

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1971

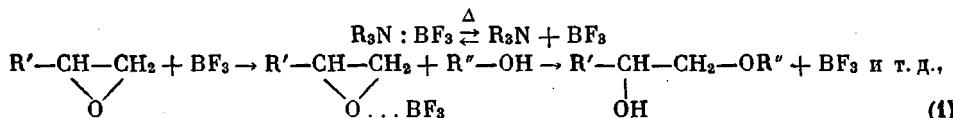
№ 11

УДК 541.64:546.27

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ АКТИВНОСТИ И МЕХАНИЗМА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ КОМПЛЕКСАМИ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

*З. А. Зубкова, Л. Я. Мошинский, М. К. Романцевич*

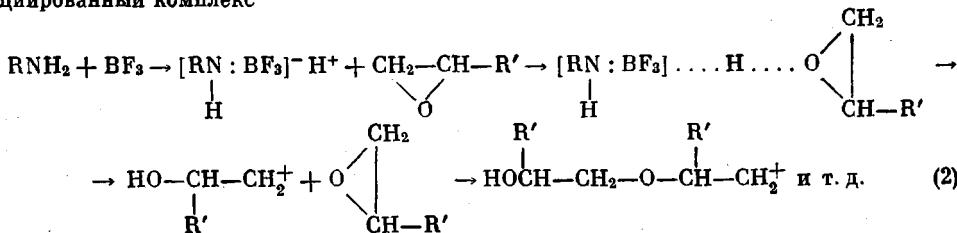
Вопрос активности комплексов трехфтористого бора (КТБ) и связанные с ним вопросы механизма реакции отверждения эпоксидных смол в присутствии КТБ приобретают все большее практическое значение. В то же время в литературе высказываются разные взгляды на механизм таких процессов. Так, авторы [1, 2] считают, что при определенной температуре КТБ диссоциирует на  $\text{BF}_3$  и донорное соединение, например амин, а отвержение эпоксидной смолы осуществляется свободным  $\text{BF}_3$  по одной из возможных схем. Например, для дифенилолпропановых эпоксидных смол (ЭС) такая схема может быть представлена следующим образом:



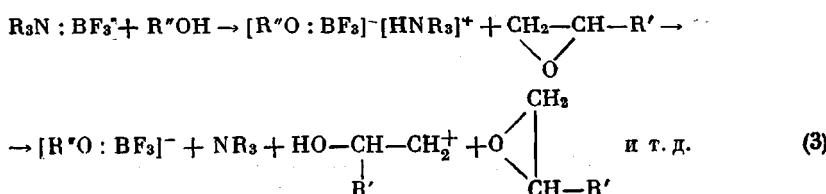
где  $\text{R}$  — Н или органический радикал,  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  — соответствующие радикалы эпоксидного олигомера.

Схема (1) основана на том, что для ряда КТБ наблюдается достаточно хорошее совпадение между температурой разложения и активностью [2] — например, для КТБ с амиаком, триметиламином,monoэтаноламином, пиридином и др. Однако в более поздних работах [3—5] показано, что для значительного числа КТБ такого совпадения не наблюдается. Характерным примером могут служить КТБ с анилином и *n*-толуидином, температура разложения которых  $\sim 250$  и  $240^\circ$ , а температура начала отверждения ЭС находится соответственно в пределах 30—40 и 50—60°. Кроме того, активность комплексов зависит от природы эпоксидных смол, наличия сокатализаторов, активных растворителей и ряда других факторов, которые практически не учитываются схемой (1).

