯМР ^1H спектр феналкамина (нижний) и карданола (верхний)

Fig. 4. NMR ^1H spectrum of phenalkamine (bottom) and cardanol (top)

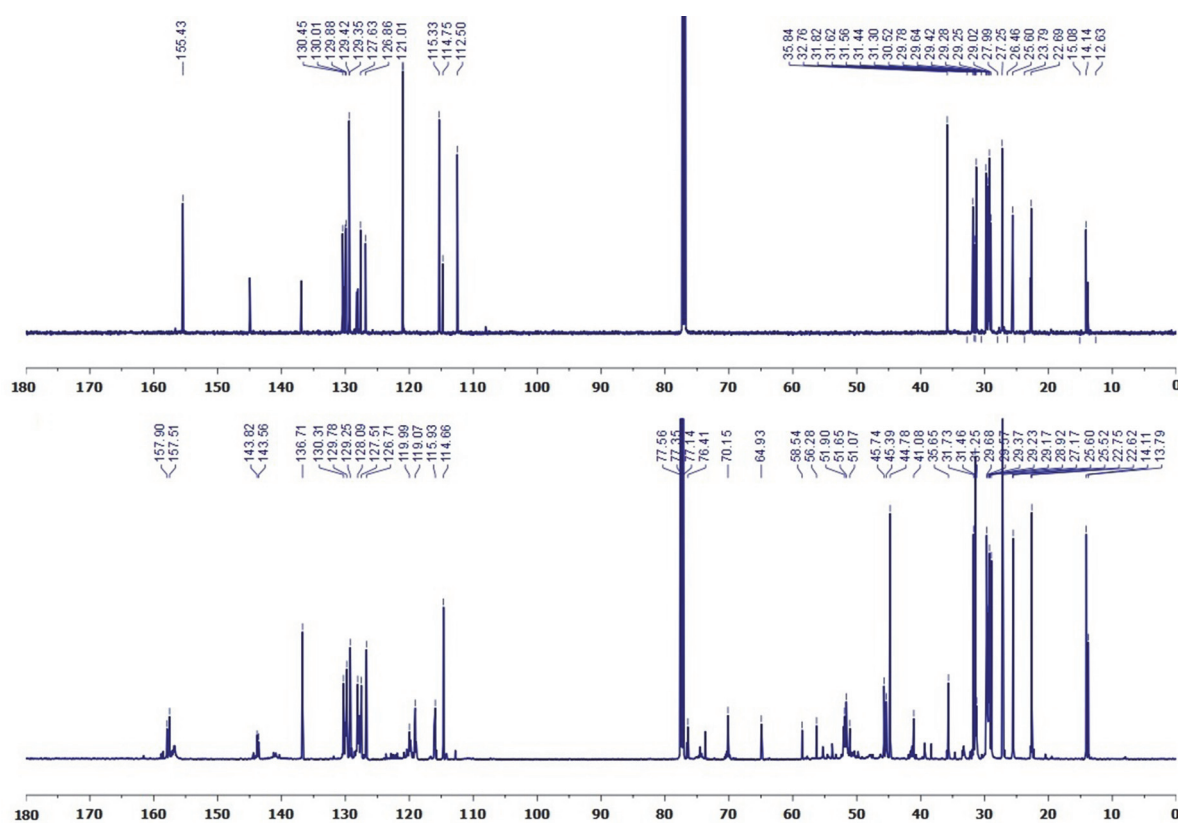


Рис. 5. ЯМР ^{13}C спектр феналкамина (нижний) и карданола (верхний)

Fig. 5. NMR ^{13}C spectrum of phenalkamine (bottom) and cardanol (top)

