

УДК 541(64+24):543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ

*Кузаев А. И.*

Методом ГПХ изучено ММР эпоксидных смол на основе бисфенола А и эпихлоргидрина. С использованием хроматографа фирмы «Уотерс» на стирогелевых колонках с пористостью 200, 500 и 1000 Å достигнуто удовлетворительное разделение в области низких молекулярных масс. Определены параметры ММР ряда отечественных эпоксидных смол и сопоставлены с параметрами ММР зарубежных образцов. Показано, что объемы удерживания молекул эпоксидных смол сильно зависят от типа концевой группы, что позволяет рекомендовать метод ГПХ для определения распределения по типам функциональности эпоксидсодержащих олигомеров. Проведено препаративное фракционирование смол марок ЭД-20 и ЭД-22 и определен их фракционный состав. Результаты препаративного фракционирования хорошо согласуются с данными по аналитическому определению молекулярного состава низкомолекулярных эпоксидных смол.

Несмотря на широкое использование эпоксидных смол в различных отраслях промышленности, их фракционный состав и молекулярно-массовые характеристики изучены недостаточно. С развитием гель-хроматографических методов фракционирования полимеров в литературе появились сообщения об использовании ГПХ и высокоскоростной жидкостной хроматографии для исследования ММР эпоксидных смол [1–3]. Однако в цитируемых работах результаты ГПХ-анализов носят часто качественный характер и подтверждают данные Хейтца [1] о сложном фракционном составе эпоксидных смол, где наряду с распределением по молекулярным массам имеется распределение по типам функциональности, т. е. наряду с молекулами, содержащими две концевые эпоксидные группы, имеются молекулы с одной или даже с двумя концевыми гидроксильными группами.

К моменту проведения настоящего исследования в литературе отсутствовали и количественные данные о параметрах ММР отечественных смол.

Данная работа посвящена исследованию ММР эпоксидных смол методом ГПХ с целью количественного определения параметров молекулярной неоднородности, а также выяснению возможности использования указанного метода для определения распределения по типам функциональности эпоксидсодержащих олигомеров.

В работе исследовали отечественные марки эпоксидных смол на основе бисфенола А и эпихлоргидрина (ЭД-24, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-8 и ЭД-5), а также импортные марки ДЕР-332 (США) и ЕРО-128 (Япония). Эпоксидные числа исследованных смол приведены в табл. 1.

Гель-хроматографические исследования проводили на хроматографе «Уотерс» с тремя последовательно включенными стирогелевыми колонками пористостью 200, 500 и 1000 Å при 25°. Элюент – ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин. Пробу вводили в течение 1 мин в виде 0,1–0,2%-ного раствора в ТГФ. В случае препаративного фракционирования пробу вводили 2 мин (концентрация 1 вес.%). Кроме того, препаративное фракционирование осуществляли на стеклянной колонке

диаметром 25 и высотой 500 мм, заполненной бутилметакрилатным гелем с пределом деления по молекулярным массам до 1500 [4]. Полученные фракции после отгонки элюента анализировали повторно. Для калибровки прибора использовали полистирольные стандарты, а также фракции ПС, выделенные при препаративном фракционировании олигомерного стирола с  $M_w=420$ ,  $M_n=370$  и  $M_w/M_n=1,135$ .

Среднечисленную функциональность  $\bar{f}_n$  по эпоксидным группам вычисляли по формуле  $\bar{f}_n=\bar{M}_n/M_3$ . Величину  $\bar{M}_n$  получали из обсчета хроматограммы или методом измерения теплот конденсации [5], а величину эквивалентной молекулярной массы  $M_3$  – из соотношения  $M_3=4300:\vartheta$ , где  $\vartheta$  – содержание эпоксидных групп в смоле, вес.%.

Так как для интерпретации гель-хроматограмм с целью получения ММР требуется калибровка хроматографа с помощью стандартных полимеров, то метод ГПХ является в настоящее время относительным методом определения величин молекулярных масс. Использование индивидуальных олигомеров с известной степенью полимеризации позволяет получать искомую зависимость без определения молекулярных масс [6].