Харрис и Темлин [6] предложили принципиально иной механизм отверждения ЭС, согласно которому действующим началом при отверждении является недиссоциированный комплекс



Против механизма реакции отверждения по схеме (2) могут быть приведены еще более серьезные возражения, чем для схемы (1). Согласно схеме (2), присоединение к амину трехфтористого бора увеличивает подвижность атомов водорода, так что комплекс в целом приобретает свойства кислоты. Однако для случая достаточно активных КТБ с третичными аминами, у которых нет подвижных атомов водорода, авторы [6] предлагают механизм реакции отверждения, который противоположен схеме (2)



Следует отметить, что в недиссоциированном КТБ всегда должна сохраняться связь  $B : N$ ; разрыв этой связи равносителен диссоциации комплекса. Отвердителем по схеме (2) является кислота  $[F_3B : NR_2]H$ , т. е. недиссоциированный КТБ, а отвердителем по схеме (3) — кислота  $[R''O : BF_3]H$ , т. е. диссоциированный комплекс. Кроме того, если механизм реакции, описываемой схемой (3), имеет место для КТБ с третичными аминами, то нет оснований полагать, что реакция по схеме (3) не осуществляется для КТБ с первичными или вторичными аминами.

В [7] показано, что непосредственной зависимости между основностью амина и активностью КТБ с этим амином не наблюдается. В то же время такая зависимость, найденная в [2] для ограниченного ряда КТБ, является основным аргументом в пользу механизма реакции отверждения по схемам (2) и (3).

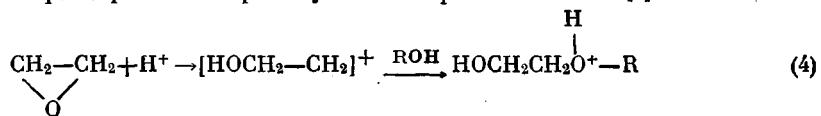
### Электропроводность 0,1 M растворов КТБ при 25°

Растворитель	Удельная электропроводность, $\chi \cdot 10^6$ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$			
	$\text{эфират } +$ $+ BF_3^*$	$BF_3^+ +$ анилин	$BF_3^+ +$ этил- амин	чистые растворите- ли [12]
Толуол	н *	—	—	$1 \cdot 10^{-9}^{**}$
Ацетон	н	н	н	$6 \cdot 10^{-3}$
Этанол	2	1	0,5	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Диоксан	н	н	—	—
Диэтиленгликоль	20	10	5	$10^{-2}$
Уксусная кислота	0,7	—	—	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Диэтиловый эфир	н	—	—	$4,0 \cdot 10^{-8}$

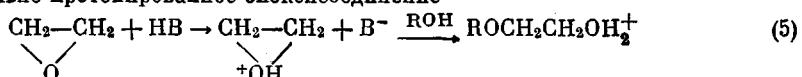
\* н — растворы КТБ имели электропроводность меньше  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

\*\* При 19,5°.

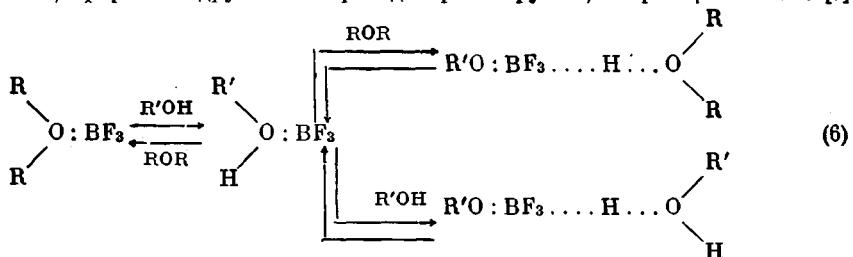
Общепринятой является лишь точка зрения, согласно которой отверждение ЭС в присутствии КТБ является кислотно-катализитической реакцией. Механизм таких реакций в последние годы был предметом острой полемики. Одни полагали, что реакция протекает через образование промежуточного карбониевого иона [8].