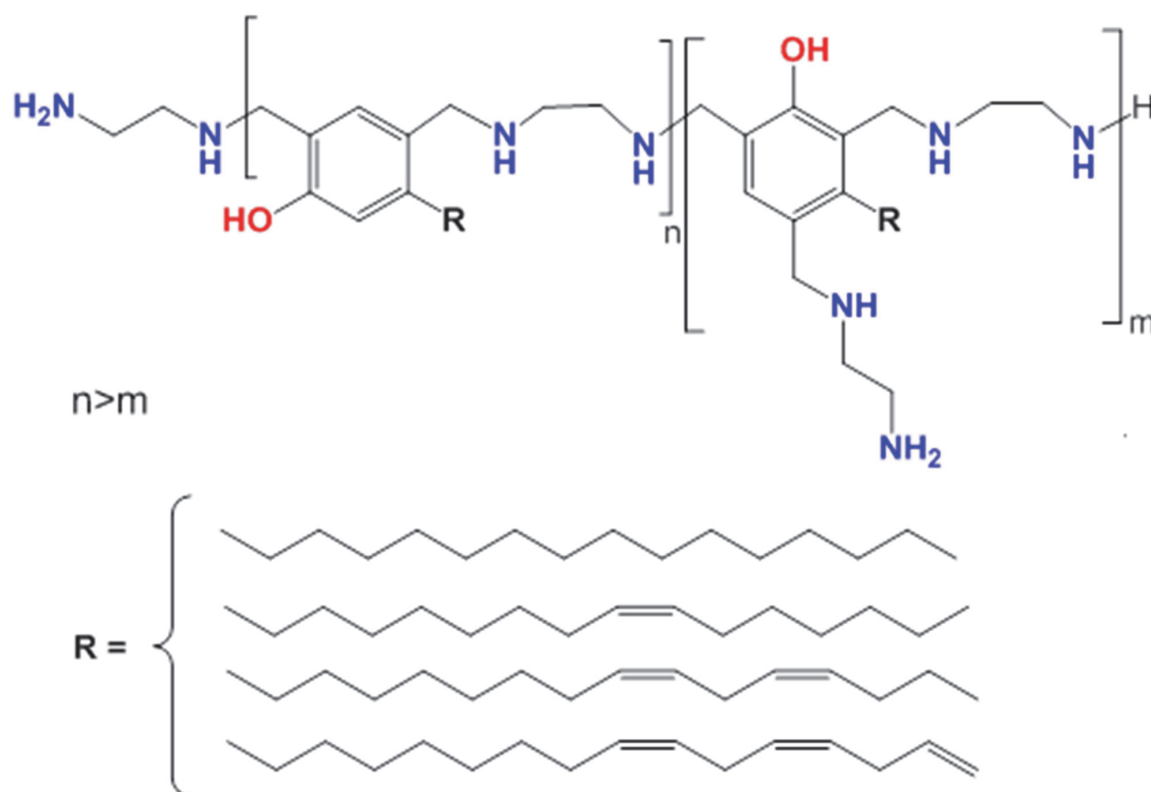


Рис. 6. Предполагаемая структура феналкамина (Кардамин Д)
Fig. 6. Presumed structure of phenalkamine (Cardamine D)

В отсутствии достоверной информации о строении синтезированного нами феналкамина было решено использовать подход, опирающийся на определение температуры стеклования отвержденной композиции методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Суть метода заключается в измерении изменения теплового потока как функции температуры, а характеристические температуры стеклования определяют по полученной кривой, скорость нагрева – 20 °С/мин. За температуру стеклования отвержденной смеси № 1–7 ($T_{cp,mg}$) принималось усредненное значение ($T_{mg,i}$), найденное для трех отвержденных образцов одинакового состава.

Расчет стехиометрического соотношения для смесей № 1–7 определяли по формуле (1) исходя из предполагаемой структуры синтезированного нами феналкамина (см. рис. 6). Согласно предложенной структуре (см. рис. 6 и формулу (2)) амин-протон эквивалентный вес феналкамина (Кардамин Д) составляет ≈ 91 г/экв.

Для нахождения амин-протон эквивалентного веса синтезированного феналкамина были приго-

товлены смеси № 1–7 эпоксидно-диановой смолы (YD-128, EEW=184...190 г/экв) с исследуемым феналкаминам, количество феналкамина для каждой смеси было рассчитано в соответствии с формулой (1) и предполагаемым амин-протон эквивалентным весом феналкамина ≈ 91 г/экв. Для получения объективных результатов приготовленные смеси охватывают диапазон амин-протон эквивалентного веса от 70 до 100 г/экв (табл. 3).

Полученные смеси № 1–7 были залиты в кубические формы объемом 5 см³, которые затем были отверждены при 20 °С в течение 24 ч и относительной влажности воздуха 65 ± 5 %. Затем полученные образцы кондиционировались в течение 7 дней при температуре 20–25 °С и относительной влажности воздуха 65 ± 5 %.

Далее для полученных образцов были найдены температуры стеклования, результаты представлены в табл. 3 и на рис. 7.

Как видно из табл. 3 и рис. 7, температура стеклования отвержденных смесей возрастает до определенного значения ($T_{cp,mg} = 57$ °С, $AHEW = 90...95$ г/экв), а затем начинает снижаться,

Таблица 3

Table 3

Зависимость температуры стеклования отвержденной смеси № 1–7 от ее состава
Dependence of the glass transition temperature of the cured mixture № 1–7 on its composition

№ смеси Mixture number	АНЕВ, г/экв АНЕВ, g/eq	Состав, мас. ч. ЭС:Ф Composition, p. w. ER:Ph	$T_{mg\ 1}, ^\circ\text{C}$	$T_{mg\ 2}, ^\circ\text{C}$	$T_{mg\ 3}, ^\circ\text{C}$	$T_{cp.\ mg}, ^\circ\text{C}$
1	70	100:37,4	52,98	52,69	52,77	52,81
2	75	100:40,1	54,41	54,09	54,24	54,25
3	80	100:42,8	54,77	54,49	54,73	54,66
4	85	100:45,5	55,49	55,25	55,39	55,38
5	90	100:48,1	57,19	56,81	56,79	56,93
6	95	100:50,8	56,72	56,63	56,92	56,76
7	100	100:53,5	55,96	55,77	56,14	55,96

