

Е.Н. Швед, М.А. Синельникова, Ю.Н. Беспалько

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ АМИНОВ С ТРИФТОРИДОМ БОРА

Донецкий национальный университет, г. Винница

Исследованы кинетические закономерности, предложена схема основных реакций гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии комплексов аминов с трифторидом бора. Показано, что на начальной стадии процесса комплексы распадаются под действием эпоксидной смолы с высвобождением амина и образованием нового комплекса ЭД-20 \cdot BF₃. Наличие в системе последнего способствует протеканию двух направлений реакции: 1-ого – гомополимеризации ЭД-20, катализируемой BF₃, и 2-ого – отверждения ЭД-20 первичными и вторичными аминами или гомополимеризации ЭД-20, катализируемой третичными аминами, вклад каждого из которых определяется природой последних. При этом процесс катионной полимеризации смолы под воздействием BF₃ (1-ое направление) конкурирует с процессом отверждения смолы высокоосновными первичными и вторичными аминами (2-ое направление). В случае же комплексов низкоосновных первичных и вторичных, а также третичных аминов, существенный вклад в скорость протекания процесса вносит именно 1-ое направление реакции. Различные направления взаимодействия аминов с эпоксидной смолой позволяют объяснить монотонное увеличение активности первичных и вторичных аминов с возрастанием их основности (реакция нуклеофильного замещения), и аномально низкую активность третичных аминов (ступенчатая полимеризация).

Ключевые слова: эпоксидная смола, комплекс амина с трифторидом бора, гомополимеризация, кинетика, схема основных реакций.

Введение

Эпоксидные смолы используются в качестве покрытий и клеев, в производстве печатных плат, твердых пенопластов и композиционных материалов [1]. Одним из классов катализаторов гомополимеризации эпоксидных смол являются комплексы аминов с трифторидом бора (кислоты Льюиса), которые эффективно ускоряют реакцию как при комнатной, так и повышенной температуре [2]. Возможность широкой модификации данных соединений позволяет создавать композиции с латентным периодом отверждения от нескольких часов до нескольких дней. Для получения продуктов с заданным комплексом физических и механических свойств, представляется важным понимание процессов отверждения, а также наличие надежных методов их контроля. При изучении отверждения термореактивных систем используют разнообразные экспериментальные методы, такие как ЯМР, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ

(ДТА) в сочетании с термогравиметрическим анализом (ТГА) и т.д. [3–5]. Однако именно кинетические методы имеют решающее значение при исследовании закономерностей реакций органических соединений, в том числе и эпоксидных смол.

Целью работы является изучение кинетики и закономерностей гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии комплексов аминов с трифторидом бора.

Экспериментальная часть

Материалы

Эпоксидная смола ЭД-20 на основе диглицидилового эфира 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана (ГОСТ 10587-84), эфират трифторида бора (ч.). Амины очищали перегонкой под вакуумом. Контроль за чистотой веществ осуществляли по температурам кипения: пиперидин 105–106°C (106°C [6]), триэтиламин 89–90°C (89,4°C [6]), бензиламин 184–185°C (185°C [6]), N,N-диметиланилин 193–194°C (194°C [6]), анилин 184–185°C (184,4°C [6]).

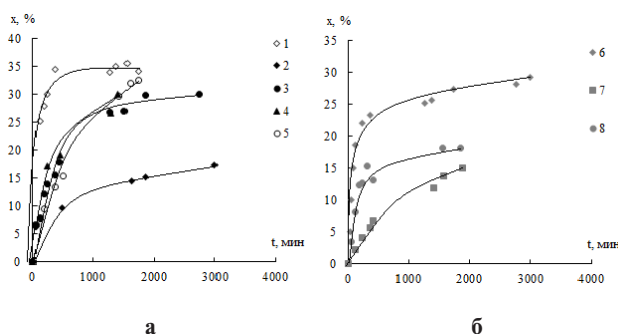
Кинетические аспекты реакции гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 под действием комплексов аминов с трифторидом бора

Синтез комплексов амин·BF₃

Комплексы аминов и BF₃ получали в соответствии с методикой [7]. Реакцию проводили при 0°C путем непосредственного добавления амина к эфирату трифторида бора. Осажденный комплекс отфильтровывали, несколько раз промывали ди-этиловым эфиром и сушили в вакууме в течение 24 ч.

Методика кинетических измерений

Концентрации исходных веществ взяты в моль-эквивалентном соотношении амин или комплекс амина с трифторидом бора (0,250 и 1,00 моль/л): ЭД-20 (1,00 моль/л) – 1:1 и 1:4. В качестве растворителя использовали N,N-диметилформамид (ДМФА). Контроль за концентрацией эпоксидных групп по ходу процесса осуществляли методом потенциометрического аргентометрического титрования в соответствии с ГОСТ 2084-92. Кинетические измерения проводили до 30–35% конверсии эпоксидных групп (рисунок) при температуре 80°C (точность термостатирования ±0,1°C).