Другие считали, что механизм этой реакции заключается в нуклеофильной атаке на предварительно протонированное эпоксиоединение

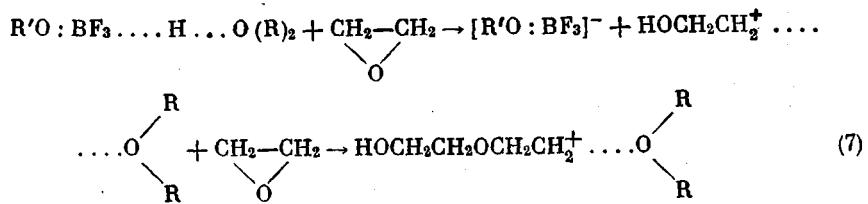


В любом случае непременным условием протекания реакции полимеризации окисей является присутствие в реакционной массе протолитических соединений, которые являются сокатализаторами трехфтористого бора. При этом действующим началом являются комплексные кислоты  $[\text{RO} : \text{BF}_3]H$ , которые образуются вследствие равновесного распределения трехфтористого бора между соединениями, содержащими гидроксильные, эфирные и другие электронодонорные группы, например по схеме [9]



На основании анализа значительного числа экспериментальных данных Истхем и сотр. [10] пришли к выводу, что механизм полимеризации наиболее простой систе-

мы такого типа — окись этилена — эфират трехфтористого бора — может включать следующие реакции:



Настоящая работа была предпринята с целью выяснения приемлемости механизма, предложенного в [10], для случая отверждения эпоксидных смол.

Для обнаружения и исследования свойств карбониевых ионов классическим является метод электропроводности [11].

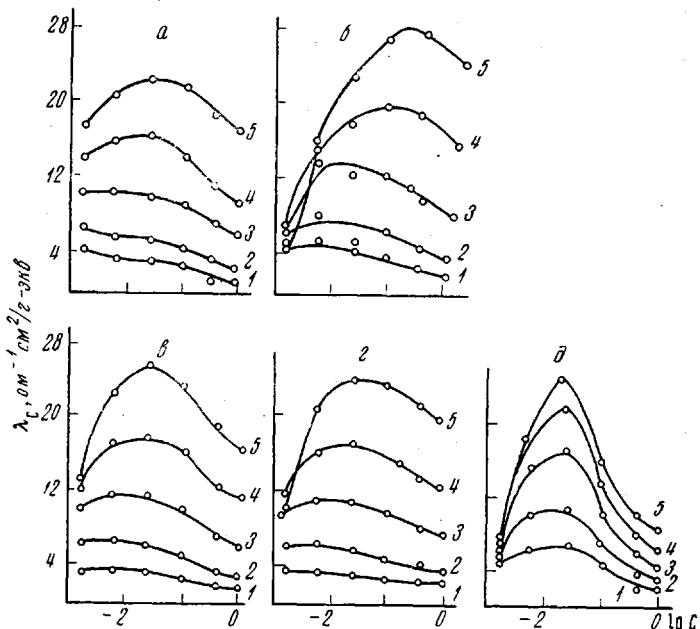
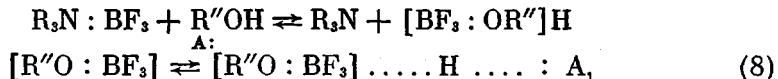


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности  $\lambda_e$  растворов КТБ с *а*-нафтиламином (а), дифениламином (б), анилином (в), *n*-толуидином (г) и эфиратом (д) в диэтиленгликоле от концентрации комплексов при 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100° (5)

Ранее мы сообщали [7], что растворы КТБ в диэтиленгликоле имели высокую электропроводность. Дальнейшие исследования электропроводности КТБ в различных растворителях показали, что далеко не все растворы обладали таким свойством. В таблице приведены данные, из которых видно, что высокую электропроводность имели растворы КТБ только в протолитических растворителях — спирте, гликоле, уксусной кислоте.

Этот факт можно объяснить только тем, что диссоциации подвергаются комплексные кислоты, которые могут образоваться вследствие распределения трехфтористого бора аналогично схеме (6)



где А: — любая электронодонорная группа ( $\text{R}' - \text{O} - \text{R}'$ , — OH,  $\text{R}_3\text{N}$  и др.).