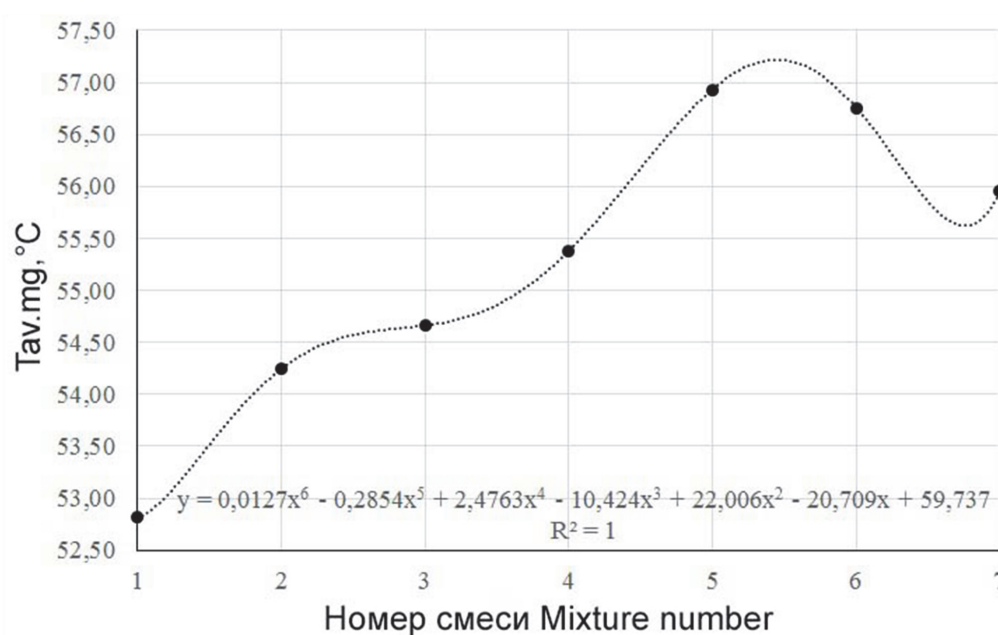


Рис. 7. Зависимость температуры стеклования отвержденной смеси № 1–7 от ее состава
Fig. 7. Dependence of the glass transition temperature of the cured mixture № 1–7 on its composition

данный факт объясняется тем, что при амин-протон эквивалентном весе 90–95 г/экв находится истинное стехиометрическое соотношение для данной пары компонентов (YD-128 : Кардамин Д=100 : 48,1...50,8 мас. ч.).

Для дальнейшей работы было выбрано рабочее соотношение ЭС:Ф, которое составило 100:50 мас. ч., что соответствует амин-протон эквивалентному весу, равному 93,5 г/экв.

Отдельно стоит отметить, что отклонение амин-протон эквивалентного веса (найденного с помощью температуры стеклования) от предполагаемого (исходя из предложенной структуры фенолкамина, см. рис. 6) составило 2,67 %, что подтверждает истинность изначальных предположений, связанных со строением синтезированного фенолкамина.

Изучение физико-технологических свойств рабочей смеси ЭС:Ф. Для выбора режима совместной переработки рабочей смеси ЭС:Ф с древесным материалом, нашедшего отражение в работе (Тесленко и др., 2024), нами были определены такие показатели смеси, как «Плотность при 25 °С», которая составила 1015 кг/м³; «Динамическая вязкость» и «Время гелеобразования» смеси при различных температурах, результаты представлены в табл. 4.

Изготовление листов карданолсодержащей эпоксидной матрицы. Для изучения физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы, состоящей из эпоксидно-диановой смолы (YD-128) и фенолкамина (Кардамин Д), взятых в рабочем соотношении, были изготовлены пять листов карданолсодержащей эпоксидной матрицы (рис. 8).

Таблица 4
Table 4

Температурная зависимость технологических свойств рабочей смеси
Temperature dependence of the technological properties of the working mixture

Температура, °С Temperature, °C	Время гелеобразования, мин Gelation time, min	Динамическая вязкость, мПа·с Dynamic viscosity, MPa·s
20	180	8860
25	120	5016
30	91*	2812
35	73*	1963
40	58*	1559
50	40	792
65	19*	726
75	10	643
100	3	265*
125	1,5	169*
150	0,5	116*

* Данные вычислены путем аппроксимации полученных значений, $R^2 = 0,98...0,99$.
* The data were calculated by approximating the obtained values, $R^2 = 0,98...0,99$.

