

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМИНОМЕТИЛТЕРПЕНОФЕНОЛОВ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ**И.Н. Васенева, П.А. Ситников, И.Ю. Чукичева, А.Г. Белых, Е.В. Буравлёв, А.В. Кучин**

Ирина Николаевна Васенева*, Ирина Юрьевна Чукичева, Анна Геннадьевна Белых,

Евгений Владимирович Буравлёв, Александр Васильевич Кучин

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, Республика Коми, Российская Федерация, 167000

E-mail: vaseneva-in@chemi.komisc.ru*

Петр Александрович Ситников

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, Республика Коми, Российская Федерация, 167000

Ухтинский государственный технический университет, ул. Первомайская, 13, Ухта, Республика Коми, Российская Федерация, 169300

Исследованы аминотерпенофенолы, отличающиеся положением аминогруппы и ее алкильными заместителями, в качестве катализаторов при получении эпоксидных полимеров и стабилизаторов их термодеструкции, для получения материалов с высокими физико-механическими и термоокислительными характеристиками. Методом ДСК изучены тепловые эффекты при анионной полимеризации эпоксидного олигомера в присутствии 2,4,6-трис-(диметиламинотерпенофенола (УП-606/2), 2-дибутиламинотерпенофенола (I), 2-изоборнил-4-диметиламинотерпенофенола (II), 2-диметиламинотерпенофенола (III), 2,6-диизоборнил-4-диметиламинотерпенофенола (IV). На кривых ДСК наблюдаются экзотермические пики, которые относятся к реакции полимеризации олигомера. Показано, что наибольшей активностью обладают терпенофенолы с диметиламинотерпенофенольной группой в пара-положении относительно ОН-группы. Изучены тепловые эффекты при поликонденсации эпоксидного олигомера с изо-МТГФА в присутствии аминотерпенофенолов в качестве катализаторов. Показано, что соединения II и IV понижают температуру начала (T_н) реакции на 62 и 8 °С соответственно в сравнении с промышленно выпускаемым УП-606/2, а кроме того повышается величина экзотермического эффекта (Q) на 10 Дж/г и уменьшается энергия активации (E_а) на 21 кДж/моль реакции поликонденсации с соединением II. Аминотерпенофенолы улучшают стойкость эпоксидного полимера к термическому старению, при котором наблюдается снижение прочности от 9 до 23%, в случае с УП-606/2 прочность снижается на 30 %. Установлено, что значения энергии активации термоокислительной деструкции полимеров, полученных при введении соединений II и IV, выше на 10 и 40 % соответственно, чем при использовании УП-606/2. Прочностные характеристики полимерной матрицы, содержащей пара-диметиламинотерпенофенол, выше на 25 %, чем при использовании промышленного аналога – УП-606/2 (2,4,6-трис(диметиламинотерпенофенол). Установлено, что полимеры, полученные с применением катализаторов 2-изоборнил-4-диметиламинотерпенофенол и 2,6-диизоборнил-4-диметиламинотерпенофенол, обладают наибольшей стойкостью к термоокислению.

Ключевые слова: терпенофенол, аминотерпенофенол, эпоксидный полимер, катализатор, прочностные характеристики, термодеструкция

USE AMINOMETHYLTERPENOPHENOLS IN EPOXY RESINS

I.N. Vaseneva, P.A. Sitnikov, I.Yu. Chukicheva, A.G. Belykh, E.V. Buravlev, A.V. Kutchin

Irina N. Vaseneva*, Irina Yu. Chukicheva, Anna G. Belykh, Evgeniy V. Buravlev, Aleksandr V. Kutchin
Institute of Chemistry, Komi Scientific Center of the Ural Branch of the RAS, Pervomaiyskaya st., 48, Syktyvkar, Republic of Komi, 167000, Russia
E-mail: vaseneva-in@chemi.komisc.ru*

Petr A. Sitnikov

Institute of Chemistry, Komi Scientific Center of the Ural Branch of the RAS, Pervomayskaya st., 48, Syktyvkar, Republic of Komi, 167000, Russia
Ukhta State Technical University, Pervomayskaya st., 13, Ukhta, Republic of Komi, 169300, Russia

