

УДК 541.64:547(233+551)

**ВЗАЙМНОЕ ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ  
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ АМИНАМИ**

**Мутин И. И., Кущ П. П., Комаров Б. А., Арутюнян Х. А.,  
Смирнов Ю. Н., Давтян С. П., Розенберг Б. А.**

Исследован механизм реакций фенилглицидилового эфира с анилином и *n*-бутиламином в присутствии добавок диметиленбензиламина и диэтиланилина. Показано, что в реакции эпоксидных олигомеров со смесями первичных и третичных аминов наблюдается взаимное влияние процессов полимеризации и поликонденсации. Обнаружено, что в зависимости от соотношения реакционной способности первичных и третичных аминов, приводящих соответственно к поликонденсации и полимеризации эпоксидов, может наблюдаться как ускорение, так и замедление суммарного процесса. Обсуждены причины наблюдаемых кинетических эффектов.

Добавки третичных аминов широко используют при отверждении эпоксидных композиций с целью улучшения их технологических и физико-механических свойств. В присутствии достаточно основных и стерически не затрудненных третичных аминов наряду с основной реакцией поликонденсации первичных аминов с эпоксигруппами развивается также реакция анионной полимеризации эпоксидов. В результате этого образующаяся полимерная сетка содержит фрагменты полиэфирного типа, которые являются ответственными за наблюдаемые изменения физико-механических свойств таких композиций [1–3]. Кроме этого, третичные амины могут выполнять также функцию пластификаторов [4]. Для целенаправленной разработки подобных композиций, а также регулирования их свойств необходимо знать кинетические особенности отверждения эпоксидных композиций при совместном протекании реакций полимеризации и поликонденсации.

С этой целью нами изучена кинетика модельных реакций эпоксидных соединений со смесями первичных и третичных аминов.

Для кинетического анализа использовали модельные соединения: фенилглицидиловый эфир (ФГЭ), анилин, *n*-бутиламин, диметиленбензиламин (ДМБА), диэтиланилин. Эти реагенты и растворители (циклогексан, хлорбензол, *o*-дихлорбензол) очищали по общепринятым методикам [5]. Кинетику реакций исследовали на микрокалориметре «ДАК-1-1» [6] и на хроматографе «Цвет-1». Тепловые эффекты реакций ФГЭ с анилином, *n*-бутиламином и ДМБА принимали равными  $110 \pm 3$  [7],  $103 \pm 3$  [8] и  $93 \pm 3$  кДж/моль [1] соответственно. Точность определения скоростей реакций  $\pm 10\%$ .

На рис. 1, *a* приведены кинетические кривые расходования ФГЭ, полученные хроматографическим методом для различных соотношений первичного и третичного амина. Как видно из рисунка, добавки ДМБА существенно увеличивают скорость расходования ФГЭ (рис. 1, *a*, кривые 1, 4, 6) на начальной стадии и особенно в развивающейся реакции. Обращает на себя внимание тот факт, что скорость реакции в присутствии смеси аминов (рис. 1, *a*, кривая 4) значительно превышает суммарную скорость расходования ФГЭ при тех же концентрациях аминов в реакциях только

поликонденсация (рис. 1, а, кривая 1) и только полимеризации (рис. 1, а, кривая 6).

Если учесть, что при этом начальная скорость расходования анилина (рис. 1, б, кривая 4) практически не изменяется, а затем после некоторого небольшого участка автоускорения довольно быстро падает, то становится ясно, что наблюдаемый эффект значительного ускорения реакции в присутствии смеси анилина и ДМБА связан с ускорением именно реакции полимеризации.

