

УДК 547-311+547-312:544.476+544.183.2

*Е. Н. Швед, М. А. Синельникова, Ю. Н. Беспалько, Н. М. Олейник, К. В. Агапий,  
Л. А. Колодина*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АНГИДРИДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 КОМПЛЕКСОМ БЕНЗИЛАМИНА С ТРИФТОРИДОМ БОРА С ПОМОЩЬЮ КИНЕТИЧЕСКИХ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

**Донецкий национальный университет**

С помощью кинетических методов изучена реакция ангидридного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии комплекса бензиламина с трифторидом бора в интервале температур 343–373 К. Оценено влияние природы ангидрида, температуры и соотношения исходных реагентов на скорость протекания процесса. Проведены квантово-химические расчеты с целью моделирования механизма реакции. Предложены пути оптимизации процесса ангидридного отверждения ЭД-20.

Эпоксидные композиции, полученные с использованием ангидридных отвердителей, обладают высокими эксплуатационными свойствами, ценными физико-химическими характеристиками [1,2]. Свойства эпоксидных композиций зависят от ряда факторов, в частности, природы отвердителя, соотношения композитов, температуры процесса отверждения и его длительности [3–5]. Поэтому вопрос о реакционной способности ангидридов карбоновых кислот при раскрытии оксиранового цикла и связанная с ним проблема механизма реакции отверждения эпоксидных смол являются весьма актуальными. Варьирование природы отвердителя позволяет получать полимерные композиции с заданным комплексом свойств [3]. Процесс отверждения удастся ускорить добавлением гидроксилсодержащих соединений, кислот Льюиса и органических оснований [4]. Для ускорения отверждения эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот наиболее эффективны комплексы аминов с трехфтористым бором [5].

Целью работы является исследование влияния природы отвердителя, соотношения эпоксидная смола:отвердитель и температуры на скорость ангидридного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии комплекса бензиламина с трифторидом бора (реакция (1)) и изучение механизма данного процесса.

В качестве объектов исследования выбраны: эпоксидная смола ЭД-20 на основе диглицидилового эфира 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана (ГОСТ 10587-84), отвердители — янтарный (ЯА), изометилтетрагидрофталевоый (ИМТГФА) и фталевоый (ФА) ангидриды.

Показано [6], что в твердой фазе после 40–50% конверсии эпоксидных групп значительно увеличивается вязкость раствора, что затрудняет проведение дальнейших кинетических исследований. Для изучения реакции (1) до более глубокой степени отверждения кинетические измерения проводились в растворителе — диметилформамиде (ДМФА) [6]. Как известно, в промышленных

условиях отверждение эпоксидных смол проводят при моль-эквивалентном соотношении эпоксидная смола – отвердитель – 1:0,8. Для более детального изучения механизма реакции (1) концентрации исходных веществ взяты в моль-эквивалентном соотношении: эпоксидная смола (0,25 моль/л) – отвердитель (0,5 моль/л) – 1:2; эпоксидная смола (0,6 моль/л) – отвердитель (0,5 моль/л) – 1:0,8  $n \approx 1:1$ ; эпоксидная смола (0,5 моль/л) – отвердитель (0,25 моль/л) – 2:1. Кинетические исследования проводились в интервале температур 343–373 К.

Методика кинетических измерений в растворе описана ранее [7]. Контроль за изменением концентрации эпоксидных групп в процессе реакции осуществлялся методом аргентометрического титрования в соответствии с ГОСТ 2087-92.

Ранее проведенные исследования [5–7] показали, что реакция (1) имеет второй порядок (первый порядок реакции как по эпоксидному соединению, так и по ангидриду). Поэтому наблюдаемые константы скорости были рассчитаны по уравнению второго порядка [8]. Их величины постоянны по ходу процесса в пределах ошибки эксперимента (табл. 1).