Aminomethylterpenophenols differing in the position of the amino group and its alkyl substituents have been studied as catalysts in the preparation of epoxy resins and stabilizers for their thermal degradation to produce materials with high physicochemical and thermo-oxidative characteristics. The heat effects of anionic polymerization of an epoxy oligomer in the presence of 2,4,6-tris (dimethylaminomethyl) phenol (UP-606/2), 2-dibutylaminomethyl-6-isobornyl-4-methylphenol (I), 2-isobornyl-4-dimethylaminomethyl-6-methylphenol (II), 2-dimethylaminomethyl-6-isobornyl-4-methylphenol (III), 2,6-diisobornyl-4-dimethylaminomethylphenol (IV) were studied using DSC method. The DSC curves exhibit exothermic peaks, which relate to the polymerization of the oligomer. It is shown that terpenophenols with a dimethylaminomethyl group in the para position relative to the OH group have the highest activity. Heat effects were studied in the polycondensation of an epoxy oligomer with iso-MTHPA in the presence of aminomethylterpenophenols as catalysts. It has been shown that compounds II and IV reduce the temperature of the onset of the reaction by 62 and 8 °C, respectively, compared with the commercially available UP-606/2, and in addition the exothermic effect (Q) is increased by 10 J/g and the energy activation (Ea) by 21 kJ/mol of polycondensation reaction with compound II. Aminomethylterpenophenols improve the resistance of the epoxy resin to thermal aging, in which a reduction in strength from 9 to 23% is observed, in the case of UP-606/2, the strength is reduced by 30%. It has been established that the activation energies of the thermooxidative degradation of resins obtained by introducing compounds II and IV are higher by 10 and 40%, respectively, than when using UP-606/2. Strength characteristics of a polymer matrix containing para-dimethylaminomethyl terpenophenol are higher by 25% than with the use of an industrial analogue - UP-606/2 (2,4,6-tris (dimethylaminomethyl) phenol). It was found that the resins obtained with the use of the catalysts 2-isobornyl-4-dimethylaminomethyl-6-methylphenol and 2,6-diisobornyl-4-dimethylaminomethylphenol have the greatest resistance to thermal oxidation.

Keywords: terpenophenol, aminomethylphenol, epoxy resin, catalyst, strength characteristics, thermal destruction

Для цитирования:

Васенева И.Н., Ситников П.А., Чукичева И.Ю., Белых А.Г., Буравлёв Е.В., Кучин А.В. Использование аминометилтерпенофенолов в эпоксидных полимерах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 114–121

For citation:

Vaseneva I.N., Sitnikov P.A., Chukicheva I.Yu., Belykh A.G., Buravlev E.V., Kutchin A.V. Use aminomethylterpenophenols in epoxy resins. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 114–121

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе эпоксидных полимеров находят широкое применение в строительстве, угольной промышленности, автомобиле- и судостроении, приборостроении, авиационной технике

и других отраслях промышленности, благодаря развитой технологической базе и длительному опыту эксплуатации [1-3]. При этом свойства материалов на основе эпоксидных олигомеров можно относительно легко регулировать, используя различные

соединения в качестве отвердителей, катализаторов отверждения, стабилизаторов окислительных процессов и др. На этом основана химическая модификация полимерной матрицы, практические возможности которой очень велики, так как десятки видов эпоксидных олигомеров и еще большее количество других компонентов позволяют создавать огромное число их сочетаний [4,5].

Известно, что третичные аминофенолы применяются в качестве реагентов при полимеризации эпоксидных соединений [5-7]. В зависимости от решаемых задач аминофенолы могут выступать как отверждающие агенты, работающие как катализаторы, инициируя процесс анионной полимеризации (схема 1), или как катализаторы раскрытия ангидридного цикла с образованием карбоксил-иона, который в свою очередь взаимодействует с эпоксидной группой в реакции поликонденсации (схема 2), что приводит к различному химическому строению полимера [7,8]. От химического строения повторяющегося звена зависит межмолекулярное взаимодействие, влияющее на основные технические свойства стеклообразных полимеров.