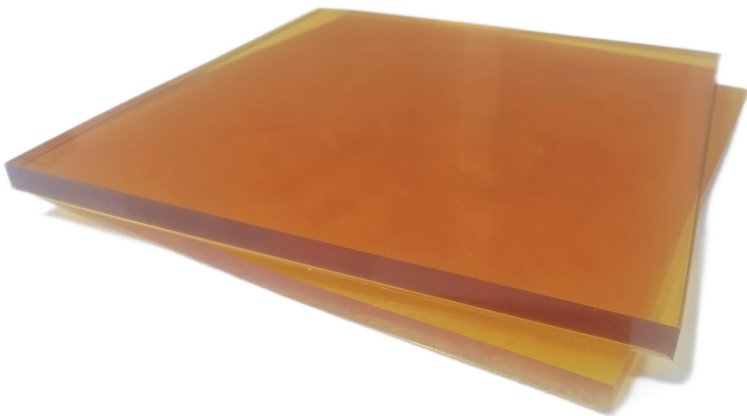


Рис. 8. Листы карданолсодержащей эпоксидной матрицы
Fig. 8. Sheets of cardanol-containing epoxy matrix

Листы были получены следующим образом. Сначала была приготовлена рабочая смесь, температура компонентов перед смешением компонентов и температура рабочей смеси после смешения компонентов составила 20 °С. Затем полученную смесь разлили в силиконовые формы объемом 625 см³, отверждение проводили при 20 °С в течение 24 ч и относительной влажности воздуха 65 ± 5 %. Потом полученные листы кондиционировались в течение 7 дней при температуре 20–25 °С и относительной влажности воздуха 65 ± 5 %.

Изучение физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы. Для описания полученной эпоксидной матрицы был снят профиль термогравиметрической кривой отвержденной рабочей смеси (рис. 9).

Анализ кривой термогравиметрического анализа показал наличие одной ступени убыли массы, начинающейся при температуре 250 °С, и пика этого процесса при 380 °С. Данный процесс является

термическим разложением отвержденной композиции и характеризует термостойкость полученной карданолсодержащей эпоксидной матрицы.

Полученные листы карданолсодержащей эпоксидной матрицы были изучены нами в соответствии со стандартами, указанными ранее. В табл. 5 представлены результаты определения физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы в сравнении с таковыми эпоксидной матрицы, полученной с использованием в качестве аминного отвердителя полиэтиленполиамин (ПЭПА) (Ковалев и др., 2023).

Анализ полученных физико-механических свойств (см. табл. 5) показал, что карданолсодержащая эпоксидная матрица, полученная из синтезированного нами феналкамина, обладает повышенными прочностными свойствами и меньшим водопоглощением в сравнении с таковыми эпоксидной матрицы, полученной с использованием традиционного связующего ПЭПА.

