

# Vpliv vrste katalizatorja na kinetiko zamreževanja bromiranih epoksidnih smol

## Influence of the Type of Catalyst on the Kinetics of Cross-linking of Brominated Epoxy Resins

Žigon M.<sup>1</sup>, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana  
F. Barborič, Donit Tesniti d.o.o., Medvode  
F. Rovan, Donit Laminati d.o.o., Medvode

*Potek zamreževanja bromirane epoksidne smole z delno vgrajeno večbazno kislino smo spremljali z diferenčno dinamično kalorimetrijo v prisotnosti različnih katalizatorjev. Uporabili smo 1-metilimidazol (1MI), 2-metilimidazol (2MI), 2-fenil-2-imidazolin (FIN), benzil-N,N-dimetilamin (BDMA) in trifenilfosfin (TPP). Ugotovili smo, da vrsta in množina katalizatorja vplivata tako na potek kot na kinetiko reakcij zamreževanja: zaestrenje poteka najhitreje v prisotnosti TPP, medtem ko reakcije homopolimerizacije epoksidnih skupin in zaetrenja hidroksilnih skupin potekajo v večji meri v prisotnosti 1MI in 2MI.*

*Ključne besede: bromirana epoksidna smola, zamreževanje, kinetika, katalizatorji, diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)*

*The course of the cross-linking of a brominated epoxy resin containing partly reacted oligo-carboxylic acid was followed by differential scanning calorimetry. Different catalysts were used: 1-methylimidazole (1MI), 2-methylimidazole (2MI), 2-phenyl-2-imidazoline (FIN), benzyl-N,N-dimethylamine (BDMA) and triphenylphosphine (TPP). It was found that the course and kinetics of cross-linking are influenced by the type and amount of the catalyst added: TPP primarily accelerates the esterification while in the presence of 1MI and 2MI homopolymerization and etherification are preferred.*

*Key words: brominated epoxy resin, cross-linking, kinetics, catalysts, differential scanning calorimetry (DSC)*

### 1. Uvod

Epoksidne smole so zaradi svojih odličnih mehanskih, električnih, termičnih in predelovalnih lastnosti pomembna veziva v industriji kompozitov, lepil, premazov itd. Na področju kompozitov za elektrotehniške namene so najbolj poznane epoksidne smole na osnovi diglicidiletra bisfenola A, ki se zamrežujejo z dicianodiamidom in benzil-N,N-dimetilaminom (BDMA). Na lastnosti izdelkov iz epoksidnih smol vplivajo tako kemijska narava reaktantov in dodatkov, posebno zamreževal in katalizatorjev, kot tudi izbrane eksperimentalne razmere pri zamreževanju<sup>1,2</sup>.

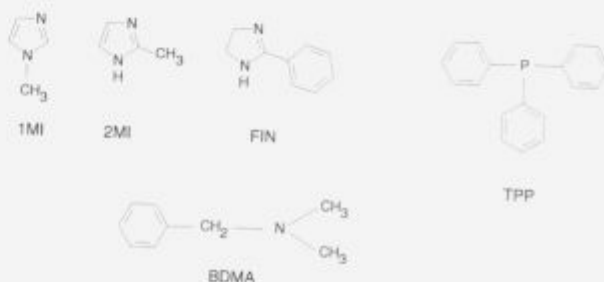
Namen našega dela je bil študij vpliva vrste in množine katalizatorja na potek in kinetiko zamreževanja bromirane epoksidne smole z delno vgrajeno večbazno kislino z diferenčno dinamično kalorimetrijo. Pri zamreževanju te vrste smol lahko poteka več reakcij: zaestrenje epoksidnih skupin, zaetrenje hidroksilnih skupin in/ali homopolimerizacija epoksidnih skupin<sup>1-6</sup>. Razmerje med posameznimi funkcionalnimi skupinami v smoli je odvisno od stopnje polimerizacije izhodne epoksidne smole ter od izbranega molskega razmerja med epoksidno smolo in večbazno kislino.

### 2. Eksperimentalno delo

#### 2.1 Materiali

Bromirana epoksidna smola na osnovi bisfenola A in tetra-bromobisfenola A z delno vgrajeno večbazno kislino<sup>3</sup>. Epoksidni ekvivalent suhe smole je bil 998 g/mol epoksidnih skupin, kislinsko število pa 31,8 mg KOH/g smole. Epoksidne skupine so bile v smoli v prebitku: molsko razmerje med karboksilnimi in epoksidnimi skupinami je bilo 0,57.

Za katalizatorje smo uporabili naslednje spojine: 1-metilimidazol (1MI, Aldrich), 2-metilimidazol (2MI, Aldrich), 2-fenil-2-imidazolin (FIN, Fluka), benzil-N,N-dimetilamin (BDMA, Merck) in trifenilfosfin (TPP, Merck-Schuchardt).