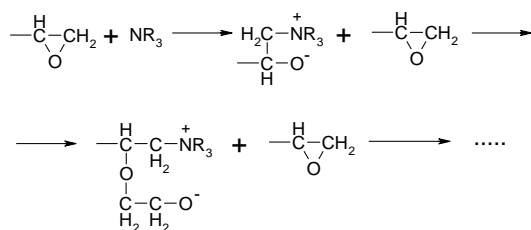


Схема 1
Scheme 1

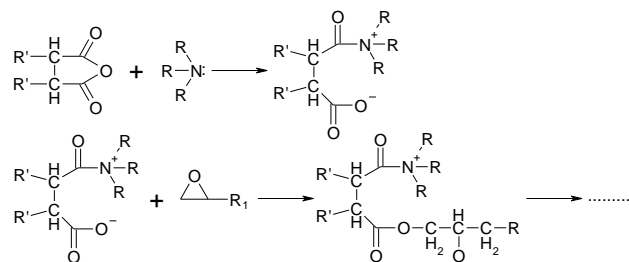
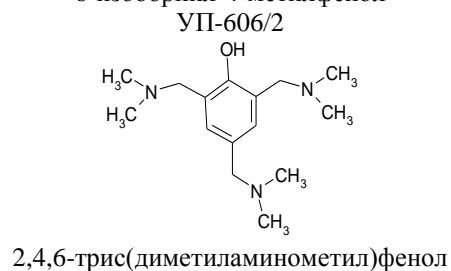
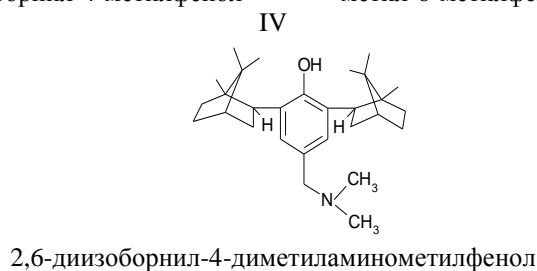
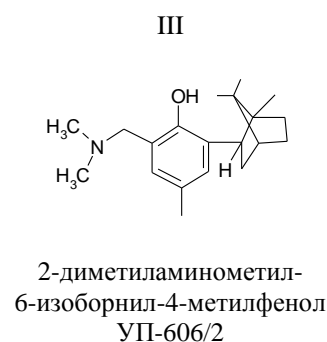
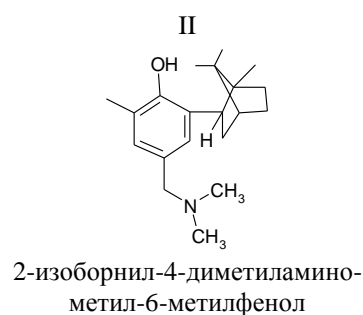
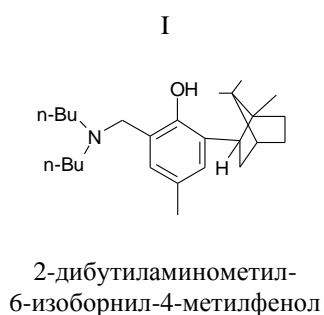


Схема 2
Scheme 2

Регулирование реакционной способности третичных аминов осуществляется путем подбора заместителей, усиливающих их основность [9-13] и приводящих к более легкому смещению электронной плотности на атом кислорода в эпоксицикле. В промышленности широко применяют различные агидолы, как ускорители ангидридного отверждения, но самым распространенным является катализатор марки УП-606/2.

В ранее проведенных работах использовались синтезированные терпенофенолы, разработанные по методикам [9, 10], в качестве стабилизаторов в различных полимерных системах [12, 13].

Целью настоящей работы является исследование аминотерпенофенолов, как катализаторов при получении эпоксидных полимеров и стабилизаторов их термодеструкции, для получения материалов с высокими физико-механическими и термоокислительными характеристиками.

Соединения I-IV сравнивались с промышленно применяемым аминотерпенофенолом – УП-606/2 (2,4,6-трис(диметиламиноэтил)фенол).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов были использованы следующие вещества: эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвердитель изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид марки изо-МТГФА (ТУ 6-09-3321-73), а в качестве катализатора: промышленно выпускаемый - 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол марки УП-606/2 (ТУ 2494-630-11131395-2006) и синтезированные нами: 2-дибутиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенол, 2-изоборнил-4-диметиламинометил-6-метилфенол, 2-диметиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенол, 2,6-диизоборнил-4-диметиламинометилфенол.

Содержание компонентов полимера исходной смеси, масс. %:

ЭД-20 – 55,1

Изо-МТГФА – 44,1

Катализатор – 0,8 [14,15].

Степень превращения в полимер сетчатой структуры отверждения определяли по массе непрореагировавших компонентов полимера [16], растворившихся в спирто-ацетоновой смеси при экстрагировании.

Степень отверждения (X) в процентах вычисляли по формуле:

$$X = 100 \left[\frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \right],$$

где: m_1 – масса бюкса с патрончиком и навеской до экстрагирования, г; m_2 – масса бюкса с патрончиком и навеской после экстрагирования, г; m_0 – масса бюкса с пустым патрончиком, г.

Степень отверждения полученных полимеров составляла: 98-99 %.

Спектр ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance II 300 на частоте 300 МГц в дейтерохлороформе при комнатной температуре.

Исследование кинетики отверждения эпоксиполимерной матрицы и термической деструкции полимерного материала, а также определение температуры стеклования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Shimadzu DSC-60.

Тепловые эффекты при поликонденсации эпоксидного олигомера с изо-МТГФА в присутствии различных аминометилтерпенофенолов определены на основании данных ДСК, полученных в интервале температур от 25 до 250 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Для расчета энергии активации применяли режим: от 25 до 250 °С, скорость нагрева – 3, 5, 10 °С/мин.