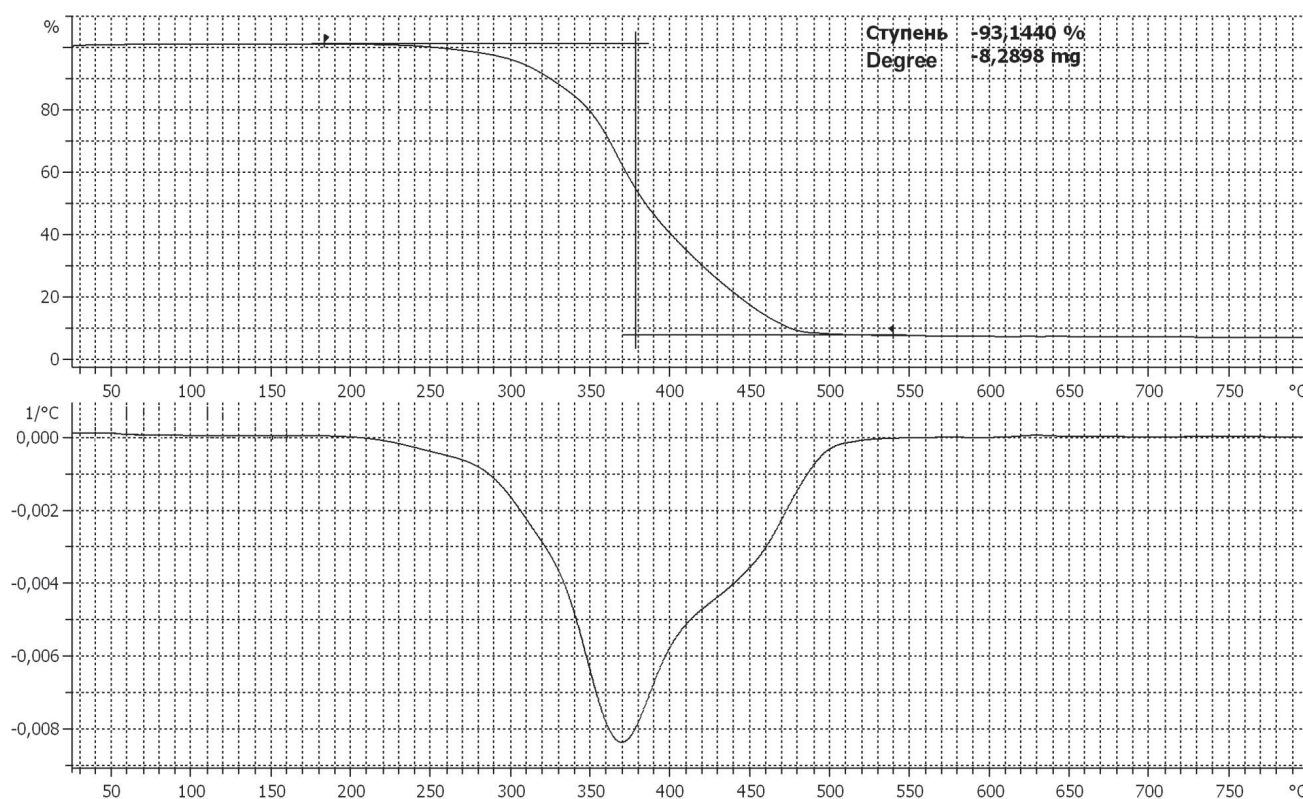


Рис. 9. Профиль кривой термогравиметрического анализа карданолсодержащей эпоксидной матрицы
Fig. 9. Thermogravimetric analysis curve profile of cardanol-containing epoxy matrix

Таблица 5
Table 5

Физико-механические свойства карданолсодержащей эпоксидной матрицы
Physico-mechanical properties of cardanol-containing epoxy matrix

Свойство Property	Значение для эпоксидной матрицы Value for epoxy matrix	
	Отвержденной феналкамином Cured with phenalkamine	Отвержденной полиэтиленполиамином Cured with polyethylenepolyamine
Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	1060	1096
Водопоглощение, %, при 23±2 °С за 24 ч Water absorption, %, at 23±2 °C for 24 hours	0,3	1,3
Теплопроводность, Вт·м/К Thermal conductivity, W·m/K	0,217	0,215
Твердость по Шору Shore hardness	90	95
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	77,2	39,0
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа Bending strength, MPa	3,1	1,5
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	54,0	24,0
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа Shear strength, MPa	30,2	23,0
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² Charpy impact toughness, kJ/m ²	305	95

Выводы

В результате проделанной работы:

- показана возможность синтеза феналкамина из выбранных сырьевых компонентов по предложенной технологии, показатели которого соответствуют проектным нормам;
- спектральными методами анализа показано, что в продукте реакции присутствуют феналкамин-овые структуры;
- показано, что опробованная методика определения амин-протон эквивалентного веса с ис-

пользованием дифференциально сканирующей калориметрии может быть использована для нахождения стехиометрического соотношения ЭС : аминный отвердитель;

- показана возможность получения карданол-содержащей эпоксидной матрицы, прочностные и эксплуатационные свойства которой превосходят аналогичные свойства эпоксидной матрицы, полученной с использованием ПЭПА.

Список источников

- А. с. 883016 СССР, МПК C07C 91/28. Способ получения третичных экранированных оксибензиламинов / В. Н. Воронцова, Ф. Б. Гершанов, У. М. Джемилев [и др.]. № 2699035 : заявл. 19.12.1978 : опубл. 23.11.1981.
- А. с. 338094 СССР, МПК C07C 91/34. Способ получения бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)алкиламинов / Ф. М. Егидис, Е. К. Гребнюкова, Л. В. Глушкова [и др.]. № 1422076 : заявл. 10.04.1970 : опубл. 15.01.1976.
- Блик Ф. Ф., Смит Л. И., Физер Л. Органические реакции / ред. амер. изд. : Р. Адамс (общ. ред.) [и др.] ; пер. с англ. М. А. Шлосберга ; под ред. и с доп. А. Я. Берлина. Сб. 1. М. : Госиноиздат, 1948. 527 с.
- Гауптман З., Грефе Ю., Румане Х. Органическая химия. М. : Химия, 1979. 832 с.
- Тесленко А. Ю., Шишов О. Ф., Глухих В. В. Исследование влияния технологических факторов на свойства лущено-рубленого древесно-композиционного материала (ЛРДКМ) с карданолсодержащей эпоксидной матрицей // Системы. Методы. Технологии. 2024. № 1 (61). С. 138–146. DOI: 10.18324/2077-5415-2024-1-138-146
- Ковалев И. А., Тесленко А. Ю., Шишов О. Ф. Исследование физико-механических свойств эпоксидной полимерной матрицы на основе карданолсодержащего основания Манниха // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения : матер. XIX междунар. науч.-практ. конф. Нальчик, 03–08 июля 2023 года. Нальчик : Принт Центр, 2023. С. 201.
- Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / пер. с нем. Валецкий П. М. ; ред. : Эфрос Л. С. Л. : Госхимиздат, Ленингр. отд-ние, 1962. 963 с.
- Пат. № 2019197359 Всемирной организации интеллектуальной собственности. Process for producing phenalkamines : № PCT/EP2019/058864 : заявл. 09.04.2019 : опубл. 17.10.2019 / Gauri Sankar Lal, Michael Cook, Emmanouil Roumpelakis, Gamini Ananda Vedage.
- Пат. № 3208859 Соединенные Штаты Америки. Organic compositions stabilized with 3, 5-dialkyl-4-hydroxybenzyl amine : № 10023 : заявл. 23.02.1960 : опубл. 28.09.1965 / Thomas H Coffield.
- Пат. № 6262148 Соединенные Штаты Америки. Phenalkamine curing agents and epoxy resin compositions containing the same : № US09/334,085 : заявл. 23.02.1960 : опубл. 17.07.2001 / Chi-Wen Frank Cheng, David Bender, Hsing Tie Wang.
- Пат. № 8293132 Соединенные Штаты Америки. Phenalkamine and salted amine blends as curing agents for epoxy resins : US12/809,321 : заявл. 10.12.2008 : опубл. 23.10.2012 / Setsuo Sato, Shailesh C Shah, Ramiro Carielo Bueno, Robert M Moon, Arnaldo Ferreira.
- Перспективные связующие для фанеры на основе эпоксидных систем с карданолсодержащими основаниями Манниха / А. Ю. Тесленко, О. Ф. Шишов, В. В. Глухих, О. С. Ельцов // Системы. Методы. Технологии. 2020. № 1(45). С. 85–90. DOI: 10.18324/2077-5415-2020-1-85-90
- Кулиев А. М., Мамедов Ф. Н. Производные фенолов и тиолов / ред. К. И. Садыков. Баку : Элм, 1981. 223 с.
- Тесленко А. Ю., Шишов О. Ф., Глухих В. В. Синтез и свойства карданолсодержащего основания Манниха на основе изофорондиамин / Актуальные проблемы науки о полимерах : сб. тр. Всерос. науч. конф. (с междунар. участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 21–22 апреля 2020 года. Казань : Казан. нац. исслед. технол. ун-т, 2020а. С. 27.
- Тесленко А. Ю., Шишов О. Ф., Глухих В. В. Синтез карданолсодержащего основания Манниха – перспективного отвердителя эпоксидных связующих для древесных композитов // Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы : социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики : матер. XI Междунар. науч.-техн. конф. Екатеринбург, 2017. С. 315–317.