Таблица 1

Наблюдаемые константы скорости реакции ЭД-20 (а, моль/л) с ангидридами (b, моль/л) в ДМФА в присутствии бензиламин·BF<sub>3</sub> (m=0,240 моль/л) при различных температурах

T, °C	k·10 <sup>3</sup> , л/моль·с		
	a:b=1:2	a:b=1:1	a:b=2:1
ИМТГФА			
100	–	1,30±0,34	–
90	1,39±0,39	1,11±0,05	0,459±0,033
80	0,817±0,106	0,322±0,043	0,289±0,025
70	0,411±0,033	–	0,174±0,011
ФА			
90	0,816±0,053	0,698±0,067	1,30±0,20
80	0,154±0,014	0,334±0,033	0,709±0,117
70	0,110±0,008	0,131±0,011	0,563±0,050
ЯА			
90	2,44±0,07	0,993±0,157	0,423±0,037
80	1,50±0,07	0,804±0,082	0,298±0,034
70	0,301±0,024	0,347±0,030	0,190±0,015

Анализ данных табл. 1 показывает, что в случае отверждения ЭД-20 ИМТГФА и ЯА константы скорости уменьшаются при увеличении концентрации эпоксидного соединения по отношению к ангидриду. Для ФА наблюдается противоположная зависимость – повышение скорости отверждения при увеличении концентрации эпоксидного соединения. Для соотношений ЭД-20 – отвердитель 1:2 и 1:1 скорость отверждения выше для алифатических ангидридов (ИМТГФА, ЯА) по сравнению с ароматическим ФА. В избытке

эпоксидного соединения напротив, ФА более реакционноспособный, чем ИМТГФА и ЯА.

Возможной причиной влияния соотношения эпоксидное соединение:ангидрид на наблюдаемые константы скорости отверждения в реакции (1) может быть изменение порядка реакции по реагентам. Однако построенные графические зависимости наблюдаемых констант скорости от значения a:b при различных концентрациях ЭД-20 имеют прямолинейный характер с тангенсами угла наклона прямой близкими к нулю, что свидетельствует в пользу наблюдаемого второго порядка реакции (1) независимо от соотношения эпоксидное соединение:ангидрид.

Таким образом, соотношение реагентов по-разному влияет на наблюдаемые константы скорости в зависимости от природы ангидрида. Причину этого влияния следует искать в механизме реакции. Одним из важных аспектов в изучении механизма реакции являются энергетические параметры, полученные при оценке влияния температуры на скорость реакции (1) по известным формулам.

Таблица 2

Энергетические параметры отверждения ЭД-20 в ДМФА в присутствии бензиламин·BF<sub>3</sub>

a:b	E <sub>a</sub> , кДж/моль	ln A	ΔH <sup>‡</sup> <sub>353</sub> , кДж/моль	–ΔS <sup>‡</sup> <sub>353</sub> , Дж/моль·К
ИМТГФА				
1:2	59,7±2,5	13,2±0,8	53,9	153,0
1:1	69,9±3,6	15,8±0,3	66,9	132,0
2:1	47,4±0,2	8,0±0,1	41,6	197,0
ФА				
1:2	96,9±9,8	24,7±13,9	91,0	57,6
1:1	81,8±3,2	19,8±1,1	75,9	98,4
2:1	40,2±3,8	6,57±4,03	34,3	208,0
ЯА				
1:2	109,0±32,0	30,2±10,8	103,0	11,9
1:1	54,7±17,9	11,3±6,1	48,8	169,0
2:1	41,5±2,3	5,98±0,79	35,6	213,0