<sup>1</sup> dr. Majda ŽIGON, dipl. inž. kem. tehnol.  
Kemijski inštitut  
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

2.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Vzorci za DSC meritve smo pripravili tako, da smo bromirani epoksidni smoli dodali 1-5 mol% katalizatorja na mol epoksidnih skupin (tabela 1) in zmes raztopili v acetonu, zato da smo zagotovili dobro premešanje zmesi. Vzorci smo sušili na zraku čez noč in nato še v vakuumskem sušilniku pri sobni temperaturi 2 uri. Do meritev smo jih hranili pri -18°C.

Za meritve temperature steklastega prehoda ( $T_g$ ) zamreženih produktov smo zmes bromirane epoksidne smole in katalizatorja segrevali dve uri pri 160°C.

Tabela 1: Dodatki katalizatorjev, ki ustrezajo množinam 1, 2,5 in 5 mol%

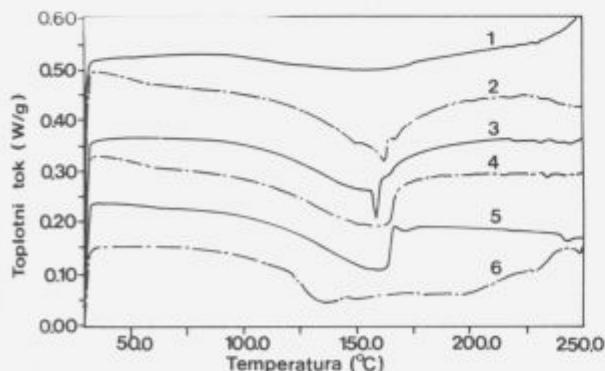
Table 1: Amounts of the catalysts used corresponding to 1, 2,5 and 5 mol%

Katalizator	Množina katalizatorja/mol%		
	1	2,5	5
1MI/m%	0,08	0,20	0,41
2MI/m%	0,08	0,20	0,41
FIN/m%	0,15	0,36	0,73
BDMA/m%	0,13	0,34	0,67
TPP/m%	0,26	0,65	1,30

Potek zamreževanja bromirane epoksidne smole smo spremljali z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 v temperaturnem območju od 25°C do 250°C s hitrostjo segrevanja 5°C/min.  $T_g$  zamreženih produktov smo določili v območju od -10°C do +90°C s hitrostjo segrevanja 20°C/min. Kinetične parametre smo izračunali s programom Perkin Elmer, DSC Kinetics V-100.

3. Rezultati in diskusija

Nekatere DSC krivulje zamreževanja bromirane epoksidne smole so prikazane na slikah 1 in 2, kinetični parametri pa so zbrani v tabeli 2. Reakcija zaestrenja začne potekati že pri sobni temperaturi takoj po dodatku katalizatorja<sup>5</sup>, še preden pričnemo z meritvami. Tako je entalpija zamreževanja, računana na mol epoksidnih skupin ( $\Delta H$ ), najnižja pri dodatku 5 mol% katalizatorja.



Slika 1: DSC krivulje zamreževanja bromirane epoksidne smole brez dodatka (1) in z dodatkom 2,5 mol% katalizatorja: 1-metilimidazol (2), 2-metilimidazol (3), 2-fenil-2-imidazolin (4), benzil-N,N-dimetilamin (5) in trifenilfosfin (6)

Figure 1: DSC curves of the cross-linking of the brominated epoxy resin, without (1) and with the addition of 2,5 mol% of the catalysts used: 1-methylimidazole (2), 2-methylimidazole (3), 2-phenyl-2-imidazoline (4), benzyl-N,N-dimethylamine (5), and triphenylphosphine (6)

Uporabljene katalizatorje lahko glede na potek zamreževanja razvrstimo v tri skupine: pri zamreževanju z BDMA in FIN imajo DSC krivulje en izrazit maksimum (največja hitrost reakcije,  $T_p$ ), pri zamreževanju z obema substituiranima imidazoloma pa dva ali več nakazanih maksimumov v širšem temperaturnem območju. DSC krivulje zamreževanja s TPP se od ostalih razlikujejo po zelo širokem temperaturnem območju z dvema ali več  $T_p$  (slika 1).

Pri nižjih temperaturah nastajajo katalitsko aktivne zvrsti in poteka zaestrenje epoksidnih skupin, pri višjih temperaturah pa potekajo ob reakcijah zaestrenja tudi reakcije homopolimerizacije epoksidnih skupin in zaetrenja -OH skupin<sup>5</sup>, ki prispevajo k povečani gostotiti polimerne mreže in s tem k višjim vrednostim  $T_g$ <sup>5</sup>. Z razmerjem med -COOH in epoksidnimi skupinami v smoli vplivamo na potek zamreževanja in s tem tudi na lastnosti produktov.