Наблюдаемые кинетические эффекты находят естественное объяснение в рамках развитых в настоящее время представлений о механизме взаимодействия эпоксидных

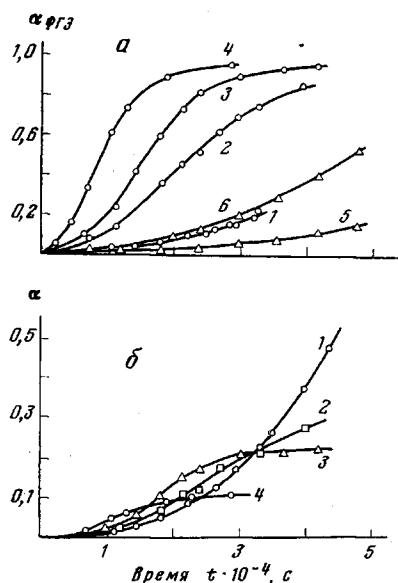


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые расходования ФГЭ (а) и анилина (б) в реакции их конденсации в присутствии добавок ДМБА (1-4) и расходования ФГЭ в реакции полимеризации (5, 6) [ДМБА], моль/дм<sup>3</sup>: 1 — 0, 2 — 0,087, 3, 5 — 0,170, 4, 6 — 0,350; [ФГЭ] = 4,38 моль/дм<sup>3</sup>; [Ан] = 2,19 моль/дм<sup>3</sup>; хлорбензол, 343К

Рис. 2. Зависимость логарифма приведенной начальной скорости полимеризации ФГЭ (4,65 моль/дм<sup>3</sup>) под действием ДМБА (0,93 моль/дм<sup>3</sup>) от логарифма концентрации НА: 1 — изопропиловый спирт, 2 — анилин; хлорбензол, 343К

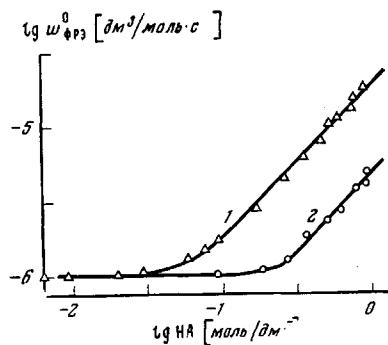


Рис. 2

соединений с нуклеофильными реагентами, в том числе и с аминами [9, 10]. Основной чертой этих реакций является обязательная активация эпоксидного кольца за счет электрофильного содействия. Даже такие сильные нуклеофильные реагенты, как алифатические третичные амины, не способны катализировать полимеризацию окисей без электрофильного содействия [11], т. е. последнее необходимо при любых реакциях раскрытия эпоксидного кольца под действием нуклеофильных реагентов. Обычно роль электрофильных реагентов играют протонодонорные соединения. В качестве таких протонодоноров (НА) могут выступать образующиеся по ходу реакции эпоксигруппы с первичными или вторичными аминами гидроксильные группы, которые и обеспечивают типичное для этих систем автоакаталитическое развитие реакции. В плохо очищенных системах обычно содержатся примеси гидроксилсодержащих веществ (спирты, фенолы, вода).

Наблюдаемое нами ускорение начальной стадии реакции полимеризации эпоксида в присутствии добавок первичного амина, очевидно, связано с тем, что последний выступает при этом в роли НА, активирующего при образования комплекса с атомом кислорода эпоксидного кольца его углеродные атомы в реакции с нуклеофильными реагентами. Ранее нами было показано [7], что аналогичная ситуация имеет место при реакции первичных аминов с эпоксигруппами в прецизионно очищенных системах,

когда одна молекула амина выступает в роли нуклеофильного реагента, а вторая — в роли НА.

Проанализируем полученные кинетические данные с точки зрения обсуждаемого выше механизма влияния первичных аминов на начальную стадию реакции полимеризации эпоксидов в присутствии третичных аминов. Следствием указанного механизма должен быть первый порядок скорости реакции полимеризации по анилину. Следует отметить, что в присутствии анилина идет также и реакция конденсации. Поэтому из общей скорости процесса для оценки скорости полимеризации необходимо вычесть вклад реакции конденсации, который легко может быть оценен на основании данных по расходу анилина (рис. 1, б и рис. 4), а также прямых опытов.

На рис. 2 приведена зависимость начальной скорости полимеризации от добавок НА — спирта и анилина. Как и следовало ожидать, скорость реакции полимеризации ФГЭ меняется пропорционально с изменением концентрации НА и соответствует первому порядку по этому компоненту. Характерно, что влияние добавок анилина на скорость полимеризации такое же, как и типичного НА — изопропилового спирта.

