

УДК 547.811+547.455+678.028

Ю.Н. Беспалько ^a, М.А. Синельникова ^b, Е.Н. Швед ^c

МЕХАНИЗМ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ИХ АНГИДРИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ АМИНОВ С ТРИФТОРИДОМ БОРА

^a Католический Университет Лёвена, г. Лёвен, Бельгия^b ТОО НПП «Спецматериалы», г. Борисполь, Украина^c Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница, Украина

Методами химической кинетики изучены кинетические закономерности отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в реакции с янтарной кислотой и изометилтетрагидрофталевым, фталевым и янтарным ангидридами в присутствии комплексов жирноароматических аминов и анилинов с трифторидом бора в интервале температур 303–373 К. Влияние соотношения эпоксидная смола:кислотный реагент на активационные параметры реакции свидетельствует о смене лимитирующей стадии в рамках одного механизма. Установлено, что при катализе комплексами аминов с BF_3 скорость отверждения увеличивается с уменьшением их нуклеофильности. На основе квантово-химических расчетов оценены возможные взаимодействия исходных реагентов в системе, механизм активации и раскрытия эпоксидного цикла. Предложено, что механизм отверждения можно рассматривать преимущественно как электрофильную активацию эпоксида комплексом амин- BF_3 . В случае избытка ангидрида, по-видимому, возрастает вклад побочных процессов, например, с вторичным спиртом, что влияет на экспериментальную энергию активации. Вклад содействия трифторидом бора увеличивается с уменьшением нуклеофильности амина и зависит от степени распада комплекса в данной системе.

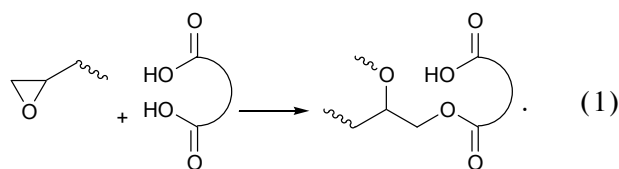
Ключевые слова: эпоксидная смола, кислотное отверждение, комплекс, амин, трифторид бора, кинетика, квантово-химические расчеты, механизм.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-11-17

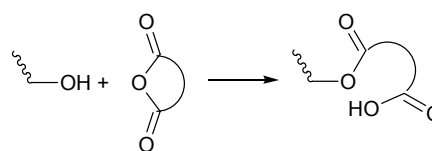
Введение

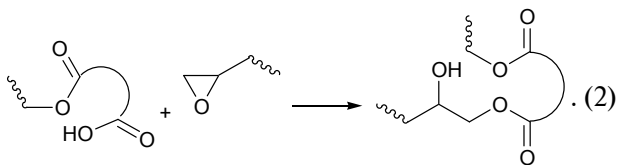
Карбоновые кислоты и их ангидриды благодаря своей конформационной гибкости, доступности и низкой стоимости широко используются в качестве отвердителей эпоксидных смол [1]. Так, эпоксидные покрытия отвержденные карбоновыми кислотами и их ангидридами отличаются хорошо сбалансированные химическими и механическими свойствами, такими как пластичность и термостойкостью. Они также играют важную роль в защите металлических конструкций из-за высокой адгезии, прочности и коррозионной стойкости [2,3].

Основной реакцией, которая протекает в системе «карбоновая кислота – смола» является этерификация:



В случае же системы «ангидрид – смола», содержащиеся в смоле остатки спирта или олигомерного полиэфира (массовая доля гидроксильных групп не более 1,7%) изначально реагируют с ангидридами с образованием моноэфиров, а далее карбоксильная группа моноэфира взаимодействует с эпоксидной группой смолы:

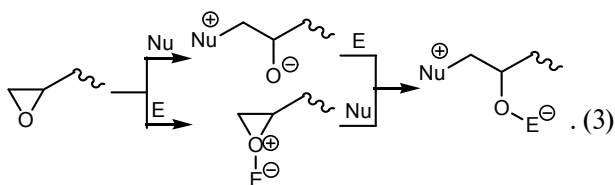




Таким образом, в обоих случаях кислотные реагенты взаимодействуют по механизму полиприсоединения.