Энергию активации реакции взаимодействия ЭД-20, изо-МТГФА и катализатора рассчитывали методом Киссинджера по уравнению:

$$\frac{\partial \left[\ln \left(\frac{\beta}{T_n^2} \right) \right]}{\partial \left(\frac{1}{T_n} \right)} = -ER,$$

где β – скорость нагрева, °С/мин, T_n – пиковое значение температуры, °С, R – универсальная газовая постоянная.

Метод основан на предположении, что конверсия при экзотермическом пике является постоянной и не зависит от скорости нагрева [17, 18].

Исследование термоокислительной деструкции проводили методом ДСК в интервале температур от 25 до 600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, навеска измельченного образца 40-60 мг. Значения энергии активации деструкции рассчитывали методом Коутса-Редферна [19-21], который подходит для реакций неизвестного порядка, описанных следующим уравнением:

$$\lg \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} = \lg \frac{AR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,3RT},$$

где α – массовая доля разложившегося образца, %; a – скорость нагрева, К/мин; A – предэкспонента; n – порядок реакции; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К).

Порядок реакции определяют подстановкой различных значений n . При правильном выборе n зависимость $\lg \left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right)$ от $\frac{1}{T}$ имеет вид прямой линии с наклоном, определяемым величиной $-\frac{E}{2,3R}$. Величину $\lg \frac{AR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)$ можно считать постоянной для большинства значений E в интервале температур.

Температуру стеклования полученных полимеров определяли по кривым ДСК (от 25 до 300 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин.).

Разрушающее напряжение при изгибе определяли по ГОСТу 4648-71 с помощью испытательной машины ИР 5057-50. Оценка стабилизирующего действия проводилась по изменению физико-механических свойств полимеров в процессе термического старения (образцы выдерживали в термошкафу при 130 °С в течение 30 сут).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ДСК изучены тепловые эффекты при анионной полимеризации эпоксидного олигомера (схема 1) в присутствии 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола (УП-606/2), 2-дибутиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенола (I), 2-изоборнил-4-диметиламинометил-6-метилфенола (II), 2-диметиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенола (III), 2,6-диизоборнил-4-диметиламинометилфенола (IV). На кривых ДСК (рис. 1) наблюдаются экзотермические пики, которые относятся к реакции полимеризации олигомера.

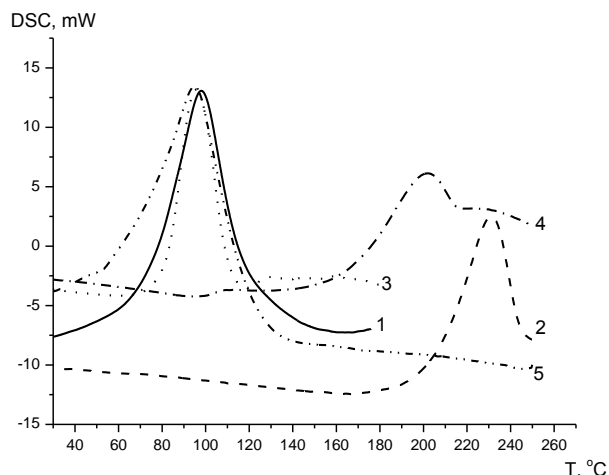


Рис. 1. Кривые ДСК взаимодействия эпоксидного олигомера с: 1 – УП-606/2 ($Q = 247$ Дж/г); 2 – Соединение I; 3 – Соединение II ($Q = 257$ Дж/г); 4 – Соединение III; 5 – Соединение IV ($Q = 312$ Дж/г), Q – площадь экзотермического пика
Fig. 1. Curves of DSC of interaction of epoxy oligomer with: 1 – UP-606/2 ($Q = 247$ J/g); 2 – Compound I; 3 – Compound II ($Q = 257$ J/g); 4 – Compound III; 5 – Compound IV ($Q = 312$ J/g), where Q is the area of the exothermic peak

Видно, что соединение II и УП-606/2 (кривые 1 и 3) реагирует с эпоксидным олигомером в одинаковых температурных интервалах (температура начала реакции 50°C), а соединение IV (кривая 5) начинает взаимодействовать при 30°C с увеличением экзотермического эффекта полимеризации на 65 Дж/г. Соединения I и III (кривые 2 и 4) вступают в реакцию полимеризации при температуре выше 170°C .