Отметим, что зависимость  $\lg w_{\text{ФГЭ}}^0$  от  $\lg [\text{НА}]$  состоит из двух участков, что связано с наличием в исходной системе неконтролируемых количеств гидроксилсодержащих примесей. Эта проблема была подробно обсуждена нами ранее [10]. Различие величин участков, на которых скорость реакций не чувствительна к введенной добавке НА, связано с разной кислотностью этих добавок. Из данных рис. 2 можно определить значение эффективной константы скорости реакции полимеризации  $k_n$  по уравнению

$$w_{\text{ФГЭ}}^0 = k_n \cdot [\text{ФГЭ}]_0 \cdot [\text{ДМБА}]_0 \cdot [\text{Ан}]_0^*, \quad (1)$$

где  $w_{\text{ФГЭ}}^0$  — начальная скорость полимеризации. Величина  $k_n$  при  $70^\circ$  составляет  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^6/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ . Эффективная константа скорости реакции конденсации  $k_1$  ФГЭ с анилином при этой же температуре равна  $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^6/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ , т. е. отношение  $k_n/k_1=13$ . Эта же величина может быть найдена непосредственно из данных, приведенных на рис. 1, а. Действительно, суммарная скорость расходования ФГЭ в присутствии первичных и третичных аминов может быть представлена в виде

$$w_{\text{ФГЭ}}^0 = w_{\text{ФГЭ}}^{0\text{п}} + w_{\text{ФГЭ}}^{0\text{1}}, \quad (2)$$

где  $w_{\text{ФГЭ}}^{0\text{1}} = k_1 [\text{ФГЭ}]_0 [\text{Ан}]_0^2$  — начальная скорость конденсации. Уравнение (2) может быть преобразовано к виду

$$\frac{w_{\text{ФГЭ}}^0}{w_{\text{ФГЭ}}^{0\text{1}}} = 1 + \frac{w_{\text{ФГЭ}}^{0\text{п}}}{w_{\text{ФГЭ}}^{0\text{1}}} \quad \text{или} \quad \frac{w_{\text{ФГЭ}}^0}{w_{\text{ФГЭ}}^{0\text{1}}} = 1 + \frac{k_n}{k_1 [\text{Ан}]_0} [\text{ДМБА}]_0 \quad (3)$$

Экспериментальная проверка уравнения (3) по кинетическим данным рис. 1, а представлена на рис. 3. Вычисленное значение  $k_n/k_1=17,5$ , что удовлетворительно согласуется с этой же величиной, полученной из независимых опытов.

Большой интерес представляет взаимное влияние процессов конденсации и полимеризации в развившейся стадии реакции. Как видно из рис. 1 (кривые 1, 4, 6), в присутствии смеси аминов возрастает как скорость расходования ФГЭ, так и анилина, однако ускорение расходования последнего значительно меньше. Это означает, что реакция полимеризации в рассматриваемом примере значительно более чувствительна к наличию в системе процесса конденсации, чем процесс конденсации к реакции полимеризации. Такие кинетические эффекты становятся понятными, если

\* Концентрация анилина.

учесть, что в каждом акте конденсации эпоксида с анилином образуется одна гидроксильная группа, тогда как при полимеризации одна OH-группа образуется на 4–5 актов роста цепи [10], т. е. это означает, что автокатализ при наличии реакции конденсации должен быть более интенсивным. Сказанное выше может быть проиллюстрировано на полученных экспериментальных данных. Для простоты рассмотрим лишь влияние реакции

Рис. 3. Зависимость, полученная по уравнению (3)

Рис. 4. Зависимость предельной конверсии анилина ( $2,19 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ) в реакции с ФГЭ ( $4,38 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ) от концентрации ДМБА; хлорбензол, 343 К