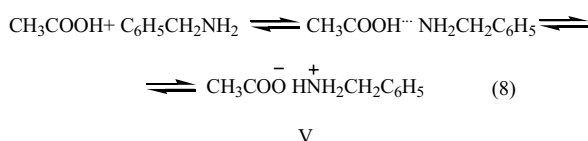
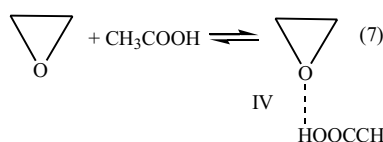
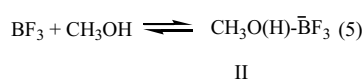
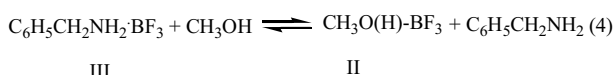
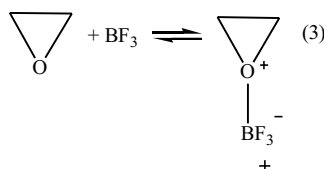
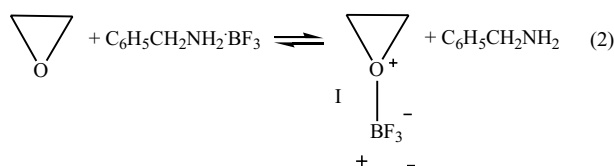
Значения энергии активации (табл. 2) для каждого ангидрида сопоставимы между собой для соотношений ЭД-20:отвердитель=1:2; 1:1. Причем, с учетом вероятности значимости различий величин (<99 %) для моль-эквивалентного соотношения 1:1 E<sub>a</sub> одинаковы в пределах ошибки эксперимента и не зависят от природы ангидрида. При проведении отверждения в избытке эпоксидной смолы (соотношение 2:1) наблюдаются низкие значения E<sub>a</sub> как в случае ИМТГФА, ЯА, так и ФА. Подобные изменения энергии активации происходят либо при смене лимитирующей стадии сложной реакции, либо при смене механизма реак-

ции. В условиях сохранения качественного состава композиции, вероятно, происходит смена лимитирующей стадии в рамках одного механизма.

В настоящее время не существует единого мнения о механизме ангидридного отверждения эпоксидных смол в присутствии комплексов аминов с трифторидом бора [9,10]. Природа этих катализаторов двойственна, так как комплексы представляют собой сочетание кислоты и основания Льюиса. Известно, что каталитическое действие кислот Льюиса сводится к активации кислорода оксиранового цикла, а оснований — к повышению реакционной способности атакующего нуклеофила [11]. О весомом вкладе электрофильного содействия частицы  $\text{BF}_3$  в процесс протекания реакции свидетельствуют низкие значения энергии активации [11]. Для осуществления процесса отверждения [12] необходимым является наличие в составе композиции протонодонорных добавок, например, содержащихся в смоле остатков спирта или олигомерного полиэфира (массовая доля гидроксильных групп не более 1,7% (ГОСТ 10587-84)). Гидроксилсодержащие реагенты реагируют с ангидридами с образованием вначале [12] кислых эфиров (первая стадия), который далее взаимодействует с эпоксидной группой смолы (вторая стадия).

Как было сказано выше, в составе изучаемой эпоксидной композиции присутствуют смола, ангидридный отвердитель и комплексный катализатор. В условиях реакции (1) исходные компоненты могут вступать в ряд безактивационных взаимодействий, с образованием комплексов: оксиран- $\text{BF}_3$  (I), гидроксилсодержащий реагент- $\text{BF}_3$  (II), амин- $\text{BF}_3$  (III), кислый эфир — оксиран (IV), кислый эфир — амин (V). В рамках изучаемой системы квантово-химических расчеты проведены в среде PC FireFly/Gamess v. 7.1.g [13] в приближении V3LYP/6-31+G\*\* для газовой фазы на модельных объектах: оксиран — окись этилена, ангидрид — янтарный ангидрид, амин — бензиламин, гидроксилсодержащий реагент — метанол,

кислый эфир — уксусная кислота:



О степени образования комплексов I—V можно судить по величинам энергии комплексообразования, а также их геометрическим параметрам (величине валентного угла СОС оксиранового цикла и валентного угла FBF (переход гибридизации атома бора в  $\text{BF}_3$  из  $sp^2$  в  $sp^3$ ) и длине образующейся В—О(N) или О(N)—Н связи). Результаты проведенных расчетов, показывают, что в комплексах I, II и III расстояния между атомами В и О (N) соответствуют ковалентной