По данным ^{13}C ЯМР спектроскопии модельной системы фенилглицидиловый эфир/соединение II происходит раскрытие эпоксидного цикла с образованием простого полиэфира. В спектре ^{13}C ЯМР присутствуют сигналы при $154,26$ и $86,5$ м.д., соответствующие эфирным группам, а также сигналы, характерные для терпенового заместителя в области $12-35$ м.д.

Таким образом, полученные данные показывают, что применяемые соединения могут использоваться в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров.

Исследование аминотерпенофенолов в качестве реагентов раскрытия ангидридного цикла в изо-МТГФА (схема 2, рис. 2) методом ДСК показало, что соединение IV (кривая 5) раскрывает ангидридный цикл при температуре 40°C , а соединение II (кривая 3) при 80°C , но с большим экзотермическим эффектом. Третичные амины I и III (кривые 2, 4) взаимодействуют с изо-МТГФА при более высоких температурах и с меньшими экзотермическими эффектами в сравнении с УП-606/2.

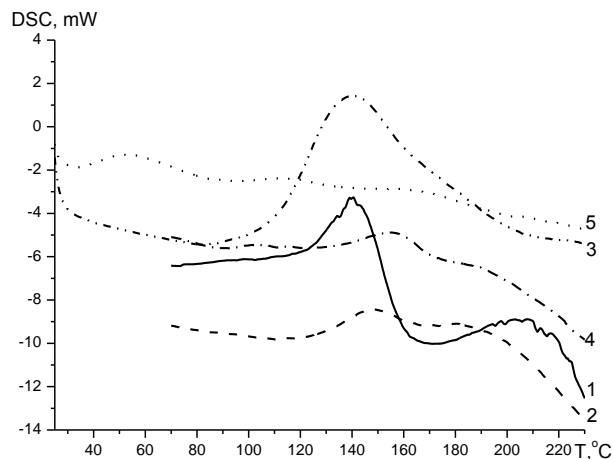


Рис. 2. Кривые ДСК взаимодействия изо-МТГФА с: 1 – УП-606/2; 2 – Соединение I; 3 – Соединение II; 4 – Соединение III; 5 – Соединение IV
Fig. 2. Curves of DSC of interaction of iso-MTHFA with: 1 – UP-606/2; 2 – Compound I; 3 – Compound II; 4 – Compound III; 5 – Compound IV

Методом ДСК изучены тепловые эффекты при поликонденсации эпоксидного олигомера с изо-МТГФА в присутствии аминотерпенофенолов в качестве катализаторов (табл. 1).

Таблица 1

Тепловые эффекты при поликонденсации ЭД-20 с изо-МТГФА в присутствии катализаторов
Table 1. Heat effects at polycondensation of ED-20 with iso-MTHF under catalysts present

Катализатор	T_n , $^\circ\text{C}$	T_{\max} , $^\circ\text{C}$	T_c , $^\circ\text{C}$	Q , Дж/г	E_a , кДж/моль
УП-606/2	95	137	164	247	106
Соединение I	121	153	231	170	138
Соединение II	33	110	175	257	85
Соединение III	96	122	133	197	99
Соединение IV	87	131	157	209	87

Примечание: T_n – температура начала реакции поликонденсации; T_{\max} – максимальная температура экзотермического пика; T_c – конечная температура реакции поликонденсации; Q – площадь экзотермического пика; E_a – энергия активации реакции поликонденсации

Note: T_n – temperature of the beginning of the polycondensation reaction; T_{\max} – maximum temperature of the exothermic peak; T_c – final temperature of the polycondensation reaction; Q – area of the exothermic peak; E_a – activation energy of the polycondensation reaction

Показано, что соединения II и IV понижают температуру начала (T_n) реакции на 62 и 8°C соответственно в сравнении с промышленно выпускаемым УП-606/2, а кроме того, повышается величина экзотермического эффекта (Q) на 10 Дж/г и уменьшается энергия активации (E_a) на 21 кДж/моль реакции поликонденсации с соединением II.

На основе эпоксидного олигомера с изометилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии

катализаторов реакции поликонденсации получены образцы полимерных материалов по ступенчатому режиму: 100 °С – 1 ч, 160 °С – 3 ч, 100 °С – 1 ч. Физико-механические характеристики и теплоустойчивость представлены в табл. 2. Стойкость к термическому окислению эпоксидной композиции определялась потерей прочности материала после выдержки при 130 °С в течение 30 сут.

Таблица 2

Свойства эпоксидного полимера с различными катализаторами

Table 2. Properties of epoxy polymer with various catalysts

Катализатор	T_c , °С	Предельная прочность при изгибе, МПа	Потеря прочности образцов после выдержки при 130 °С в течение 30 сут., %
УП-606/2	110	100±5	30
Соединение I	103	92±5	23
Соединение II	128	125±5	15
Соединение III	118	110±5	18
Соединение IV	125	121±5	9

Из табл. 2 видно, что эффективными катализаторами реакции поликонденсации являются соединения II, III и IV, так как в их присутствии увеличивается температура стеклования (T_c) на 18, 8 и 15 °С и прочность при изгибе на 25, 10 и 21 % соответственно.