Вследствие невысокой реакционной способности отвердителей кислотной природы отверждение обычно проводят в присутствии катализаторов полимеризации эпоксидных смол – аминов или комплексов кислот Льюиса, например, трифторидом бора с азотсодержащими соединениями [2,3]. В зависимости от активности катализаторов отверждения и температуры полное отверждение может быть достигнуто за время от нескольких секунд до нескольких часов. Введение ускорителей в систему также позволяет снизить температурный интервал процесса (323–373 К) [2,3].

В настоящее время не существует единого мнения о механизме кислотного или ангидридного отверждения эпоксидных смол в присутствии комплексов аминов с трифторидом бора. Ранее нами было показано что, если в изучаемой системе присутствуют соединения как кислотной (электрофильной) (E), так и основной (нуклеофильной) природы (Nu), то рассматриваемые пути раскрытия эпоксидного цикла можно условно разделить на две группы: 1) первоначальная атака Nu на атом углерода в цикле и последующий быстрый перенос E, 2) активация (образование комплекса) эпоксида электрофилом E с последующей атакой Nu [4]:



Целью данной работы является изучение механизма кислотного и ангидридного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 на основе диглицидилового эфира 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана в присутствии комплексов жирноароматических аминов и анилинов с трифторидом бора. В качестве кислотных реагентов выбраны янтарная кислота, изометилтетрагидрофталевоый (*iso*-МТНРА), фталевый (РА) и янтарный (SA)

ангидриды. Исследования проведены в интервале температур 303–373 К.

Методика кинетических измерений

Методики кинетических измерений описаны ранее в работе [5]. Так как после 40–50% конверсии эпоксидных групп значительно увеличивается вязкость реакционной системы [6] и затрудняется проведение кинетических исследований, для изучения реакции (1) и (2) до более глубокой степени отверждения измерения проводились в растворителе – диметилформамиде (ДМФА) [7].

Результаты и обсуждение

В промышленных условиях отверждение эпоксидных смол проводят при моль-эквивалентном соотношении эпоксидная смола–отвердитель: 1:0,8, но для более детального изучения механизма реакции (2) концентрации исходных веществ взяты в моль-эквивалентном соотношении эпоксидная смола–кислотный реагент: 1:2; 1:1; 2:1.

Кинетические исследования показали, что реакция (2) имеет второй порядок (первый порядок реакции по эпоксидному соединению и по кислотному реагенту). В случае отверждения ЭД-20 *iso*-МТНРА и SA наблюдаемые константы скорости k уменьшаются при увеличении концентрации эпоксидного соединения по отношению к ангидриду (рис. 1). Для РА установлена противоположная зависимость – повышение скорости отверждения при увеличении концентрации эпоксидного соединения. Для соотношений ЭД-20 – кислотный реагент 1:2 и 1:1 скорость отверждения выше для алифатических ангидридов (*iso*-МТНРА, SA) по сравнению с ароматическим РА. В избытке эпоксидного соединения напротив, РА более реакционноспособный, чем *iso*-МТНРА и SA.

Одним из важных аспектов в изучении механизма реакции являются ее активационные параметры (рис. 1). Значения энтальпии активации для каждого ангидрида сопоставимы между собой для соотношений ЭД-20: кислотный реагент=1:2; 1:1. Причем, с учетом вероятности значимости различий величин (<99%) для моль-эквивалентного соотношения 1:1 величины ΔH^\ddagger одинаковы в пределах ошибки эксперимента и не зависят от природы ангидрида. При проведении отверждения в избытке эпоксидной смолы (соотношение 2:1) наблюдаются низкие значения ΔH^\ddagger как в случае *iso*-МТНРА, SA, так и РА. Подобные изменения энергии активации происходят либо при смене лимитирующей стадии сложной реакции, либо при смене механиз-