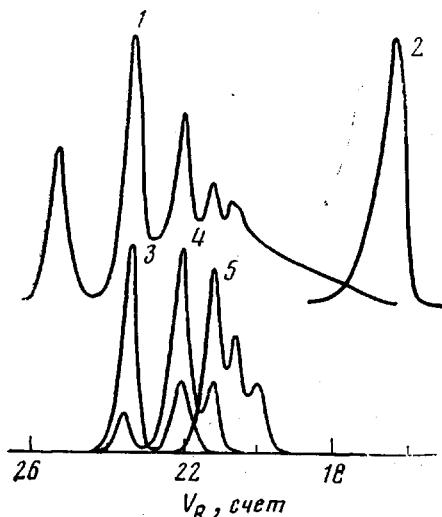


Рис. 1. Хроматограммы олигостирола (1), стирола (2) и фракций олигостирола (3–5) с  $M=220$  (3),  $300$  (4) и  $350$  (5)

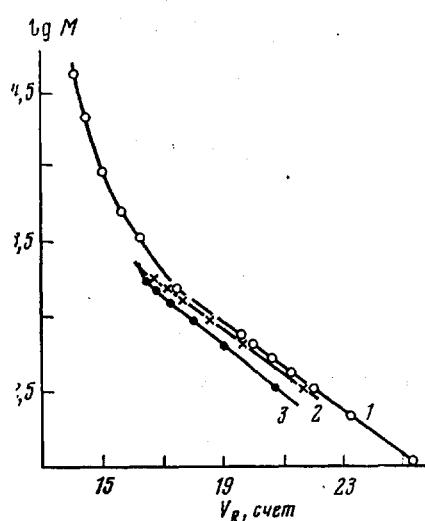


Рис. 2. Калибровочная зависимость для ПС (1), бифункциональных диглицидиловых эфиров (2) и монофункциональных эпоксидных смол (3)

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы олигомерного стирола и его фракций. Видны характерные пики с объемами удерживания  $V_R$  25,40; 23,35; 22,00 и 21,20 счета (1 счет равен 5 мл ТГФ). Кроме того, на хроматограммах 4, 5 можно выделить пики на 20,60 и 20,05 счетах. Пик на 25,4 счете соответствует мономеру, на 23,25 – димеру и т. д. Полученные значения удерживаемых объемов для индивидуальных образцов ПС, как видно из рис. 2, хорошо согласуются со значениями их молекулярных масс. Такой способ калибровки позволяет не только получить искомую зависимость во всем интервале молекулярных масс (низкомолекулярный полистирольный стандарт имеет  $M=1500$ ), но и рассчитать абсолютные значения молекулярных масс полимеров, элюируемых в пределах линейного участка калибровки. Для ПС этот участок заключен между 16 и 25,4 счетами с диапазоном  $M=100–3000$ .

При наличии хроматографических колонок с пористостью 700–900 Å в сочетании с колонками  $10^4–10^6$  Å можно было бы получить калибровку во всем диапазоне молекулярных масс. К сожалению, такие колонки пока не выпускаются. Тем не менее предлагаемый способ калибровки применим для многих олигомерных систем, в частности для эпоксидных смол.

На рис. 3 приведены типичные гель-хроматограммы некоторых марок эпоксидных смол. Для всех исследованных образцов на хроматограммах

проявляются характерные пики с  $V_R$ , равными 21,75; 19,65 и 18,40 счетам, а также модальность на 20,75 счете, которая для ранее выпускавшей смолы ЭД-5 проявлялась в виде пика. Анализ отдельных фракций, выделенных препаративным фракционированием смол ЭД-24, ЭД-22 и ЭД-20, по-