Зависимость степени конверсии эпоксидных групп ЭД-20 (x, %) от времени (t, мин) в присутствии комплексов амина с трифторидом бора (а): 1 – пиперидин; 2 – триэтиламин; 3 – бензиламин; 4 – N,N-диметиланилин; 5 – анилин или амина (б): 6 – пиперидин; 7 – триэтиламин; 8 – бензиламин (моль-эквивалентное соотношение амин или комплекс амина с трифторидом бора и ЭД-20 – 1:4)

Наблюдаемые константы скорости реакции рассчитаны по уравнению второго порядка (первый порядок по эпоксидной смоле и первый по

амину или комплексу амина с трифторидом бора):

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \text{или} \quad k_2 = \frac{x}{t a(a-x)},$$

где a и b – начальная концентрации эпоксидных групп ЭД-20 и амина или комплекса амина с трифторидом бора, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для детальной оценки влияния модификации комплексов амин·BF₃ на скорость реакции гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 целесообразным является выделить две группы катализаторов отверждения в зависимости от природы аминов, входящих в состав комплексов: (а) первичные и вторичные амины – пиперидин, бензиламин, анилин, и (б) третичные амины – триэтиламин, N,N-диметиланилин.

Известно, что на стадии иницирования комплекс амина с трифторидом бора взаимодействует с эпоксидной смолой с высвобождением амина [8]. Катализаторы гомополимеризации – комплексы амин·BF₃ – стабилизируют при комнатной температуре добавлением избытка амина, что также снижает температуру отверждения. Следовательно, в случае катализа комплексами аминов с BF₃ в системе можно предположить наличие двух направлений реакции отверждения ЭД-20. 1-ое – гомополимеризация, катализируемая BF₃, и 2-ое – отверждение аминами (а) или гомополимеризация, катализируемая аминами (б). Отверждение ЭД-20 в присутствии аминов групп (а) и (б) и их комплексов (таблица).

При моль-эквивалентном соотношении 1:4 показывает, что в случае отверждения первичными и вторичными аминами при изменении основности последних более, чем на 6 порядков наблюдаемые константы скорости процесса существенно уменьшаются (в случае анилина отверждение осуществляется в течение суток менее, чем на 5%), что согласуется с законо-

Начальные скорости (r₀) и наблюдаемые константы скорости (k) отверждения ЭД-20 в присутствии аминов и их комплексов с трифторидом бора, 80°C

Амин	pK _α [6]	Соотношение катализатор отверждения: ЭД-20	r ₀ · 10 ⁵ , моль/л·с		k · 10 ⁴ , л/моль·с	
			Амин	Амин·BF ₃	Амин	Амин·BF ₃
(CH ₂) ₅ NH	11,22	1:1	81	11	6,9±0,5	1,5±0,2
		1:4	2,2	6,9	1,4±0,3	–
(C ₂ H ₅) ₃ N	10,87	1:4	0,37	0,55	–	–
C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	9,33	1:4	1,7	0,95	0,5±0,1	0,54±0,07
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	5,06	1:4	очень медленно ^{а)}	2,3	очень медленно ^{а)}	–
C ₆ H ₅ NH ₂	4,58	1:4	очень медленно ^{а)}	1,3	очень медленно ^{а)}	0,53±0,07

Примечание: ^{а)} отверждение осуществляется в течение суток менее, чем на 5%.

мерностями реакции раскрытия оксиранового цикла аминами, протекающей по механизму нуклеофильного замещения. В случае же отверждения эпоксидной смолы в присутствии комплексов первичных или вторичных аминов с BF_3 начальные скорости и константы скорости процесса сопоставимы с таковыми при отвержении ЭД-20 аминами (за исключением низкоосновного анилина). Высокие значения r_0 и k при отвержении ЭД-20 комплексом пиперидин- BF_3 объясняются, очевидно, существенным вкладом 2-го направления – отверждение аминами. Скорость отверждения в присутствии комплексов менее чувствительна к смене основности амина (табл. 1), чем при отвержении ЭД-20 аминами, что согласуется с представлениями о протекании реакции по нескольким направлениям.