- Тесленко А. Ю., Шишилов О. Ф., Глухих В. В. Синтез карданолсодержащего основания Манниха и получение полимерного древесно-композиционного материала на его основе // Леса России: политика, промышленность, наука, образование : матер. V Всерос. науч.-техн. конф.-вебинара, Санкт-Петербург, 16–18 июня 2020 года. СПб. : Политех-Пресс, 2020б. С. 251–253.
- Шишилов О. Ф. Химия анакардоидов : монография. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. 484 с.
- A study on thermal and rheological cure characterization of a sulfur-containing epoxy resin / *Dagdag Omar, El Bouchti Mehdi, Cherkaoui Omar* [et al.] // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54. P. 1–8.
- Beno R.* Die Mannich Reaktion. Berlin, 1959. P. 195.
- Bimlesh Lochab, Indra K. Varma, Jayashree Bijwe.* Thermal behavior of cardanol-based benzoxazines // *J. Them Anal Calorim*. 2010. Vol. 102. P. 769–774.
- Bucherle A., Ducluzeaux E., Haimovici F.* Aminomethyl derivatives of para-aminophenol // *Chem. Ther.* 1967. Vol. 26. P. 410–414.
- Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners / *Gonzalez Filiberto, Silva Patricia, Soares Bluma, Rieumont Briones Jaques* // *Polymer Testing – POLYM TEST*. 2007. Vol. 26. P. 95–101.
- Gotro J.* Thermoset Characterization. Part 1–3: Cure Characterization using DSC // *Polymer Innovation Blog*. 2014. URL: <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-1-introduction-dsc/> (accessed 28.05.2023).
- Kathalewar M., Sabnis A.* Effect of molecular weight of phenalkamines on the curing, mechanical, thermal and anticorrosive properties of epoxy based, coatings // *Progress in Organic Coating*. 2015. Vol. 84. P. 79–88.
- Mannich C., Braun R.* Ueber die Synthese von b-ketobasen aus Aminsalzen, Formaldehyd und cyclo-Hexanon. Berlin, 1920. Vol. 50. P. 1874.
- New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol / *Emilie Darroman, Lea Bonnot, Remi Auvergene* [et al.] // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2014. Vol. 117. P. 178–189.
- Parambath Anilkumar.* Cashew Nut Shell Liquid A Goldfield for Functional Materials. Springer International Publishing AG, 2017. 230 p.
- Polyols and Rigid Polyurethane Foams from Cashew Nut Shell Liquid / *Mihail Ionescu, Xianmei Wan, Nikola Bilić, Zoran S. Petrovic* // *J. Polym Environ*. 2012. Vol. 20. P. 647–658.
- Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite : Cure-induced phase separation and its effect on properties / *Kun Huang, Yan Zhang, Mei Li* [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. 2012. Vol. 74. P. 240–247.
- Rao B. S., Pathak S. K.* Thermal and Viscoelastic Properties of Sequentially Polymerized Networks Composed of Benzoxazine, Epoxy, and Phenalkamine Curing Agents // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 100. P. 3956–3965.
- Sandeep K., Pathak B., Rao S.* Structural Effect of Phenalkamines on Adhesive Viscoelastic and Thermal Properties of Epoxy Networks // *Journal of Applied Science*. 2006. Vol. 102. P. 4741–4748.
- Synthesis and Characterization of Mannich Bases from Cardbisphenol / *M. Ramasri, G. S. Srinivasa Rao, P. S. Sampathkumaran, M. M. Shirsalkar* // *Journal of Applied Polymer Science*. 1990. Vol. 39. P. 1994–2000.
- Tollens B., Marle C. M.* Ueber Formaldehyd Derivate des Acetophenon. Berlin, 1903. Vol. 36. P. 1351.
- Yuan Liu, Juan Wang, Shiai Xu.* Synthesis and Curing Kinetics of Cardanol-Based Curing Agents for Epoxy Resin by In Situ Depolymerization of Paraformaldehyde // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2014. Vol. 52. P. 472–480.