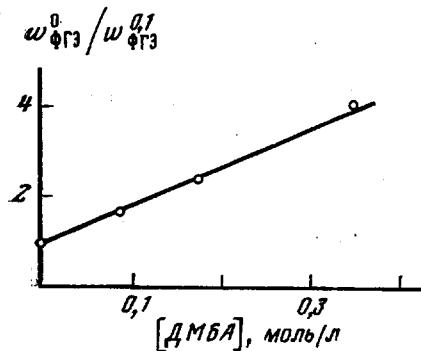


Рис. 3

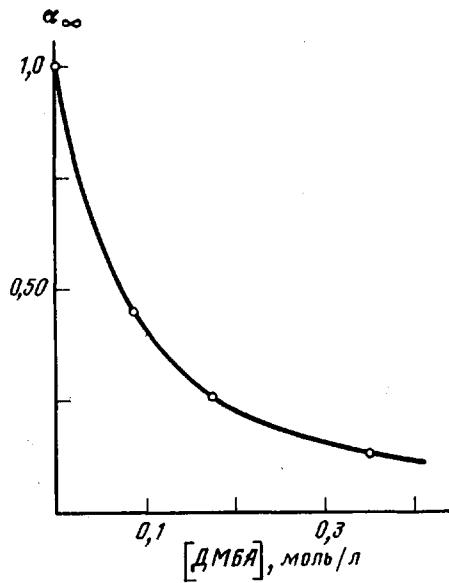
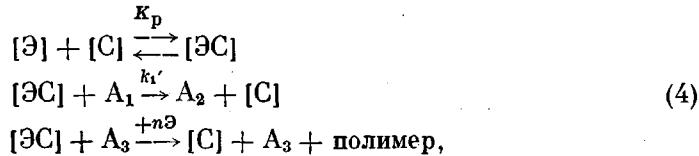


Рис. 4

полимеризации эпоксидов на их конденсацию с анилином. В этом случае упрощенная кинетическая схема для развивающейся реакции может быть представлена в виде [7, 9]



где  $\mathcal{E}$ ,  $C$  и  $\mathcal{EC}$  – эпоксидные, гидроксильные группы и их ассоциаты соответственно;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  – первичный, вторичный и третичный амины соответственно. При этом сделано допущение о том, что в реакции принимают участие лишь первичные аминогруппы. Это предположение основывается на следующих фактах: 1) в присутствии третичного амина расходуется лишь небольшая доля первичного амина (рис. 4). Так, при концентрациях ДМБА  $0,4 \text{ моль}/\text{дм}^3$  и анилина  $2,19 \text{ моль}/\text{дм}^3$  превращение последнего при полном завершении реакции по ФГЭ составляет около 10%; 2) константа скорости присоединения первичной аминогруппы к эпоксиду несколько выше, чем образовавшейся вторичной (аминоспиртовой) аминогруппы [11]. Из кинетической схемы (4) следует, что скорость расходования анилина  $w$  можно представить выражением

$$\begin{aligned}
 w = k_1' K_p (1 - \alpha) [A_1]_0 (1 - \alpha_{\Phi\text{ГЭ}}) [\Phi\text{ГЭ}]_0 \{ \alpha [A_1]_0 + \\
 + p (\alpha_{\Phi\text{ГЭ}} [\Phi\text{ГЭ}]_0 - \alpha [A_1]_0) \}, \tag{5}
 \end{aligned}$$

где  $\alpha_{\Phi\text{ГЭ}}$  и  $\alpha$  – степень превращения ФГЭ и анилина,  $p$  – количество OH-групп, образующихся при раскрытии одной эпоксидной группы по ме-

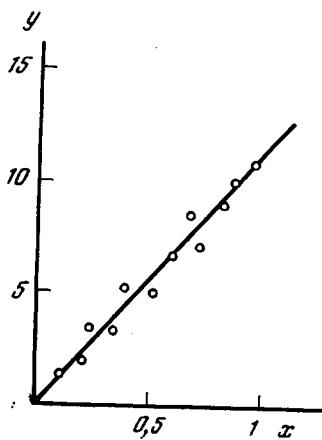


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость, полученная по уравнению (6)  
 $(x = (1 - \alpha_{\text{ФГЭ}})(1 - \alpha); y = w / [\text{Ан}]_0 \cdot [\Phi\text{ГЭ}]_0 \cdot \{\alpha[\text{Ан}]_0 + p(\alpha_{\text{ФГЭ}}[\Phi\text{ГЭ}]_0 - \alpha[\text{Ан}]_0)\})$