Аминометилтерпенофенолы улучшают стойкость эпоксидного полимера к термическому старению, при выдержке образцов 30 сут и температуре 130 °С наблюдается снижение прочности от 9 до 23 %, в то время как у полимера с УП-606/2 прочность снижается на 30 %.

Стойкость к воздействию высоких температур полимеров для различного применения в промышленности является одним из факторов, обеспечивающих их надежность в различных экстремальных ситуациях. Изучение термостойкости позволяет сделать первые выводы о возможности или невозможности использования данных материалов в условиях с различными перепадами температур, а также позволяет предсказать процессы старения материалов.

Нами получены кривые термоокислительной деструкции полимеров с соединениями УП-606/2, II и IV при скорости нагревания 10 °С/мин (рис. 3) и определены значения энергии активации. При нагревании эпоксидной композиции установлено, что разложение полимера на воздухе происходит в две стадии. На термогравиметрической кривой (ТГ) четко виден момент начала деструкции первой стадии (270 °С) и переход на вторую

стадию. Из полученных кривых были рассчитаны параметры термической деструкции по методу Кочутса-Редферна [19-21] первой и второй стадии (табл. 3).

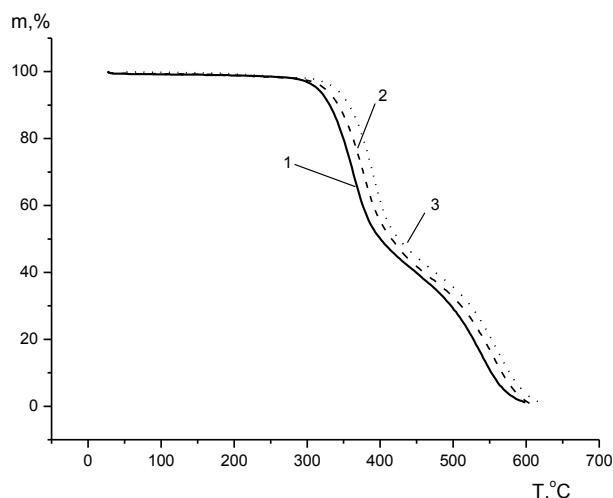


Рис. 3. Кривые ТГ эпоксиангидридных полимеров с катализаторами: УП-606/2, соединение II и IV (скорость нагрева 10 °С/мин)

Fig. 3. Curves of TG of epoxyanhydride polymers with different catalysts: UP-606/2, compound II and IV (heating rate is 10 °С/min)

Для изученных полимеров, полученных реакцией поликонденсации, наилучшая линейная зависимость на первой стадии наблюдается при $n = 1$ (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9829-0,9987$), в то же время для второго участка при $n = 1,2$ ($R^2 = 0,9769-0,9953$). Дробный порядок свидетельствует о протекании нескольких параллельных процессов, отличающихся механизмом реакции.

Таблица 3

Параметры термоокислительной деструкции
Table 3. The parameters of the thermo-oxidative degradation

Состав полимера	Энергия активации первой стадии, кДж/моль	Энергия активации второй стадии, кДж/моль
Эпоксидный олигомер + изо-МТГФА + УП-606/2	89,8	79,3
Эпоксидный олигомер + изо-МТГФА + соединение II	98,6	81,8
Эпоксидный олигомер + изо-МТГФА + соединение IV	127,6	83,7

Установлено (табл. 3), что значения энергии активации термоокислительной деструкции полимеров, полученных при введении соединений II и IV, выше на 10 и 40 % соответственно, чем при

использовании УП-606/2. Экспериментальные данные согласуются с результатами по потере прочности образцов после выдержки при 130 °С в течение 30 сут (табл. 2).

Таким образом, для аминотерпенофенолов установлена различная каталитическая активность и способность к ингибированию термоокислительной деструкции в эпоксидных полимерах, в зависимости от положения аминогруппы и ее алкильных заместителей. Показано, что наибольшей активностью обладают соединения 2-изоборнил-4-диметиламинотерпенофенол и 2,6-диизоборнил-4-диметиламинотерпенофенол, в которых алкиламиногруппа находится в *para*-положении. Энергия активации реакции поликонденсации эпоксидного олигомера с изо-МТГФА в присутствии 2-изоборнил-4-диметиламинотерпенофенола снижается на 20 кДж/моль, а температура стеклования и прочность на изгиб увеличиваются на 18 °С и 25 % соответственно. Значительно меньшая реакционная способность 2-дибутилами-

нометил-6-изоборнил-4-метилфенола и 2-диметиламинотерпенофенола может быть объяснена образованием внутримолекулярной связью между третичной аминогруппой и протоном гидроксильной группы.