References

- A study on thermal and rheological cure characterization of a sulfur-containing epoxy resin / *Dagdag Omar, El Bouchti Mehdi, Cherkaoui Omar* [et al.] // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54. P. 1–8.
- A. s. № 883016 USSR, IPC C07C 91/28. Method for the production of tertiary shielded oxybenzylamines : № 2699035 : application. 19.12.1978 : publ. 23.11.1981 / *V. N. Vorontsova, F. B. Gershanov, U. M. Dzhemilev* [et al.] (In Russ.)
- A. s. № 338094 USSR, IPC C07C 91/34. Method of preparation of bis-(3,5-di-tert-butyl-4-oxybenzyl) alkylaminov : № 1422076 : application 10.04.1970 : publ. 15.01.1976 / *F. M. Egidis, E. K. Grebnyukova, L. V. Glushkova* [et al.] (In Russ.)
- Beno R.* Die Mannich Reaktion. Berlin, 1959. P. 195.
- Bimlesh Lochab, Indra K. Varma, Jayashree Bijwe.* Thermal behavior of cardanol-based benzoxazines // *J. Them Anal Calorim*. 2010. Vol. 102. P. 769–774.
- Blick F. F., Smith L. I., Fizer L.* Organic reactions / ed. amer. ed. : R. Adams (general ed.) [et al.] ; translated from the English by M. A. Schlosberg ; ed. and with the addition of A. Ya. Berlin, Sat. 1 Moscow : Gosinoizdat, 1948. 527 p.
- Bucherle A., Ducluzeaux E., Haimovici F.* Aminomethyl derivatives of para-aminophenol // *Chem. Ther*. 1967. Vol. 26. P. 410–414.
- Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners / *Gonzalez Filiberto, Silva Patricia, Soares Bluma, Rieumont Briones Jaques* // *Polymer Testing – POLYM TEST*. 2007. Vol. 26. P. 95–101.
- Gotro J.* Thermoset Characterization. Part 1–3: Cure Characterization using DSC // *Polymer Innovation Blog*. 2014. URL: <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-1-introduction-dsc/> (accessed 28.05.2023).
- Hauptman Z., Grefe Y., Rumane H.* Organic chemistry. Moscow : Chemistry, 1979. 832 p.
- Kathalewar M., Sabnis A.* Effect of molecular weight of phenalkamines on the curing, mechanical, thermal and anticorrosive properties of epoxy based, coatings // *Progress in Organic Coating*. 2015. Vol. 84. P. 79–88.
- Kuliyev A. M., Mammadov F. N.* Derivatives of phenols and thiols / ed. by K. I. Sadykov. Baku : Elm, 1981. 223 p.
- Mannich C., Braun R.* Ueber die Synthese von b-ketobasen aus Aminsalzen, Formaldehyd und cyclo-Hexanon. Berlin, 1920. Vol. 50. P. 1874.
- New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol / *Emilie Darroman, Lea Bonnot, Remi Auvergene* [et al.] // *European Journal of Lipid Scinece and Technology*. 2014. Vol. 117. P. 178–189.
- Paken A. M.* Epoxy compounds and epoxy resins / trans. from it. Valetsky P.M. ; ed. : Efros L. S. Leningrad : Goskhimizdat, Leningrad Publishing House, 1962. 963 p.
- Parambath Anilkumar.* Cashew Nut Shell Liquid A Goldfield for Functional Materials. Springer International Publishing AG, 2017. 230 p.
- Patent № 2019197359 of the World Intellectual Property Organization. Process for producing phenalkamines : PCT/EP2019/058864 application 09.04.2019 : published 17.10.2019 / *Gauri Sankar Lal, Michael Cook, Emmanouil Roumpelakis, Gamini Ananda Vedage*.
- Patent № 3208859 United States of America. Organic compositions stabilized with 3, 5-dialkyl-4-hydroxybenzyl amine : 10023 : declared 23.02.1960 : published 28.09.1965 / *Thomas H Coffield*.