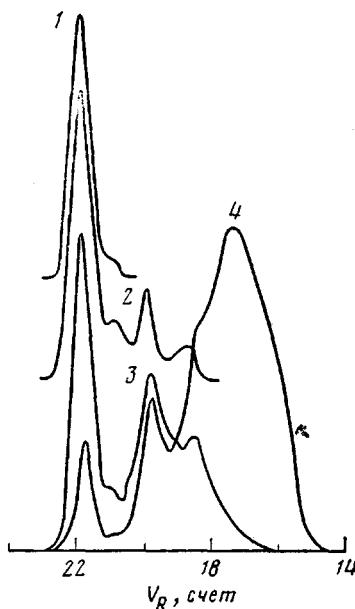


Рис. 3

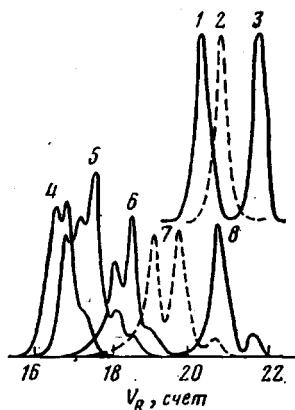


Рис. 4

Рис. 3. Хроматограммы смол марок ДЕР-332 (1), ЭД-20 (2), ЭД-16 (3) и ЭД-8 (4)

Рис. 4. Хроматограммы бес- (1), моно- (2) и диглицидилового эфира бисфенола А (3), а также фракций ЭД-20 (4–8), выделенных в интервале  $V_R$ , счет: 16,5–17,0 (4), 17,0–18,0 (5), 18,0–19,0 (6), 19,0–20,0 (7) и 20,0–21,0 (8)

казывает (рис. 4), что в эпоксидной смоле наряду с макромолекулами, имеющими целевую функциональность, содержится значительное количество монофункциональных молекул. Следует отметить, что молекула с одной эпоксидной группой элюируется из колонки раньше, чем диэпоксидная молекула одной и той же молекулярной массы, как ранее и пред-

Таблица 1

Параметры ММР и среднечисленная функциональность  $\bar{f}_n$  низкомолекулярных эпоксидных смол

Марка смолы	Эпоксидное число	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{f}_n$
ДЕР-332	24,8	341	340	1,002	1,961
	24,0	365	353	1,034	1,968
	23,3	383	362	1,058	1,958
	22,3	370	356	1,038	1,846
ЕРО-128	23,2	380	362	1,050	1,953
	22,8	372	356	1,045	1,889
	22,5	397	369	1,076	1,928
ЭД-20	21,9	413	375	1,101	1,908
	21,5	420	383	1,097	1,918
	21,2	430	387	1,111	1,907
ЭД-5	20,8	440	390	1,128	1,887
ЭД-16	15,5	630	500	1,260	1,802
ЭД-8	10,2	1086	750	1,448	1,779
	7,3	1500	1025	1,463	1,740

полагал Хейтц [1]. В результате получаются две калибровочные зависимости (рис. 2), сходящиеся в области  $M \sim 2000$ , когда тип концевой функциональной группы перестает влиять на объемы удерживания [7]. По результатам анализов фракций, полученных препаративной хроматографией, были рассчитаны фракционный состав эпоксидной смолы, средние мо-

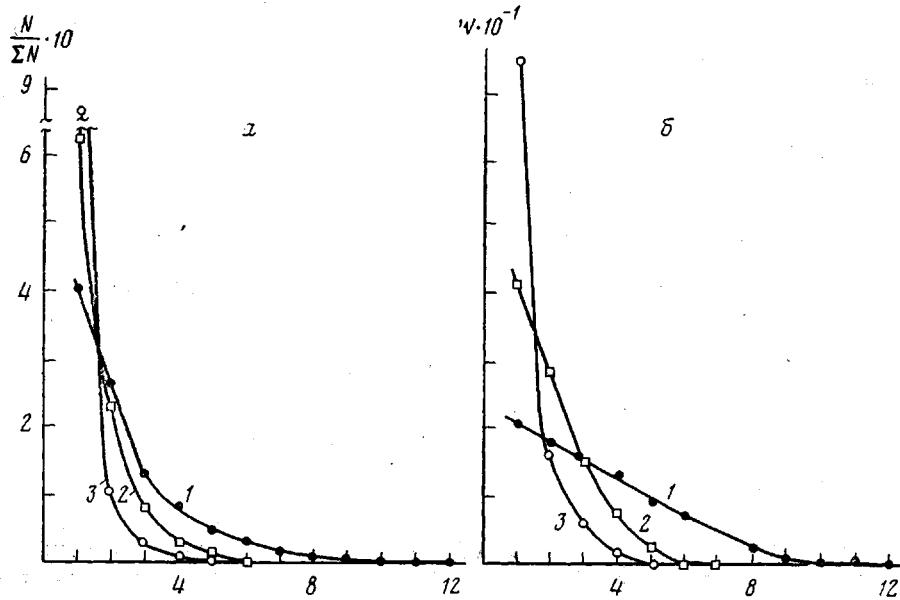


Рис. 5. Числовые (а) и весовые (б) функции ММР эпоксидных смол марок ЭД-5 (1), ЭД-16 (2) и ЭД-20 (3)

лекулярные массы и среднечисленные функциональности. Результаты приведены в табл. 2.