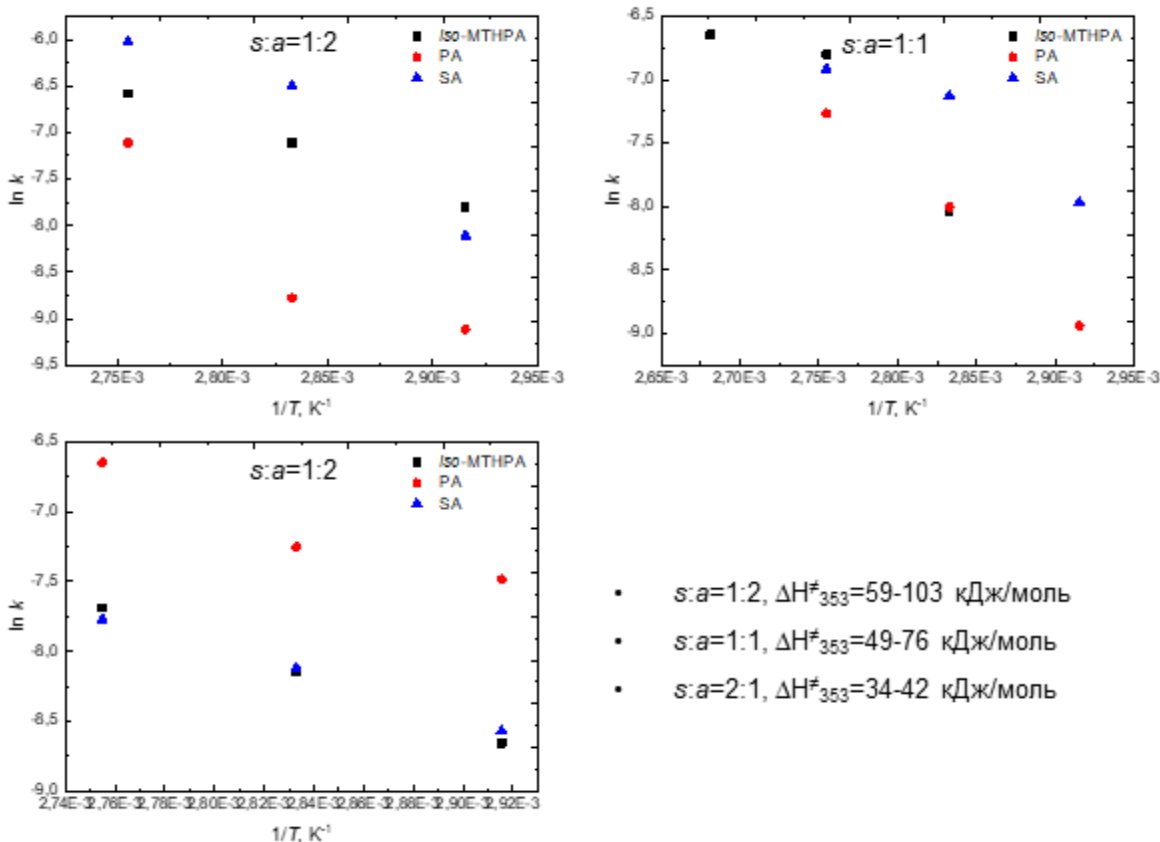


Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($\ln k$) реакции ЭД-20 (s , моль/л) с ангидридами карбоновых кислот (*iso*-МТНРА, РА, СА) (a , моль/л) в присутствии $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot BF_3$ ($b=0,240$ моль/л) в ДМФА от температуры (T , К); средние значения энthalпии активации реакции (ΔH^\ddagger , кДж/моль)

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

Кинетические данные отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 янтарной кислотой и *iso*-МТНРА ($s:a=0,8:1$) при варьировании природы комплексов аминов с трифторидом бора (табл. 1) показывают, что наблюдаемая константа скорости реакции увеличивается при уменьшении основности амина в комплексе, как в случае отверждения янтарной кислотой, так и *iso*-МТНРА.

Так как комплексы представляют собой сочетание нуклеофильного амина и электрофильного трифторида бора, то природа таких катализаторов двойственна и каталитическое действие BF_3 сводится к активации эпоксидного цикла, а амина – к повышению реакционной способности атакующего нуклеофила. Для детального выяснения влияния нуклеофильной и электрофильной частиц на реакцию (1) проведено исследование реакционной серии ЭД-20–

Таблица 1
Наблюдаемые константы скорости реакции отверждения ЭД-20 янтарной кислотой при 373 К (I) и *iso*-МТНРА при 333 К (II) в присутствии комплексов аминов с трифторидом бора ($s:a:b=1:0,8:0,4$) в ДМФА [8]