Таблица 3

Термодинамические параметры реакций образования межмолекулярных комплексов, рассчитанные в приближении V3LYP/6-31+G\*\*

Комплекс	№ п/п реакции	$\Delta H_r^0$ , кДж/моль	$\Delta S_r^0$ , Дж/моль·К	$\Delta G_r^0$ , кДж/моль	$K_p$
Окись этилена- $\text{BF}_3$ (I)	2	49,02	7,55	46,77	$6,40 \cdot 10^{-9}$
	3	-31,47	-168,59	18,79	$5,10 \cdot 10^{-4}$
метанол- $\text{BF}_3$ (II)	4	47,99	13,96	43,82	$2,10 \cdot 10^{-8}$
	5	-32,51	-162,18	15,85	$1,68 \cdot 10^{-3}$
БА- $\text{BF}_3$ (III)	6	-80,49	-176,14	-27,98	$7,97 \cdot 10^4$
Окись этилена-уксусная кислота (IV)	7	-27,04	-120,51	13,31	$4,66 \cdot 10^{-3}$
БА-уксусная кислота (V)	8	-29,81	-136,75	10,96	$1,20 \cdot 10^{-2}$

Примечание:  $-\Delta S_r = \sum_i S_{i, \text{пр}} - \sum_j S_{j, \text{реак}}$ ;  $\Delta H_r = \sum_i (H + E_{\text{tot}} + ZPE)_{i, \text{пр}} - \sum_j (H + E_{\text{tot}} + ZPE)_{j, \text{реак}}$ ;  $\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$ ;  $K_p = e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}}$  [14]. Индексы пр. и реак., обозначают соотношение термодинамических величин к продуктам и реагентам реакции, соответственно.

связи (рис. 1). Образование комплексов I и II является энергетически менее выгодным, чем образование комплекса III (табл. 3).

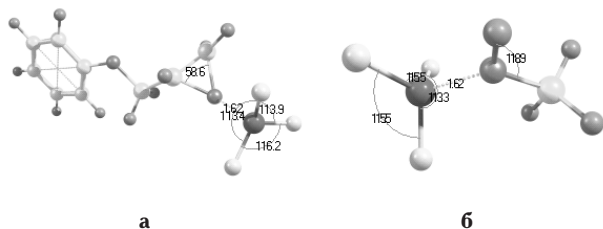


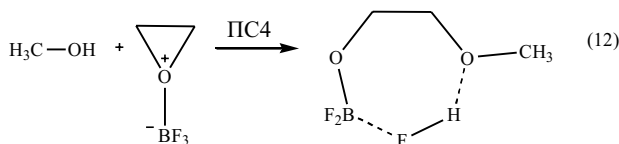
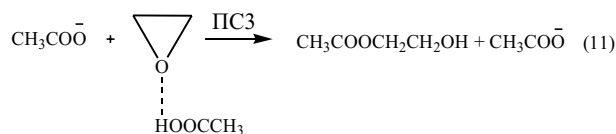
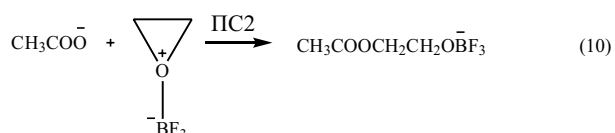
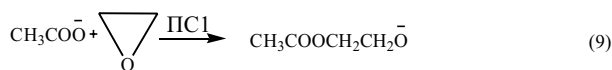
Рис. 1. Оптимизированные состояния реагентов; а – ФГЭ и  $\text{BF}_3$ ; б – метанол и  $\text{BF}_3$