Установлено, что аминотерпенофенольные соединения (2-изоборнил-4-диметиламинотерпенофенол и 2,6-диизоборнил-4-диметиламинотерпенофенол) являются не только хорошими ускорителями полимеризации, но и эффективными стабилизаторами термодеструкции эпоксидного полимера: энергия активации термодеструкции максимально увеличивается на 40 %, а прочность на изгиб после термического старения в три раза лучше в сравнении с промышленно используемым аналогом алкофеном.

Работа выполнена при частичной поддержке Программ УрО РАН 15-15-3-71, 15-11-3-37 и с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Хозин В.Г.** Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати». 2004. 446 с.
2. **Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю.** Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров. *Фундаментал. исслед.* 2008. № 4. С. 102-104.
3. **Михайлин Ю.А.** Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
4. **Смирнова А.И., Осовская И.И.** Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты. СПб: СПбГТУРП. 2015. 31 с.
5. **Межиковский С.М., Иржак В.И.** Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука. 2008. 269 с.
6. **Федосеев М.С., Зверева И.В.** Исследование имидазольных и бензотриазольных производных в качестве катализаторов отверждения эпоксиангидридных связующих. *ЖПХ.* 2008. Т. 81. Вып. 5. С. 799-892. DOI: 10.1134/S1070427208050212.
7. **Vidil T., Tournilhac F., Musso S., Robisson A., Leibler L.** Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. *Progress in Polymer Science.* 2016. N 62. P. 126-179. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003.
8. **Воронков А.Г., Ярцев В.П.** Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций. Тамбов: Тамб. гос. тех. ун. 2006. 92 с.
9. **Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Белых Д.В., Кучин А.В.** Простой синтез терпенофенол-хлоринового конъюгата с амидной связью. *Химия природн. соедин.* 2007. № 6. С. 561-563.
10. **Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Супоницкий К.Ю., Кучин А.В.** Новые третичные аминотерпенофенолы с изоборнильным заместителем. *ЖОХ.* 2008. № 7. С. 1177-1183. DOI: 10.1134/S1070363208070220.
11. **Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.** Третичные аминотерпенофенолы и метиленбисфенолы с изоборнильными заместителями в реакции с пероксидрадикалами этилбензола и дифенилпикрилгидразилом. *ЖФХ.* 2013. Т. 87. № 4. С. 584-589. DOI: 10.7868/S0044453713040171.

REFERENCES

1. **Khozin V.G.** Hardening of epoxy polymers. Kazan: PIK "Dom pechati". 2004. 446 p. (in Russian).
2. **Chebotareva E.G., Ogrel L.Yu.** Modern trends in the modification of epoxy polymers. *Fundamental Issled.* 2008. N 4. P. 102-104 (in Russian).
3. **Mikhailin Yu.A.** Structural polymer composite materials. SPb.: *Nauch. Osnovy i Tekhnologii.* 2008. 822 p. (in Russian).
4. **Smirnova A.I., Osovskaya I.I.** Functional materials in the production of plastics: Antioxidants. SPb.: SPbGTURP. 2015. 31 p. (in Russian).
5. **Mezhikovskii S.M., Irzhak V.I.** Physical chemistry of oligomers hardening. M.: Nauka. 1998. 233 p.
6. **Fedoshev M.S., Zvereva I.V.** Imidazole and benzotriazole derivatives as catalysts of curing of epoxy-anhydride binders. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. N 5. P. 836-839. DOI: 10.1134/S1070427208050212.
7. **Vidil T., Tournilhac F., Musso S., Robisson A., Leibler L.** Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. *Progress in Polymer Science.* 2016. N 62. P. 126-179. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003.
8. **Voronkov A.G., Yartsev V.P.** Epoxy polymer solutions for the repair and protection of building products and constructions. Tambov: Tamb. State Tekh. Un-t. 2006. 92 p. (in Russian).
9. **Buravlev E.V., Chukicheva I.Yu., Belykh D.V., Kuchin A.V.** Simple synthesis of terpenophenols chlorine-conjugate through an amide bond. *Khim.Prirodn. Syrya.* 2007. N 6. P. 561-563 (in Russian).
10. **Buravlev E.V., Chukicheva I.Yu., Suponitskiy K.Yu., Kuchin A.V.** New tertiary aminotermilphenols with isobornyl substituent. *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. V. 78. N 7. P. 1411-1417. DOI: 10.1134/S1070363208070220.
11. **Mazaletskaia L.I., Sheludchenko N.I., Shishkina L.N., Buravlev E.V., Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V.** Tertiary aminomethylphenols and methylene bisphenols with isobornyl substituents in the reaction with diphenylpicrylhydrazyl and peroxy radicals in ethylbenzene. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. N 4. P. 565-570. DOI: 10.7868/S0044453713040171.