Амин·BF ₃	pK _a амина [9]	k·10 ⁴ , л/моль·с ⁻¹	
		I	II
C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	9,62	5,20±0,53	2,87±0,11
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	5,15	8,87±0,86	3,28±0,17
C ₆ H ₅ NH ₂	4,58	10,3±1,2	–
4-Cl-C ₆ H ₄ NH ₂	3,98	17,4±1,9	–
4-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	2,29	–	14,6±0,21

янтарная кислота–замещенные анилины RC₆H₄NH₂/комплексы RC₆H₄NH₂ с трифторидом бора в ДМФА. Сопоставление наблюдаемых констант скорости отверждения с параметрами Гаммета (σ) заместителей в анилинах (рис. 2) показывает, что скорость отверждения понижается с увеличением донорных свойств заместителя и как следствие уменьшением их основности (нукле-

офильности), а при катализе комплексами аминов с BF_3 — увеличивается. В то же время, независимо от природы заместителя в анилине скорость отверждения комплексами выше. При этом понижение основности анилина приводит к увеличению разности наблюдаемых констант скорости, катализируемых комплексами и аминами.

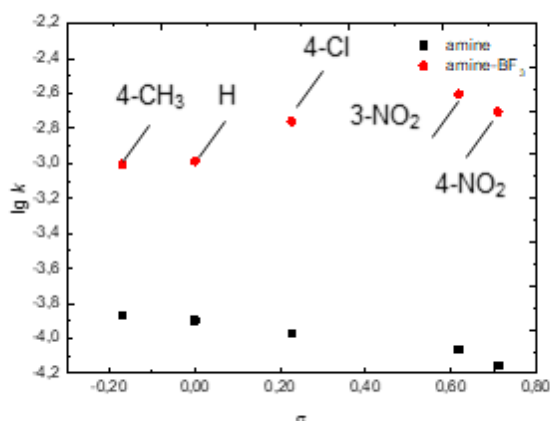


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости ($\lg k$) реакции отверждения ЭД-20 янтарной кислотой в присутствии замещенных анилинов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ и их комплексов с трифторидом бора ($s:a:b=1:0,8:0,4$) в ДМФА при 373 К от константы заместителя (σ)

Для количественной оценки влияния природы заместителя в анилинах на их каталитическую активность рассчитано эмпирическое соотношение Гаммета (рис. 2). Зависимость имеет прямолинейный характер с удовлетворительным коэффициентом корреляции:

$$\lg k = (3,91 \pm 0,02) + (-0,31 \pm 0,04)\sigma;$$

$$\{r=0,979; N=5; SD=0,0277\}.$$

Невысокое отрицательное значение ρ указывает на незначительное развитие положительного заряда на атоме азота анилина в переходном состоянии.

Оценка же влияния природы заместителя в анилинах на каталитическую активность комплексов анилинов с BF_3 дает значение $\rho=0,4 \pm 0,1$. Такое невысокое положительное значение ρ свидетельствует о незначительном развитии отрицательного заряда в переходном состоянии.

Аналогичные закономерности получены для реакции (1)–(2) при отверждении в массе (табл. 2).

Оценка влияния строения анилинов на каталитическую активность их комплексов в реакции отверждения ЭД-20:iso-МТНРА показывает высокую чувствительность серии к структуре основания:

$$\lg(1/t_g) = (-3,57 \pm 0,05) + (1,99 \pm 0,08)\sigma;$$

$$\{r=0,997; N=5; SD=0,065\}.$$

Положительное значение ρ указывает на развитие в переходном состоянии отрицательного заряда на атоме азота, что соответствует нуклеофильной атаке на комплекс амина с трифторидом бора, способствует распаду комплекса и увеличивает скорость реакции.