Комплексы I и II способны к существенной диссоциации по сравнению с комплексом III (см. значения  $K_p$ , табл. 3), то есть образующаяся связь В–О менее прочная, по сравнению со связью В–N. Можно предположить, что сначала комплекс III незначительно диссоциирует, а затем свободная частица  $\text{BF}_3$  вступает в реакции (3) и (5). Однако анализ термодинамических параметров реакций (2) и (4) указывает на возможность одностадийного образования комплексов I и II. Образование комплекса IV более выгодно по сравнению с комплексом I. Известно, что реакция этанола с циклическим малеиновым ангидридом протекает через два переходных состояния [15], которым соответствуют энергии активации 116,81 и 102,26 кДж/моль (B3LYP/6-31G), соответственно. Так как в системе присутствует основание – бензиламин, то возможным является и образование ассоциатов типа кислый эфир – амин (реакция (8)). Такие ассоциаты существуют в апротонных протоактивных растворителях в двух видах: комплекс с водородной связью (комплекс V) и ионная пара, которые находятся в равновесии между собой [16], причем равновесие смещено в сторону комплекса с водородной связью ( $K_p$  в табл. 3).

Рассматривая возможные пути активации оксиранового цикла (вторая стадия), следует учитывать, что эпоксид в условиях реакции (1), как было показано, существует в форме свободного оксирана, комплексов I и IV. На эпоксидную группу

может осуществляться нуклеофильная атака: а) карбоксильной группой кислого эфира – приводит к образованию целевого продукта реакции; б) вторичной спиртовой группой – образуются побочные продукты реакции.

Реакция раскрытия оксиранового цикла пропиленоксида кислым эфиром малеинового ангидрида и этанола протекает через два ПС, которые имеют достаточно высокую энергию активации 151,47 и 60,52 кДж/моль, соответственно, (B3LYP/6-31G) для [17]. Более перспективным представляется реализация нуклеофильной атаки на атом углерода оксиранового цикла карбоксилат-анионом. Найденные в результате квантово-химического поиска переходные состояния (ПС) на поверхности потенциальной энергии следующих стадий представлены на рис. 2:



В колебательных спектрах, рассчитанных для каждого из ПС, присутствует одна мнимая частота (табл. 4). Принадлежность ПС (рис. 2) соответствующей реакции доказана сдвигами вдоль внутренней координаты реакции в сторону реагентов и продуктов реакции. Активационные параметры реакций (9)–(12) представлены в табл. 4.

Таблица 4

Стандартные активационные термодинамические параметры и энергия активации реакций, значения мнимой частоты в колебательном спектре переходных состояний, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31+G\*\*

Переходное состояние	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль	$E_a$ , кДж/моль	Значение мнимой частоты $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	k
ПС1	110,11	-49,35	124,82	115,04	-609,68	$8,23 \cdot 10^{-20}$
ПС2	8,53	-3,77	0,39	9,26	-432,7	8,82
ПС3	60,24	-21,28	66,59	65,71	-610,91	$1,32 \cdot 10^{-9}$
ПС4	111,90	-57,13	128,93	111,75	-413,79	$1,06 \cdot 10^{-20}$

Примечание: – активационные термодинамические параметры и энергия активации реакций рассчитаны относительно предреакционного комплекса;  $k = \nu K_p$ , где k – величина, которая характеризует скорость соответствующей реакции [14].



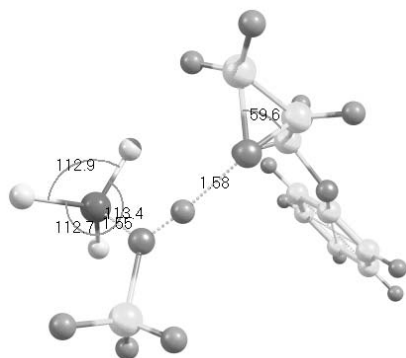


Рис. 2. Оптимизированное переходное состояние ПС26

Сравнение величин  $k$  (табл. 4) реакций (9)–(12) показывает, что наиболее эффективно идет раскрытие эпиксидного цикла карбоксилат-анионом в случае электрофильного содействия частицы  $\text{BF}_3$ , менее эффективным является содействие карбоксильной группы кислого эфира. Атака молекулой спирта, даже при условии содействия  $\text{BF}_3$  имеет очень низкое значение  $k$ , что обуславливает селективность протекания процесса отверждения. Таким образом, механизм реакции (1) можно рассматривать как последовательность взаимодействий: образование кислого эфира; электрофильная активация оксирана преимущественно комплексом амин- $\text{BF}_3$  и нуклеофильная активация ангидрида амином; взаимодействие активированных ангидрида и оксирана главным образом через ПС2. В случае избытка ангидрида (табл. 2), по-видимому, возрастает вклад побочных процессов, например, со вторичным спиртом, что влияет на экспериментальную энергию активации.