- Patent № 6262148 United States of America. Phenalkamine cur-ing agents and epoxy resin compositions containing the same : US09/334.085 application 23.02.1960 : published 17.07.2001 / *Chi-Wen Frank Cheng, David Bender, Hsing Tie Wang*.
- Patent № 8293132 United States of America. Phenalkamine and salted amine blends as curing agents for epoxy resins : US12/809,321 application 10.12.2008 : published 23.10.2012 / *Setsuo Sato, Shailesh C Shah, Ramiro Carielo Bueno, Robert M Moon, Arnaldo Ferreira*.
- Polyols and Rigid Polyurethane Foams from Cashew Nut Shell Liquid / *Mihail Ionescu, Xianmei Wan, Nikola Bilić, Zoran S. Petrovic* // J. Polym Environ. 2012. Vol. 20. P. 647–658.
- Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite : Cure-induced phase separation and its effect on properties / *Kun Huang, Yan Zhang, Mei Li* [et al.] // Progress in Organic Coatings. 2012. Vol. 74. P. 240–247.
- Promising binders for plywood based on epoxy systems with cardanol-containing Mannich bases / *A. Yu. Teslenko, O. F. Shishlov, V. V. Glukhikh, O. S. Yeltsov* // Systems. Methods. Technologies. 2020. № 1 (45). P. 85–90. DOI: 10.18324/2077-5415-2020-1-85-90 (In Russ.)
- Rao B. S., Pathak S. K.* Thermal and Viscoelastic Properties of Sequentially Polymerized Networks Composed of Benzoxazine, Epoxy, and Phenalkamine Curing Agents // Journal of Applied Polymer Science. 2006. Vol. 100. P. 3956–3965.
- Sandeep K., Pathak B., Rao S.* Structural Effect of Phenalkamines on Adhesive Viscoelastic and Thermal Properties of Epoxy Networks // Journal of Applied Science. 2006. Vol. 102. P. 4741–4748.
- Shishlov O. F.* Chemistry of anacardoids : a monograph. Yekaterinburg : Ural University Press, 2022. 484 p.
- Synthesis and Characterization of Mannich Bases from Cardbisphenol / *M. Ramasri, G.S. Srinivasa Rao, P.S. Sampathkumaran, M.M. Shirsalkar* // Journal of Applied Polymer Science. 1990. Vol. 39. P. 1994–2000.
- Teslenko A. Yu., Shishlov O. F., Glukhikh V. V.* Synthesis and properties of a cardanol-containing Mannich base based on isoforondiamine // Actual problems of polymer science : proceedings of the All-Russian Scientific Conference (with international participation) of teachers and university students, Kazan, April 21–22, 2020 / Kazan National Research Technological University. Kazan : Kazan National Research Technological University, 2020a. P. 27. (In Russ.)
- Teslenko A. Yu., Shishlov O. F., Glukhikh V. V.* Synthesis of a cardanol-containing Mannich base – a promising hardener of epoxy binders for wood composites // Forest science in the implementation of the concept of the Ural engineering school: socio-economic and environmental problems of the forest sector of the economy : mater. XI International Scientific and Technical conf. Yekaterinburg, 2017. P. 315–317. (In Russ.)
- Teslenko A. Yu., Shishlov O. F., Glukhikh V. V.* Synthesis of a cardanol-containing Mannich base and obtaining a polymer wood-composite material based on it // Forests of Russia: politics, industry, science, education : materials of the All-Russian V Scientific and technical conference-webinar, St. Petersburg, June 16–18, 2020 / St. Petersburg State Forest Engineering University named after S.M. Kirov. St. Petersburg : Polytech Press, 2020b. P. 251–253. (In Russ.)
- Tollens B., Marle C. M.* Ueber Formaldehyd Derivate des Acetophenon. Berlin, 1903. Vol. 36. P. 1351.
- Yuan Liu, Juan Wang, Shiai Xu.* Synthesis and Curing Kinetics of Cardanol-Based Curing Agents for Epoxy Resin by In Situ Depolymerization of Paraformaldehyde // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 2014. Vol. 52. P. 472–480.

Информация об авторах

А. Ю. Тесленко – ведущий инженер научно-технического центра;

О. Ф. Шишлов – доктор технических наук, профессор; директор по науке и развитию;

В. В. Глухих – доктор технических наук, профессор;

О. С. Ельцов – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией.

Information about the authors

A. Yu. Teslenko – Leading Engineer at the Research and Technology Center;

O. F. Shishlov – Doctor of Technical Sciences, Professor; Director of Science and Development;

V. V. Glukhikh – Doctor of Technical Sciences, Professor;

O. S. Eltsov – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 22.12.2024; принята к публикации 24.02.2025.

The article was submitted 22.12.2024; accepted for publication 24.02.2025.