Таблица 2

Энтальпия активации реакции отверждения ЭД-20:iso-МТНРА (I) и ЭД-20:ЯА (II) в присутствии комплексов амин- BF_3

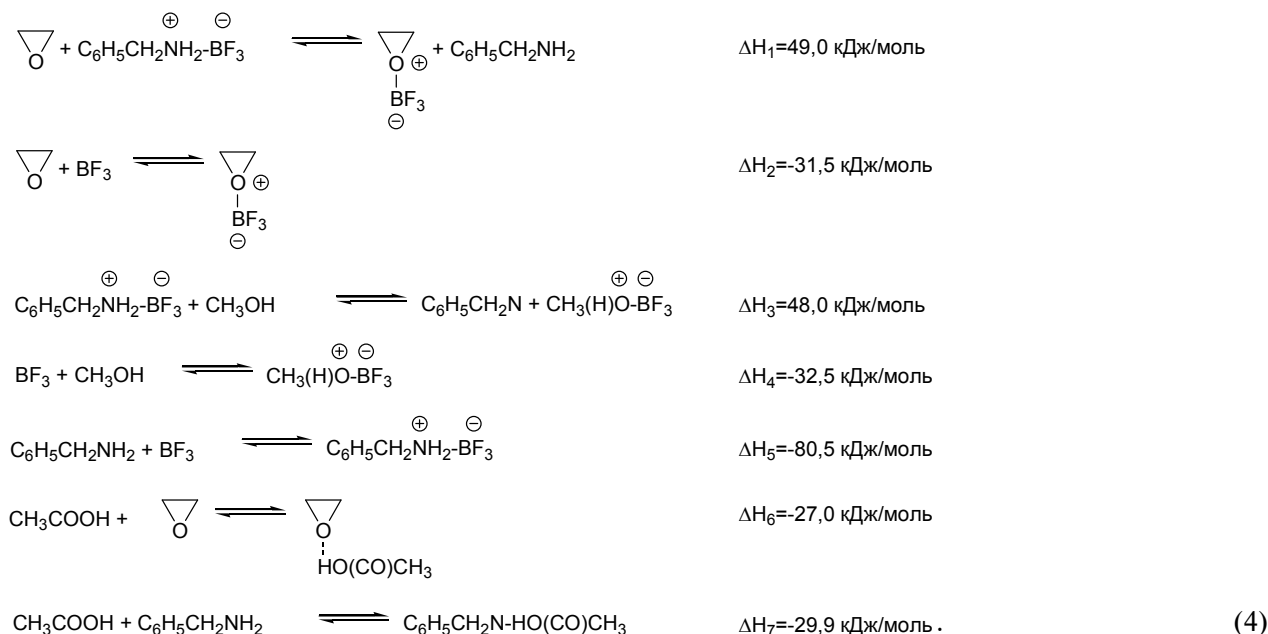
Амин в комплексе с BF_3	pK_a амина [9]	ΔH_{343}^\ddagger , кДж/моль	
		I	II
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4,58	49,4	39,6
4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	3,86	70,1	51,4
3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	2,5	65,9	–
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	1,02	97,5	67,7
2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	-0,29	50,3	38,9

Энтальпии активации реакций (1) и (2), рассчитанные для отверждения в твердой фазе (табл. 2), соизмеримы с таковыми для реакции в растворе ДМФА (рис. 1), что является подтверждением неизменности механизма реакции в данной серии независимо от наличия растворителя.

В рамках изучаемой системы квантово-химических расчеты проведены в среде PC FireFly v. 7.1.g [10] в приближении V3LYP/6-31+G** для газовой фазы на модельных объектах: эпоксид-окись этилена, амин-бензиламин, гидроксилсодержащий реагент-метанол, моноэфир-уксусная кислота были оценены возможные взаимодействия исходных реагентов в системе и механизм активации и раскрытия эпоксидового цикла.

Так, в условиях реакции (1)–(2) исходные компоненты могут вступать в ряд безактивных взаимодействий (4), с образованием комплексов: эпоксид- BF_3 , гидроксилсодержащий реагент- BF_3 , амин- BF_3 , моноэфир-эпоксид, моноэфир-амин (4).