12. **Кучин А.В., Королева А.А., Федорова И.В., Шумова О.А., Чукичева И.Ю.** Фенольные антиоксиданты – высокоэффективные стабилизаторы полимеров и материалов различного назначения. *Изв. Уфимского научн. центра РАН*. 2012. № 4. С. 80-93.
13. **Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Буравлев Е.В.** Патент РФ № 2561088. 2015.
14. **Васенева И.Н., Белых А.Г., Ситников П.А., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В.** Изучение кинетики и механизма отверждения эпоксидного олигомера с аминотерпенофенолами. Тез. докл. V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010». М.: Изд-во МГУ. 2010. С. 202.
15. **Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В.** Патент РФ № 2559492. 2015.
16. **Сутягин В.М., Ляпков А.А.** Физико-химические методы исследования полимеров. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та. 2008. 130 с.
17. **Kissinger H.E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal.Chem.* 1957. V. 29. N 11. P. 1702–1706.
18. **Blaine R.L., Kissinger H.E.** Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochim. Acta.* 2012. V. 540. P. 1-6. DOI: 10.1016/j.tca.2012.04.008.
19. **Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Каблов В.Ф., Малиновская Л.В.** Анализ методик расчета энергии активации термодеструкции эластомерных материалов по данным динамической термогравиметрии. *Каучуки и резины*. 2012. № 2. С. 22-24.
20. **Coats A.W., Redfern J.P.** Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*. 1964. V. 201. P. 68–69.
21. **Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Потаенкова Е.А.** Изучение особенностей термоокислительной деструкции полиимидов на основе [(2-амино-) или (2-аминометил-)бисцикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов. *Изв. ВолгГТУ*. 2010. Т. 7. № 2(62). С. 82-86.
12. **Kutchin A.V., Koroleva A.A., Fedorova I.V., Shumova O.A., Chukicheva I.Yu.** Phenolic antioxidants – highly stabilizing polymers and materials for different purposes. *Izv. Ufimskogo Nauchn. Tsentra RAN*. 2012. N 4. P. 80-93 (in Russian).
13. **Belykh A.G., Vaseneva I.N., Sitnikov P.A., Kutchin A.V., Chukicheva I.Yu., Fedorova I.V., Buravlev E.V.** RF Patent № 2561088. 2015.
14. **Vaseneva I.N., Belykh A.G., Sitnikov P.A., Chukicheva I.Yu., Buravlev E.V.** A study of the kinetics and mechanism of curing of an epoxy oligomer with aminomethylterpenophenols. Thes. rep. V All-Russian Karginy Conference «Polymers -2010». M.: Publishing house MGU. 2010. P. 202.
15. **Belykh A.G., Vaseneva I.N., Sitnikov P.A., Kutchin A.V., Chukicheva I.Y., Buravlev E.V.** RF Patent N 2559492. 2015.
16. **Sutyagin V.M., Lyapkov A.A.** Physico-chemical methods for the study of polymers. Tomsk: Publishing house Tomsk. Polytekh. Un-t. 2008. 130.p. (in Russian).
17. **Kissinger H.E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal.Chem.* 1957. V. 29. N. 11. P. 1702–1706.
18. **Blaine R.L., Kissinger H.E.** Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochim. Acta.* 2012. V. 540. P. 1-6. DOI: 10.1016/j.tca.2012.04.008.
19. **Petryuk I.P., Gaiyadin A.N., Kablov V.F., Malinovskyaya L.V.** Analysis of the methods for calculating the activation energy of the thermal destruction of elastomeric materials based on dynamic thermogravimetry. *Kauchuk i Rezina*. 2012. N 2. P. 22-24 (in Russian).
20. **Coats A.W., Redfern J.P.** Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*. 1964. V. 201. P. 68–69.
21. **Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Potaenkova E.A.** Investigation of the specific aspects of the thermooxidation decomposition for the polyimides, based on the [(2-amino-) or (2-aminomethyl-)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines. *Izv. VolgGTU*. 2010. V. 7. N 2(62). P. 82-86 (in Russian).

Поступила в редакцию 13.03.2017

Принята к опубликованию 29.05.2018

Received 13.03.2017

Accepted 29.05.2018