Проведенные исследования показали, что реакционная способность ангидридного отвердителя зависит как от его природы, так и от соотношения эпиксидная смола:отвердитель. На основе квантово-химических расчетов были оценены возможные взаимодействия исходных реагентов в системе и механизм активации и раскрытия оксиранового цикла в реакции (1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобылев В.А. Специальные эпиксидные смолы для клеев и герметиков // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – № 5. – С.8-11.
2. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. Клеевые композиции на основе модифицированных эпиксидных смол // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С.9-16.
3. Chang I., Lee J. Kinetics of Anhydride Curing of Epoxy : Effect of Chain Length of Anhydride// Elastomer, 2005. – Vol.40. – № 1. – P.3-11.

4. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / Edited by Herman F. Mark. – Willey, 2004. – 3005 p.

5. *Chemistry and technology of epoxy resins* / Edited by B. Ellis. – London-Glasgow-New York-Tokyo-Melborn-Madras, 1993. – P.61-63.

6. Швед Е.Н., Серебряков И.М., Синельникова М.А. Катализ комплексами трифторида бора с аминами ангидридного отверждения и полимеризации эпиксидной смолы ЭД-20 // Вісник ДонНУ, Серія А, Природничі науки. – 2002. - №2. - С.307-310.

7. Швед Е.Н., Синельникова М.А., Волкова Е.П. Влияние температуры и состава композиции на скорость ангидридного отверждения эпиксидной смолы ЭД-20 // Вопр. химии и хим. технологии. – 2001. – № 1. – С.108-110.

8. Шмидт Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. – М.: Мир, 1985. – 264 с.

9. Зубкова З.Я., Мошинский Л.Я., Романцевич М.К. Некоторые вопросы активности и механизма отверждения эпиксидных смол комплексами трехфтористого бора // Высокомолекул. соединения. – 1971. – Т.13. – № 11. – С.2559-2564.

10. Кинетическая и квантово-химическая оценка реакционной способности комплексов аминов с трифторидом бора в реакции эпиксидной смолы ЭД-20 с кислотными отвердителями / Швед Е.Н., Олейник Н.М., Синельникова М.А. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 1. – С.63-66.

11. *Алициклические эпиксидные соединения. Реакционная способность* / Л.И. Касьян, А.О. Касьян, С.И. Оковитый, И.Н. Тарабара. – Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2003. – 516 с.

12. *Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів: Колективна праця під редакцією Ірени Словіковської.* – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 2002. – С 100.

13. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm>

14. *Theoretical Study of Initiated Reaction Mechanism of Polymerization of Maleic Anhydride Catalyzed by  $\text{OH}^-$  Anion* / Hua Xiao, Bei Feng-Li, Wang Xin, Yang Xu-Jie, Lu Lu-De // International Journal of Quantum Chemistry. – 2006 – Vol.106. – P.1145-1152.

15. Ming Zhang, Zhixiong Huang and Qin Yan. Quantum Chemical Calculation of Maleic Anhydride Ring-opening Reaction // Advanced Materials Research. – 2009. – Vol.79-82. – P.1193-1196.

16. Гусакова Г.В., Денисов Г.С., Смолянский А.А. Спектроскопическое исследование взаимодействия уксусной и изомасляной кислот с третичными аминами // Журн. прикл. спектроскопии. – 1972. – Т.17. – № 4. – С.667-671.

17. *Quantum Chemical Calculation of Propylene Oxide Ring-opening Esterification* / Zhang Ming, Yan Qin, Huang Wenchao, Huang Zhixiong. // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol.150-151. – P.1254-1257.

Поступила в редакцию 25.02.2011