Tabela 2: Kinetični parametri zamreževanja bromirane epoksidne smole

Table 2: Kinetic parameters of the cross-linking of the brominated epoxy resin

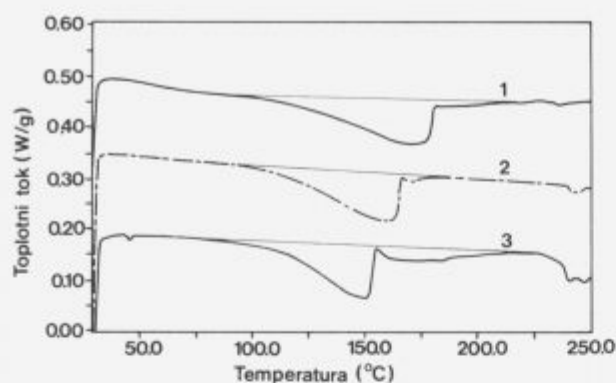
Katalizator	Množina mol%	$T_p$ °C	$\Delta H$ kJ/mol ep.sk.	$E_a$ kJ/mol	n	$T_g$ °C
brez	-	154,0	32,2	53,0	1,2	pod 40
1MI	1*	153,5	223,5	228,8	-	-
	2,5	161,5	59,3	75,1	0,8	62,3
	5	154,5	52,5	86,1	1,3	61,6
2MI	1	168,7	49,7	84,0	0,8	56,0
	2,5	158,6	59,1	77,8	1,1	62,0
	5	149,8	51,0	82,1	1,4	-
FIN	1	169,7	49,7	67,8	0,7	-
	2,5	158,1	57,1	72,7	0,9	49,9
	5	144,4	44,4	100,9	1,1	48,3
BDMA	1	169,6	48,1	70,5	0,7	51,6
	2,5	159,2	42,6	76,3	0,7	49,3
	5*	150,3	42,0	-	-	47,1
TPP**	1*	132,9	189,3	-	-	48,3
	2,5*	152,5	-	-	-	47,5
	5*	140,0	-	-	-	-

\* DSC krivulje imajo več maksimumov, zato nismo računali kinetičnih parametrov

\*\* zaradi nehomogenosti vzorca ponovitve DSC meritev niso bile zadovoljive

Primerjava DSC krivulj (slika 1) kaže, da med uporabljenimi katalizatorji TPP najbolj učinkovito katalizira zaestrenje epoksidnih skupin ( $T_p$  pri najnižji temperaturi). Vrednosti  $T_g$  zamreženih produktov (tabela 2) so pri FIN, BDMA in TPP okrog 50°C, medtem ko so pri obeh substituiranih imidazolih okrog 60°C, kar pomeni, da je delež zaetrenja in homopolimerizacije pri 1MI in 2MI večji kot pri ostalih katalizatorjih.

Tudi kinetični parametri nakazujejo razliko v poteku zamreževanja z 1MI in 2MI v primerjavi z BDMA in FIN: aktivacijska energija ( $E_a$ ) je v mejah med 65 in 85 kJ/mol in je pri obeh substituiranih imidazolih višja kot pri BDMA in FIN, pri katerem pa izstopata vrednosti za  $E_a$  in za red reakcije (n) pri dodatku 5 mol%. Red reakcije je pod 1,0 za BDMA in FIN ter okrog 1 za 1MI in 2MI. Razlike v poteku zamreževanja pripisujemo razlikam v nukleofilnosti uporabljenih katalizatorjev.



Slika 2: DSC krivulje zamreževanja bromirane epoksidne smole z benzil-N,N-dimetilaminom: 1 mol% (1), 2,5 mol% (2) in 5 mol% na mol epoksidnih skupin (3)

Figure 2: DSC curves of the cross-linking of the brominated epoxy resin with benzyl-N,N-dimethylamine: 1 mol% (1), 2,5 mol% (2), and 5 mol% per mol of epoxy groups (3)

#### 4. Zaključki

Študij poteka in kinetike zamreževanja bromirane epoksidne smole z delno vgrajeno večbazno kislino z diferenčno dinamično kalorimetrijo je pokazal, da vrsta in množina katalizatorja vplivata na potek in na kinetiko zamreževanja ter s tem tudi na lastnosti zamreženih produktov. Zaestrenje poteka najhitreje v pri-

sotnosti trifenilfosfina, medtem ko homopolimerizacija epoksidnih skupin in zaestrenje hidroksilnih skupin potekata v večji meri v prisotnosti substituiranih imidazolov, 1- in 2-metilimidazola.

#### 5. Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

#### 6. Literatura

- <sup>1</sup> L. V. McAdams, J. A. Gannon, Epoxy Resins, v *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986
- <sup>2</sup> C. A. May (Ed.), Epoxy Resins, *Chemistry and Technology*, Sec. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988
- <sup>3</sup> L. Matejka, S. Pokorný, K. Dušek, Network Formation Involving Epoxide and Carboxyl Groups, *Polym. Bull.*, 7, 1982, 123
- <sup>4</sup> P. J. Madec, E. Marechal, Kinetics and Mechanisms of Polyesterifications; II Reactions of Diacids and Diepoxides, *Adv. Polym. Sci.*, 71, 1985, 153
- <sup>5</sup> A. Mirčeva, M. Žigon, M. Mikuž, T. Malavašič, U. Osredkar, Study of epoxy-carboxy reaction: Curing of brominated epoxy esters containing free carboxyl groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, Polym. Symp., 48, 1991, 481
- <sup>6</sup> L. Matejka, K. Dušek, Specific Features of the Kinetics of Addition Esterification of Epoxide with the Carboxyl Group, *Polym. Bull.*, 15, 1986, 215