Образование комплексов эпоксид- BF_3 и гидроксилсодержащий реагент- BF_3 является



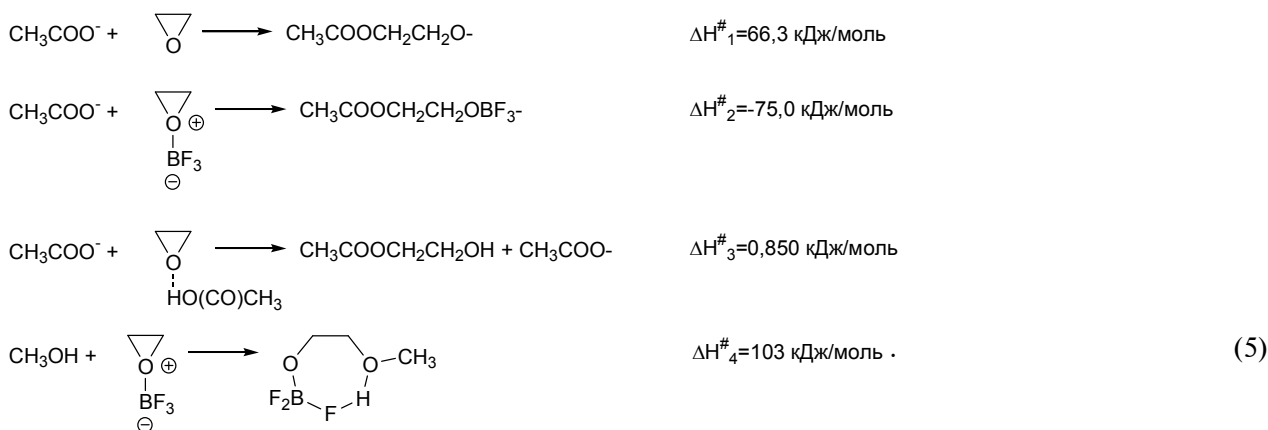
энергетически менее выгодным, чем образование комплекса амин·BF₃ (4). Можно предположить, что сначала последний незначительно диссоциирует, а затем свободная частица BF₃ вступает в реакции с эпоксидом или гидроксилсодержащим реагентом. Однако и одностадийное образование комплексов эпоксид·BF₃ и гидроксилсодержащий реагент·BF₃ термодинамически возможно. Также термодинамически возможным является и образование комплекса моноэфир-эпоксид.

Рассматривая возможные пути активации эпоксидного цикла (4), необходимо учитывать, что эпоксидная смола в условиях реакции (1)–(2) может существовать в форме свободного эпоксида, комплексов эпоксид–BF₃ и моноэфир–эпоксид. 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. Так, реакция раскрытия эпоксидового цикла пропиленоксида кислым эфиром малеинового ангидрида и этанола протекает через два ПС, которые имеют достаточно высокую энергию активации 151 и 60,5 кДж/моль, соответственно, (B3LYP/6-31G) [11]. Более перспективной представляется реализация нуклеофильной атаки на атом углерода эпоксидового цикла карбоксилат-анионом.

Найденные в результате квантово-химического расчета переходные состояния (ПС) на поверхности потенциальной энергии стадий представлены ниже (5).

Сравнение активационных параметров реакций (5) показывает, что наиболее эффективно идет раскрытие эпоксидного цикла карбоксилат-анионом в случае электрофильного содей-



ствия частицы BF_3 , менее эффективным является содействие карбоксильной группы кислого сложного эфира. Атака молекулой спирта, даже при условии содействия BF_3 имеет очень низкое значение ΔH^\ddagger , что обуславливает селективность протекания процесса отверждения. Таким образом, механизм реакции (1)–(2) можно преимущественно рассматривать как электрофильную активацию эпоксида комплексом амин– BF_3 . В случае избытка ангидрида (рис. 1), по-видимому, возрастает вклад побочных процессов, например, с вторичным спиртом, что влияет на экспериментальную энергию активации.

Вклад содействия BF_3 , очевидно, увеличивается с уменьшением нуклеофильности амина и зависит от степени распада комплекса в данной системе. Для детального выяснения влияния природы амина на кислотное отверждение были рассчитаны константы диссоциации комплексов амин– BF_3 . Значения K_{diss} комплексов увеличиваются при уменьшении нуклеофильности амина (ср. для анилина $K_{\text{diss}}=1,20 \cdot 10^{-8}$ при нуклеофильности $N=12,64$, $s=0,68$, а для бензиламина $K_{\text{diss}}=1,25 \cdot 10^{-12}$ при $N=14,29$, $s=0,67$). С увеличением степени диссоциации комплекса увеличивается вклад каталитического потока реакции при электрофильном содействии BF_3 , а как следствие и скорость процесса в целом. Таким образом, наибольшую каталитическую активность в реакции (1)–(2) проявляют комплексы с низконуклеофильными аминами. С учетом двойственной природы комплексов трифторида бора с аминами их каталитическое действие сводится к активации кислотой Льюиса кислорода оксиранового цикла.