Подтверждение этого предположения было получено при исследовании зависимости электропроводности от концентрации КТБ. Определение электропроводности проводили с помощью реохордного моста Р38 с измерительной ячейкой Х38. Согласно данным рис. 1 с уменьшением концентрации КТБ электропроводность растворов достигала максимального значения, затем резко уменьшалась. Этот факт может быть объяснен следующими соображениями. Реакции распределения трехфтористого бора и диссоциации комплексной кислоты по схеме (8) представляют собой последовательные реакции, очевидно, псевдопервого порядка. В исследованных

условиях состояние равновесия достигалось за 3–5 мин., поэтому уменьшение концентрации КТБ можно объяснить протеканием химической реакции. Согласно известной кинетической закономерности [13], в двух последовательных процессах первого порядка количество промежуточного продукта комплексной кислоты возрастает до максимума и затем падает до нуля.

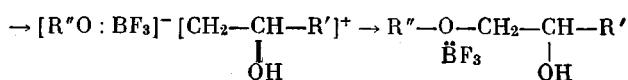
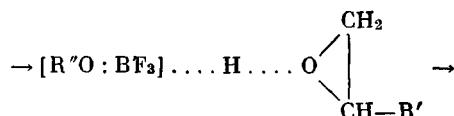
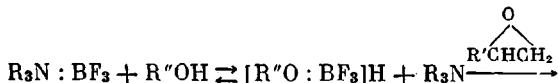
Приведенная на рис. 2 температурная зависимость электропроводности растворов КТБ с рядом аминов в диэтиленгликоле близка к экспоненциальной с явно выраженным изменением наклона кривых. Интересно отметить, что область перегиба кривых электропроводность — температура качественно совпадает с областью начала процесса отверждения ЭС. Этот факт является хорошим подтверждением зависимости активности КТБ от их электролитической диссоциации.

Рис. 2. Зависимость  $\lambda_c$  растворов КТБ от температуры:

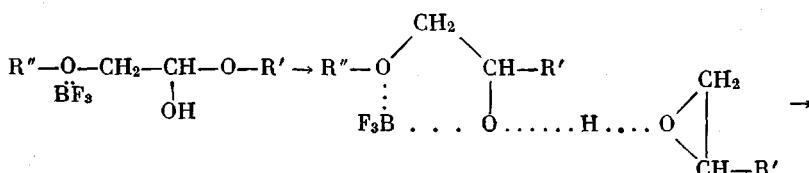
1 — *n*-толуидин; 2 — бензиламин; 3 — этиламин; 4 —  $\alpha$ -нафтиламин; 5 — анилин, 6 — дифениламин

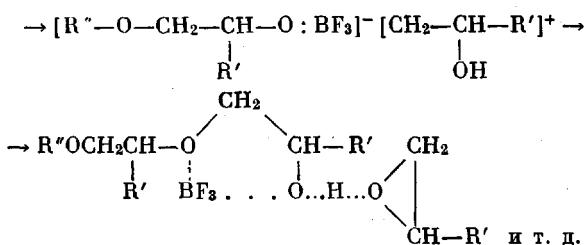
На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что механизм полимеризации окисей, предложенный в [10], принципиально пригоден и для случая отверждения ЭС. При этом начало цепи может быть представлено аналогично схеме (8). Механизм роста цепи по этой схеме предполагает возможность протекания реакции по закону «случая», а для отверждения ЭС, очевидно, более предпочтителен цепной механизм роста цепи. Это можно представить следующими уравнениями реакций.

Начало цепи



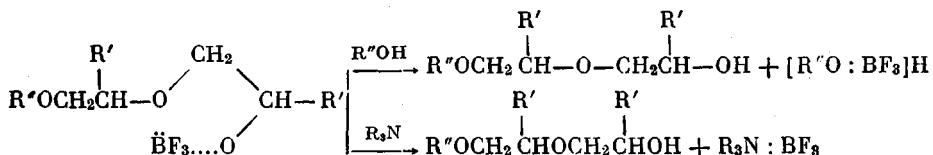
Рост цепи





Цепной механизм роста цепи осуществляется путем внутримолекулярной передачи трехфтористого бора от эфирного атома кислорода к атому кислорода гидроксильной группы.