В работе [8] предложен метод расчета весовых и числовых функций ММР олигомеров из экспериментальных хроматограмм. Видоизмененная методика, включающая учет факторов приборного уширения, была нами

Таблица 2

Фракционный состав и параметры ММР низкомолекулярных эпоксидных смол по данным аналитической (ГПХ<sub>а</sub>) и препаративной (ГПХ<sub>пр</sub>) хроматографии

Компонент *	ММ	Состав, вес. %					
		ЭД-22		ЭД-20		ДЕР-332	
		ГПХ <sub>а</sub>	ГПХ <sub>пр</sub>	ГПХ <sub>а</sub>	ГПХ <sub>пр</sub>	ГПХ <sub>а</sub>	ГПХ <sub>пр</sub>
ДГЭ	340	80,42	79,36	75,60	75,58	96,86	96,14
МГЭ	340	6,94	7,78	5,42	5,39	2,90	3,30
ДГЭ	624	8,83	8,70	12,85	12,50	0,24	0,29
МГЭ	624	0,95	1,64	1,25	1,10	Следы	0,05
ДГЭ	908	2,20	1,40	4,11	3,05	—	0,04
МГЭ	908	0,32	0,28	0,99	0,98	—	Следы
ДГЭ	1192	0,31	0,25	0,68	0,50	—	—
МГЭ	1192	0,03	0,11	0,06	0,21	—	—
ДГЭ	1476	—	0,11	0,04	0,18	—	—
МГЭ	1476	—	0,02	—	0,05	—	—
ДГЭ+МГЭ	1760 **	—	—	—	0,23	—	—
Примеси ***		—	0,35	—	0,21	—	0,18

\* ДГЭ и МГЭ — ди- и моноглицидиловые эфиры бисфенола.

\*\* Обнаружены фракции с  $M=1760, 2044$  и  $2328$ .

\*\*\* С объемами удерживания 21,35 и 22,7 счета.

ранее использована для расчета функций и параметров ММР олигомерных полиэтиленов и полибутадиенов [9, 10]. Аналогичным образом были рассчитаны параметры ММР изученных эпоксидных смол. Результаты представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 5. В табл. 1 приведены и величины среднечисленной функциональности эпоксидных смол.

Сравнение результатов по средним молекулярным массам, полидисперсности и фракционному составу эпоксидных смол, приведенных ниже, показывает хорошую сходимость данных, полученных аналитическим и препаративным фракционированием.

Смола	ЭД-22 ГПХ <sub>a</sub>	ЭД-22 ГПХ <sub>пр</sub>	ЭД-20 ГПХ <sub>a</sub>	ЭД-20 ГПХ <sub>пр</sub>	ДЕР-332 ГПХ <sub>a</sub>	ДЕР-332 ГПХ <sub>пр</sub>
Метод						
$M_w$	384	384	416	414	341	341
$M_n$	361	360	378	376	340	340
$M_w/M_n$	1,064	1,066	1,100	1,100	1,002	1,002

Кроме того, препаративная ГПХ позволяет выявить наличие как высокомолекулярных фракций, так и мономерных примесей, присутствующих в смолах в небольших количествах (<0,4 вес.%).

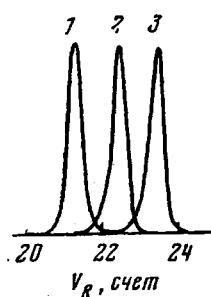


Рис. 6. Хроматограммы бисфенола А (1), продукта взаимодействия эпихлоргидрина с этиленгликolem (2) и эпихлоргидрина (3)

Как видно из рис. 6, где представлены гель-хроматограммы эпихлоргидрина, продукта его взаимодействия с этиленгликolem и бисфенола А, последние два продукта имеют величины  $V_R$ , соответствующие обнаруженным в смолах примесям. Пики с объемами удерживания 21,35 и 22,70 счета относятся соответственно к бисфенолу А и продукту, образующемуся при раскрытии окисного кольца эпихлоргидрина.