Физико-механические свойства полимеров полученных с использованием комплексов как первичных, так и третичных аминов, сопоставимы между собой. При температуре 323 К разрушающее напряжение составляет 150–170 МПа при изгибе и 105–120 МПа при растяжении [5]. Определяющим фактором при подборе композиций «холодного» отверждения является степень диссоциации комплекса амина с BF_3 . Приведенный ряд комплексов аминов с BF_3 позволяет подобрать катализатор реакции «холодного» ангидридного отверждения для создания композитов с заданным комплексом свойств, соответствующий определенной технологической схеме.

Выводы

В результате проведенных систематических исследований отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 янтарной кислотой и ряда ангидридов

карбоновых кислот в присутствии комплексов жирноароматических аминов и анилинов с трифторидом бора, предложен механизм реакции, включающий электрофильную активацию эпоксида преимущественно комплексом амин– BF_3 . Вклад содействия трифторидом бора увеличивается с уменьшением нуклеофильности амина и зависит от степени распада комплекса в данной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Epoxy polymers: new materials and innovations* / Edited by Pascault J.-P., Williams R.J.J. – Weinheim: WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 357 p.
2. *Encyclopedia of polymer science and technology* / Edited by Mark H.F. – Willey, 2004. – 3005 p.
3. *Chemistry and technology of epoxy resins* / Edited by Ellis B. – London-Glasgow-New York-Tokyo-Melborn-Madras: Springer Netherlands, 1993. – P.61-63.
4. *Bakhtin S., Shved E., Bepal'ko Y. Nucleophile-electrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines* // *J. Phys. Org. Chem.* – 2017. – Vol.30. – P.e3717.
5. *Amines-boron trifluoride complexes as catalyst for cold curing epoxy resin ED-20 using anhydride curing agents* / Shved E.N., Sinel'nikova M.A., Bepal'ko Yu.N., Oleinik N.M. // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2012. – Vol.85. – No. 10. – P.1636-1639.
6. *Flory P.J. Principles of polymer chemistry.* – New York: Cornell University Press. – 1953. – 675 p.
7. *Швед Е.Н., Синельникова М.А., Волкова Е.П. Влияние температуры и состава композиции на скорость ангидридного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20* // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2001. – № 1. – С.108-110.
8. *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. и др. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 1. – С.63-66.
9. *Справочник химика* / Под ред. Б.П. Никольского и др.: М., Л.: Химия, 1964. – Т.2. – 1168 с.
10. *General atomic and molecular electronic structure system* / Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol.14. – P.1347-1363.
11. *Quantum chemical calculation of propylene oxide ring-opening esterification* / Zhang M., Huang W.C., Qin Y., Huang Z.X. // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – Vol.150-151. – P.1254-1257.

Поступила в редакцию 17.09.2018

МЕХАНІЗМ СТВЕРДІННЯ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ ТА ЇХ АНГІДРИДАМИ В ПРИСУТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ АМІНІВ З ТРИФТОРИДОМ БОРУ

Ю.М. Беспалько, М.А. Сінельникова, О.М. Швед

Методами хімічної кінетики вивчені кінетичні закономірності твердіння епоксидної смоли ED-20 в реакції з бурштиновою кислотою та ізометилтетрагідрофталевим, фталевим і бурштиновим ангідридами в присутності комплексів жирноароматичних амінів і анілінів з трифторидом бору в інтервалі температур 303–373 К. Вплив співвідношення епоксидна смола: кислотний реагент на активаційні параметри реакції свідчить про зміну лімітувальної стадії в рамках єдиного механізму. Встановлено, що при каталізі комплексами амінів з BF_3 швидкість твердіння збільшується зі зменшенням їх нуклеофільності. На основі квантово-хімічних розрахунків оцінені можливі взаємодії вихідних реагентів в системі, механізм активації і розкриття епоксидного циклу. Запропоновано, що механізм твердіння можна розглядати переважно як електрофільну активацію епоксиду комплексом амінів BF_3 . У разі надлишку ангідриду, ймовірно, зростає внесок бічних процесів, наприклад, із вторинним спиртом, що впливає на експериментальну ентальпію активації. Внесок спідньої трифторид бору збільшується зі зменшенням нуклеофільності аміну і залежить від ступеня розпаду комплексу в даній системі.