Рассчитанные значения наблюдаемых констант скорости отверждения ЭД-20 в случае катализа третичными аминами и их комплексами с BF_3 не являются постоянными и уменьшаются по ходу реакции, поэтому в качестве кинетической характеристики процессов использовали начальную скорость реакции. Анализ данных табл. 1 показывает, что гомополимеризация ЭД-20 в присутствии третичных аминов протекает очень медленно, и в случае комплексов триэтиламина и N,N -диметиланилина ($\text{p}K_a=10,87$ и $5,06$, соответственно) именно катализ BF_3 вносит существенный вклад в протекание процесса.

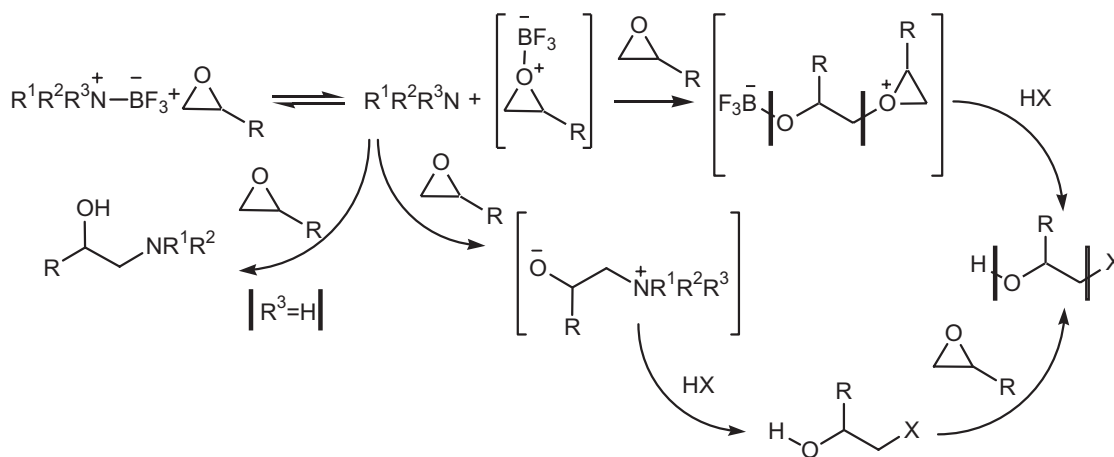
На основании проведенных исследований можно предположить следующую схему основных реакций отверждения ЭД-20 в случае катализа комплексами различных аминов с BF_3 (схема).

Согласно предложенной схеме комплексы аминов с трифторидом бора сначала взаимодействуют с эпоксидной смолой с образованием комплекса ЭД-20 $\cdot\text{BF}_3$ (инициирование), причем степень распада комплекса увеличивается с

уменьшением основности аминов [9]. Затем под действием BF_3 происходит процесс катионной гомополимеризации (рост цепи) смолы (1-ое направление). Реакционная способность высвобождаемого на стадии инициирования амина зависит от его природы: (а) первичные и вторичные амины – отверждают смолу, в то время как (б) третичные амины – являются инициаторами ступенчатой гомополимеризации (инициирование и рост цепи) смолы (2-ое направление). Различные направления взаимодействия аминов с эпоксидной смолой позволяют объяснить как монотонное увеличение активности первичных и вторичных аминов с возрастанием их основности (реакция нуклеофильного замещения), так и аномально низкую активность третичных аминов (ступенчатая полимеризация). При этом процесс отверждения смолы высокоосновными первичными и вторичными аминами (2-ое направление) конкурирует с процессом катионной полимеризации смолы под воздействием BF_3 (1-ое направление). В случае же комплексов низкоосновных первичных и вторичных, а также третичных аминов, существенный вклад в скорость протекания процесса вносит именно 1-ое направление реакции. Образование продукта реакции (обрыв цепи) происходит из-за наличия в составе композиции протонодонорных добавок, например, содержащихся в смоле остатков спирта (ГОСТ 10587-84).

Выводы

С помощью кинетических методов предложена схема основных реакций процесса отверждения системы «эпоксидная смола ЭД-20 / комплекс амина с трифторидом бора». На начальной стадии процесса комплексы аминов с трифторидом бора распадаются под действием эпоксидной смолы с высвобождением амина и образованием комплекса ЭД-20 $\cdot\text{BF}_3$. Наличие в системе последних способствует протеканию