Рис. 6. Дифференциальные кривые взаимодействия ФГЭ (0,5 моль/дм<sup>3</sup>) с анилином (1,0 моль/дм<sup>3</sup>) (1, 3) и полимеризации ФГЭ (2) в присутствии добавок ДМБА

[ДМБА], моль/дм<sup>3</sup>: 1 — 0; 2, 3 — 1,0; о-дихлорбензол, 315 К. Во всех опытах использованы добавки изопропилового спирта (1,0 моль/дм<sup>3</sup>)

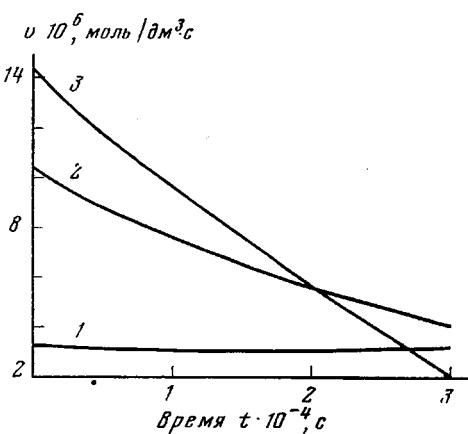


Рис. 6

ханизму полимеризации (согласно работе [10],  $p=0,22$ ). Для удобства анализа выражение (5) можно представить в виде

$$\frac{w}{[\text{Ан}]_0 \cdot [\Phi\text{ГЭ}]_0 \cdot \{\alpha[\text{Ан}]_0 + p(\alpha_{\text{ФГЭ}}[\Phi\text{ГЭ}]_0 - \alpha[\text{Ан}]_0)\}} = k'_1 K_p (1 - \alpha_{\text{ФГЭ}})(1 - \alpha) \quad (6)$$

Как видно из рис. 5, экспериментальные данные, полученные при обработке кинетических кривых (рис. 1), хорошо спрямляются в координатах уравнения (6), а найденное значение  $k'_1 K_p = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^9/\text{моль}^3 \cdot \text{с}$  соответствует величине произведения констант  $k'_1 K_p$ , полученной ранее [7].

Таким образом, наблюдаемое в эксперименте ускорение реакции расходования эпоксидных групп и первичного амина в развивающейся реакции в случае присутствия добавок третичного амина связано с взаимным влиянием конденсации и полимеризации через образование гидроксильных групп в этих реакциях.

Из всего вышесказанного вытекает, что добавки к конденсационной системе ФГЭ — анилин таких третичных аминов, которые сами не способны вызывать полимеризацию эпоксидных соединений, не должны оказывать какого-либо влияния на протекание реакции конденсации. Действительно, добавки небольших количеств диэтиланилина (до 8 мол. %), который сам не вызывает полимеризации эпоксидных соединений [9], в системе ФГЭ — анилин (условия аналогичные как в случае ДМБА — рис. 1) не влияют на реакцию. Однако более значительные добавки диэтиланилина оказывают заметное пассивирующее действие на реакцию конденсации, что связано с образованием комплексов диэтиланилина с анилином или с образующимися в ходе реакции спиртами, тем самым часть реагентов уводится из зоны реакции. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [9].

Реакции эпоксидных групп со смесями аминов в присутствии добавок изопропилового спирта также протекают по рассмотренному механизму. Как и следовало ожидать, взаимное влияние реакций конденсации и полимеризации эпоксидов в этом случае полностью исчезает (рис. 6).