Обрыв цепи возможен при межмолекулярной передаче трехфтористого бора или вследствие образования недиссоциированного КТБ с амином



Согласно предложенной схеме реакции отверждения ЭС комплексами трехфтористого бора с аминами, активность КТБ при прочих равных условиях должна зависеть от энергии связи  $R_3N : BF_3$ , т. е. косвенно определяться основностью амина. Это подтверждает ранее сделанные в [7] выводы и хорошо согласуется с известными экспериментальными данными.

### Выводы

1. Изучена концентрационная и температурная зависимости удельной электропроводности растворов комплексов трехфтористого бора в диэтиленгликоле. Показано, что зависимость величины удельной электропроводности от концентрации комплекса имеет экстремальный характер и формально соответствует протеканию двух последовательных реакций: реакции образования ацидокомплекса и реакции диссоциации образованного ацидокомплекса.

2. Температурная зависимость удельной электропроводности растворов комплексов близка к экспоненциальному зависимости, причем интервал резкого возрастания удельной электропроводности на кривой  $\lambda_c - T$  соответствует интервалу начала реакционной способности соответствующих комплексов при отверждении эпоксидных смол.

3. Полученным экспериментальным данным наиболее полно соответствует механизм полимеризации  $\alpha$ -окисей в присутствии комплексов трехфтористого бора, предложенный Истхемом и сотрудниками. Для случая отверждения эпоксидных смол комплексами трехфтористого бора с аминами и другими электронодонорными соединениями предложен один из возможных вариантов реализации схемы Истхема, который не противоречит известным экспериментальным данным.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластмасс

Поступила в редакцию  
25 V 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Tomš, Vedn praci Vysone, Svoly chemtechnol Pardubice, 1963, № 2, 127.
2. H. Lee, K. Neville, SPE Journal, 16, 315, 1960.
3. M. Lidařík, S. Starý, Plaste und Kautschuk, 11, 586, 1964.
4. Англ. пат. 967351, 1962.
5. H. Jahn, H. Raubach, A. Wende, S. Baumgart, J. Jonsch, Plaste und Kautschuk, 13, 33, 1966.

6. J. J. Harris, S. C. Temlin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 523, 1966.
  7. З. А. Зубкова, Л. Я. Мoshинский, М. К. Романцевич, Пласт. массы, 1969, № 3, 24.
  8. А. Истхем, Сб. Катионная полимеризация, под ред. С. С. Медведева и А. А. Арест-Якубовича, изд-во «Мир», 1966, стр. 341.
  9. H. Meegwein, E. Battenburg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, *Prakt. Chem.*, **154**, 83, 1939.
  10. G. T. Merrall, G. Latremoille, A. M. Eastham, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1967, 1960.
  11. М. Берстол, Ф. Трелоар, в [8], стр. 11.
  12. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, 1962, стр. 937.
  13. Л. М. Батуев, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1963, стр. 104.
- 

### SOME PROBLEMS OF THE ACTIVITY AND MECHANISM OF CURING OF EPOXY RESINS BY BORON TRIFLUORIDE COMPLEXES

*Z. A. Zubkova, L. Ya. Moshinskii, M. K. Romantsevich*

#### Summary

The electrolytic dissociation of the complexes of boron trifluoride with monoethylamine, benzylamine, *p*-toluidine, aniline, diphenylamine and diethyl ether has been studied using the electric conductivity method. It has been found that solutions of the complexes in protolytic solvents (alcohol, glycol, acetic acid) possess high electric conductivity. The applicability of the well-known scheme of cationic polymerization of monomeric oxides for description of the curing mechanism of epoxy resins has been demonstrated. The dependence of the electric conductivity of the solutions of complexes on their concentration and temperature has been investigated. The data obtained agree with the activities of the complexes of boron trifluoride determined experimentally.

---