Ключові слова: епоксидна смола, кислотне затвердіння, комплекс, амін, трифторид бору, кінетика, квантово-хімічні розрахунки, механізм.

MECHANISM OF THE CURING OF EPOXY BY CARBOXYLIC ACIDS AND THEIR ANHYDRIDES IN THE PRESENCE OF AMINE-BORON TRIFLUORIDE COMPLEXES

Yu.N. Besspal'ko ^a, M.A. Sinel'nikova ^b, E.N. Shved ^c*

^a KU Leuven, Leuven, Belgium

^b «Spetsmaterialy» Ltd, Boryspil, Ukraine

^c Vasyli' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

* e-mail: o.shved@donnu.edu.ua

The kinetics of the curing reactions of epoxy ED-20 with succinic acid and isomethyltetrahydrophthalic, phthalic and succinic anhydrides catalyzed by fatty aromatic amines or anilines-boron trifluoride complexes are studied at the temperatures of 303–373 K. The observed effect of the ratio of epoxy resin to acid reagent on the reaction activation parameters indicates a change of the rate-determining step. It is found that the curing rate increases with decreasing the nucleophilicity of amine in the amine- BF_3 complexes. The possible interactions of initial reagents in the system, the mechanisms of activation and epoxide ring-opening are estimated on the basis of quantum chemical calculations. It is suggested that the curing mechanism can mainly involve an electrophilic activation of epoxide by the amine- BF_3 complexes. In case of anhydride excess, the contribution of side processes, e.g. with secondary alcohol, increases and affects the experimental activation enthalpy. The contribution of boron trifluoride activation increases with decreasing the nucleophilicity of amine and depends on the degree of complexes dissociation in the system.

Keywords: epoxy; acid curing; complex; amine; boron trifluoride; kinetics; quantum chemical calculations; mechanism.

REFERENCES

1. Pascault J.-P., Williams R.J.J., *Epoxy polymers: new materials and innovations*. WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010. 357 p.
2. Mark H.F., *Encyclopedia of polymer science and technology*. Wiley, 2004. 3005 p.
3. Ellis B., *Chemistry and technology of epoxy resins*. Springer Netherlands, 1993. 325 p.
4. Bakhtin S., Shved E., Besspal'ko Y. Nucleophile-electrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2017, vol. 30, pp. e3717.
5. Shved E.N., Sinel'nikova M.A., Besspal'ko Yu.N., Oleinik N.M. Amines-boron trifluoride complexes as catalyst for cold curing epoxy resin ED-20 using anhydride curing agents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, pp. 1636-1639.
6. Flory P.J., *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, New York, 1953. 675 p.
7. Shved E.N., Sinel'nikova M.A., Volkova E.P. Vliyanie temperatury i sostava kompozitsii na skorost' angidridnogo otverzheniya epoksidnoi smoly ED-20 [Effect of the temperature and the composition on the rate of anhydride curing of epoxy resin ED-20]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2001, no. 1, pp. 108-110. (in Russian).
8. Shved E.N., Oleinik N.M., Sinel'nikova M.A., Besspal'ko Yu.N., Kolodina L.A. Kineticheskaya i kvantovokhimicheskaya otsenka reaktsionnoi sposobnosti kompleksov aminov s trifloridom bora v reaktsii epoksidnoi smoly ED-20 s kislotnymi otverditel'ami [Kinetic and quantum chemical evaluation of the amine-boron trifluoride complexes reactivity in the reaction of epoxy ED-20 with acidic hardeners]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2009, no. 1, pp. 63-66. (in Russian).
9. Nikol'skii B.P., *Spravochnik khimika* [Chemists handbook]. Khimiya, Moscow-Leningrad, 1964, vol. 2, 1168 p.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, pp. 1347-1363.
11. Zhang M., Huang W.C., Qin Y., Huang Z.X. Quantum chemical calculation of propylene oxide ring-opening esterification. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 150-151, pp. 1254-1257.