В заключение следует заметить, что в более общем случае возможен как положительный, так и отрицательный эффект влияния третичных аминов на отверждение первичными аминами, так как он определяется

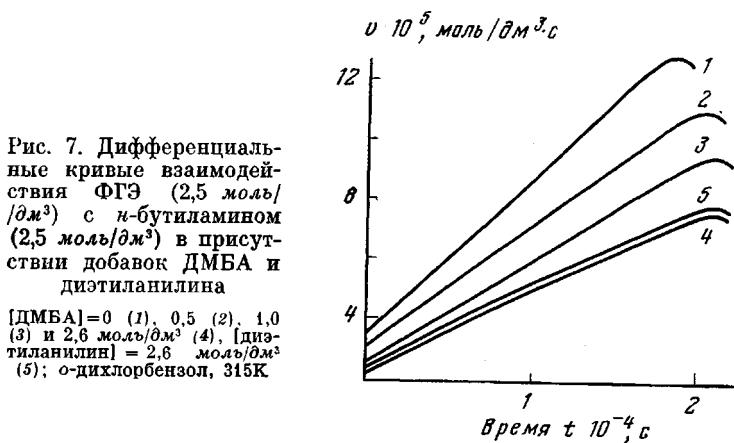


Рис. 7. Дифференциальные кривые взаимодействия ФГЭ (2,5 моль/дм<sup>3</sup>) с *n*-бутиламином (2,5 моль/дм<sup>3</sup>) в присутствии добавок ДМБА и диэтиланилина

[ДМБА] = 0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3) и 2,6 моль/дм<sup>3</sup> (4), [диэтиланилин] = 2,6 моль/дм<sup>3</sup> (5); о-дихлорбензол, 315К

соотношением скоростей полимеризации и поликонденсации и соответствующими константами равновесия комплексообразования первичных и третичных аминов. Так, например, для систем ФГЭ + *n*-бутиламин + диэтиланилин и ФГЭ + *n*-бутиламин + ДМБА (рис. 7), а также в работе [2] наблюдается эффект торможения реакции.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X. Ли, K. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
2. A. M. Partansky, Epoxy Resins, Washington, 1970, p. 29.
3. Ю. Н. Смирнов, С. В. Кирьякова, П. П. Кущ, Б. А. Комаров, Т. И. Пономарев, В. Г. Штейнберг, Б. А. Розенберг, Тезисы научно-технической конференции по модификации, структуре и свойствам эпоксидных полимеров, Казань, 1976, стр. 35.
4. Ю. Н. Смирнов, П. П. Кущ, Б. А. Комаров, Т. А. Анискина, В. Г. Штейнберг, И. Н. Закиров, В. М. Ленцов, В. С. Дереновский, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, Алма-Ата, 1979.
5. А. Вайсбергер, Э. Проксакаэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
6. В. А. Григорьева, Э. Ф. Ванштейн, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Ж. физ. химии, 46, 2004, 1972.
7. Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян, С. П. Даутян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 1647, 1975.
8. И. И. Мутян, Х. А. Арутюнян, С. П. Даутян, Б. А. Розенберг, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 2882.
9. Х. А. Арутюнян, Кандидатская диссертация, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1974.
10. П. П. Кущ, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A21, 1697, 1979.
11. Н. С. Ениколопян, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, 1977, стр. 105.

#### MUTUAL INFLUENCE OF POLYMERIZATION AND POLYCONDENSATION REACTIONS AT CURING OF EPOXIDE OLIGOMERS BY AMINES

*Mutin I. I., Kushch P. P., Komarov B. A., Arutyunyan Kh. A., Smirnov Yu. N., Davtyan S. P., Rozenberg B. A.*

#### Summary

The mechanism of reactions of phenylglycidyl ether with aniline and *n*-butylamine in the presence of dimethylbenzylamine and diethylaniline has been studied. The mutual influence of polymerization and polycondensation processes during the reaction of epoxide oligomers with mixtures of primary and tertiary amines was observed. It was found that depending on the ratio of reactivities of primary and tertiary amines resulting in the polymerization or polycondnsation of epoxides consequently, the total process could be accelerated or inhibited. The reasons of kinetic effects observed are discussed.