Схема

двух направлений реакции. 1-ого – гомополимеризация ЭД-20, катализируемая BF_3 и 2-ого – отверждение первичными и вторичными аминами или гомополимеризация, катализируемая третичными аминами, причем вклад каждого из направлений определяется природой амина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations* / Editors: J.-P. Pascault, R. J. J. Williams. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 387 p.
2. Chabanne P., Tighzert L., Pascault J.P. Monoepoxy Polymerization Initiated by BF_3 -amine Complexes in Bulk // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1994. – Vol.53. – Iss. 6. – P.787-806.
3. Bandyopadhyay S. A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1982. – Vol.16. – Iss. 2. – P.135-44
4. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry // *Macromolecules.* – 1996. – Vol.29. – Iss. 6. – P.1867-73.
5. Lapique F., Redford K. Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive // *Int. J. Adhes. Adhes.* – 2002. – Vol.22. – Iss. 4. – P.337-46.
6. *Справочник химика* / Под ред. Б.П. Никольского и др. – М.-Л.: Химия, 1964. – Т.2. – 1168 с.
7. Brown C.A., Muetteries E.L., Rochow E.C. Boron-Nitrogen Systems. III. Boron Trifluoride-Diamine Addition Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – Vol.76. – Iss. 9. – P.2537-2539.
8. Li Y.-S., Li M.-S., Chang F.-C. Kinetics and Curing Mechanism of Epoxy and Boron Trifluoride Monoethyl Amine Complex System // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1999. – Vol.37. – P.3614–3624.
9. Кинетическая и квантово-химическая оценка реакционной способности комплексов аминов с трифторидом бора в реакции эпоксидной смолы ЭД-20 с кислотными отвердителями / Швед Е.Н., Олейник Н.М., Синельникова М.А., Беспалько Ю.Н., Колодина Л.А. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 1. – С.63-66.

Поступила в редакцию 08.02.2016

KINETICS OF HOMOPOLYMERIZATION OF ED-20 EPOXY RESIN UNDER THE ACTION OF AMINES COMPLEXES WITH BORON TRIFLUORIDE

E.N. Shved, M.A. Synelnikova, Yu.N. Bespal'ko
Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

The kinetics and reaction scheme of the homopolymerization of ED-20 epoxy resin in the presence of amines with boron trifluoride complexes are proposed. It is shown that the complexes are decomposed under the action of epoxy resin with the release of amine and formation of new complex $\text{ED-20} \cdot \text{BF}_3$ at the initial stage of the process. The presence of the last one promotes two directions of reaction as follows: the first direction is a homopolymerization of ED-20, which is catalyzed by BF_3 , and the second direction is a curing of ED-20 by primary and secondary amines or the homopolymerization of ED-20, which is catalyzed by tertiary amines. The contributions of each direction depend on the amine nature. The cationic polymerization process of the resin under the action of BF_3 (i.e. the first direction) competes with the curing process of the resin by highly basic primary and secondary amines (i.e. the second direction). In the case of the complexes of lowly basic primary and secondary amines as well as tertiary ones, the first direction makes a significant contribution to the rate of the process. Various directions of the interaction of amines with epoxy resin allow explaining a monotonic increase in the activity of the primary and secondary amines with an increase in the basicity (nucleophilic substitution reaction) and an abnormally low activity of tertiary amines (step-growth polymerization).

Keywords: epoxy resin; amine complex; boron trifluoride; homopolymerization; kinetics; reaction scheme.

REFERENCES

1. Pascault J.-P., Williams R. J. J., *Epoxy polymers: new materials and innovations*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010. 387 p.
2. Chabanne P., Tighzert L., Pascault J.P. Monoepoxy polymerization initiated by BF_3 -amine complexes in bulk. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, vol. 53, no. 6, pp. 787-806.
3. Bandyopadhyay S. A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1982, vol. 16, no. 2, pp. 135-144.
4. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 1996, vol. 29, no. 6, pp. 1867-1873.
5. Lapique F., Redford K. Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2002, vol. 22, no. 4, pp. 337-346.
6. Nikolsky B.P., *Spravochnik khimika* [Reference Book on Chemistry]. Khimiya, Moscow, Leningrad, 1964, vol. 2. 1168 p. (in Russian).
7. Brown C.A., Muetteries E.L., Rochow E.C. Boron-nitrogen systems. III. Boron trifluoride-diamine addition compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 1954, vol. 76, no. 9, pp. 2537-2539.
8. Li Y.-S., Li M.-S., Chang F.-C. Kinetics and curing mechanism of epoxy and boron trifluoride monoethyl amine complex system. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1999, vol. 37, pp. 3614-3624.
9. Shved O.M., Oliynyk M.M., Sinelnikova M.A., Bespal'ko Yu.M., Kolodina L.A. Kineticheskaya i kvantovokhimicheskaya otsenka reaktivnosti kompleksov aminov s trifloridom bora v reaktsii epoksidnoi smoly ED-20 s kislotnymi otverditel'yami [Kinetics and quantum-chemical estimation of reactivity of the complexes of amines with boron trifluoride in the reaction of the epoxy resin ED-20 with acidic hardeners]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2009, vol. 1, pp. 63-66. (in Russian).