Последнее соединение по величине  $V_R$  занимает промежуточное положение между эпихлоргидрином и продуктом его взаимодействия с этиленгликolem.

Анализ параметров ММР эпоксидных смол различных марок показывает, что их полидисперсность возрастает с увеличением молекулярной массы 1,5 для смолы марки ЭД-8. В случае эпоксидных смол с большим эпоксидным числом характеристики разных марок могут совпадать, как, например, у ЭД-24 и ЭД-22. Для более высокомолекулярных смол внутри каждой марки наблюдаются значительные различия по величинам молекулярных масс и полидисперсности (табл. 1). Поэтому возникает необходимость разработки и внедрения методов контроля параметров ММР в процессах их промышленного синтеза и использования.

Следует обратить внимание и на величины среднечисленных функциональностей эпоксидных смол, которые, как видно из табл. 1, уменьшаются по мере увеличения молекулярной массы от 1,95 до 1,75. Это свидетельствует о возрастании дефектности по функциональности, и, следовательно, возникает проблема ее контроля. Обнаруженная зависимость удерживаемых объемов глицидиловых эфиров от типа концевой группы (рис. 2 и 4) связана с эффектами сольватации гидроксильных групп ТГФ, приводящими к возрастанию размеров макромолекул и тем самым к снижению объемов удержания по сравнению с молекулами, не содержащими гидроксильных групп. Выявленная закономерность с привлечением соответствующего математического аппарата и уточнением зависимости в области  $M=1500-2000$  позволяет производить оценку параметров распределения по типам функциональности эпоксидных смол методом ГПХ. Использование ГПХ целесообразно и по той причине, что фракционирование методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле [11]

оказалось непригодным вследствие полимеризации диглицидиловых эфиров при контакте с силикагелем.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Heitz*, Preprints 6<sup>th</sup> International GPC Seminar, Miami Beach, 1968, p. 130.
2. *W. A. Dark, E. C. Conrad, L. W. Crossman*, *J. Chromatography*, **91**, 247, 1974.
3. *T. D. Zucconi, I. S. Humphrey*, *Polymer Engng and Sci.*, **16**, 11, 1976.
4. *С. В. Макарова, Е. А. Гукасова, А. И. Кузнецов, С. П. Дастан*, Высокомолек. соед., **A18**, 2747, 1976.
5. *Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис*, Высокомолек., соед., **A9**, 2754, 1967.
6. *А. В. Рагимов, Б. А. Мамедов, А. И. Кузнецов*, Высокомолек. соед., **B21**, 601, 1979.
7. *С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов*, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
8. *В. В. Евреинов*, Сб. Гель-проникающая хроматография, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1974, стр. 61.
9. *А. И. Кузнецов, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн*, Высокомолек. соед., **A17**, 1327, 1975.
10. *А. И. Кузнецов, В. А. Линде, Я. И. Эстрин, Н. А. Афанасьев, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., **A18**, 585, 1976.
11. *А. И. Кузнецов, Е. Н. Суслова, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., **A15**, 1178, 1973.

---

#### THE STUDY OF MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF EPOXIDES USING GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY

*Kuzayev A. I.*

#### Summary

Using GPC method the MMD of epoxides synthesized on the basis of bisphenol A and epichlorhydrin has been studied. A satisfactory separation was attained in the region of low molecular masses with the usage of «Waters» chromatograph on styrogel columns with the porosity 200, 500 and 1000 Å. The MMD parameters for a number of soviet-made epoxides were determined and compared with MMD parameters of other specimens. It was shown that the capturing volumes of molecules of epoxy resins strongly depend on the type of the end groups that allows to recommend the GPC method for the determination of distribution of epoxy-containing oligomers with respect of functionality types. Preparative fractionation of ED-20 and ED-22 resins was carried on and fractional composition of these was determined. The results of the preparative fractionation are in good agreement with the data on analytical determination of molecular composition for low molecular epoxides.

---