

растворе LiOH довольно быстро протекает при комнатной температуре, поэтому из-за методических трудностей энергию активации не удалось определить с приемлемой точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ion Exchange Membranes/Ed. by Flett D. S. Chichester: Ellis Horwood, Ltd., 1983, 210 p.
2. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969, с. 458; Пучкова В. В., Гурьянова Е. Н., Шифрина Р. Р., Кочешков К. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 4, с. 886.
3. Levy L., Muzzi M., Hurwitz H. D. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1982, v. 78, № 4, p. 1001.
4. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
5. Falk M. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, № 11, p. 1495.
6. Богоццева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Дрейман Н. А., Тимашев С. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 262.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.IX.1984

УДК 541(64+24): 547.431.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБРОМДИФЕНИЛОЛПРОПАНА И ЭПИХЛОРГИДРИНА

Смолина Л. К., Яровая Е. П., Маслов В. А.,
Шостина Л. В., Сорокин В. П., Гроздов А. Г.,
Пактер М. К.

Реологические свойства олигомеров и их реакционная способность, режимы переработки, а также свойства полученных полимеров существенно зависят от их полидисперсности и прежде всего от ММР. Особен-но существенна эта зависимость для олигомеров с низкой степенью оли-гомеризации n , на основе которых формируются сетчатые полимеры, в частности для эпоксидных олигомеров [1–3]. Этим объясняется быст-рый рост числа работ, посвященных изучению ММР эпоксидных олиго-меров. Наиболее подробно изучены эпоксидно-диановые олигомеры [4–6]. Галогенсодержащие эпоксидные смолы, представляющие науч-ный и практический интерес в качестве основы для эпоксиполиме-ров с пониженной горючестью [7], с этой точки зрения практически не изучены. В связи с этим цель настоящей работы — изучение фракцион-ного состава бромсодержащих эпоксидных смол, полученных конденса-цией тетрабромдифенилпропана (ТБДФП) с эпихлоргидрином (ЭХГ).

Исследовали отечественную эпоксидную смолу марки УП-631 (ТУ 6-05-1681-79), ее зарубежный аналог — DER-542 фирмы ДАУ (США) и лабораторные образцы, представляющие собой низко- и среднемолекулярные бромсодержащие эпоксидные смолы. Характеристика объектов исследования приведена в табл. 1.

Бромированную среднемолекулярную эпоксидную смолу (табл. 1, образец 1) получали взаимодействием 1 моля ТБДФП с 1,7 моля ЭХГ в присутствии 2 молей гидроокиси натрия. ТБДФП подвергали конденсации с ЭХГ в присутствии 0,1 моля щелочи в виде 8%-ного водного раствора при 318–320 К в течение 2 ч, а затем к реакционной смеси при 363–368 К добавляли оставшееся количество едкого натра (1,9 моля) в виде 42%-ного водного раствора. Смолу экстрагировали толуолом.

Синтез низкомолекулярных эпоксидных олигомеров (табл. 1, образцы 2–5)

осуществляли путем взаимодействия ТБДФП с 10–12 молями ЭХГ в присутствии хлористого калия (в количестве 0,5–0,6% от веса ТБДФП) и воды (в количестве 4,0–6,0% от веса ЭХГ) при 353–358 К в течение 1 ч. Дегидрохлорирование проводили при 330–338 К 42%-ным водным раствором едкого натра, взятым в количестве 2,4 моля на 1 моль ТБДФП, при остаточном давлении 30–40 кПа с отгоном азеотропа ЭХГ — H_2O .

Для получения образцов 1–3 использовали ТБДФП квалификации ч. (ТУ 6-09-3906-77) с т. пл. 453 К, для образцов 4 и 5 — технический ТБДФП (ТУ 6-22-18-81) с т. пл. 449 К.

Дихлоридриновый эфир ТБДФП получали взаимодействием 1 моля ТБДФП с 10 молями ЭХГ в присутствии водного раствора хлористого калия при 353–358 К в

Таблица 1

Характеристика эпоксидных смол на основе ТБДФП и ЭХГ

Образец, №	Содержание, %		Фракционный состав *, %								
	эпоксидных групп	активного органического хлора	n=0	n ₁ =0	n ₂ =0	X	n=1	n=2	n=3	n=4	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
1	8,01	0,20	40,27	4,10	—	—	22,06	12,83	10,18	10,56	1,37
2	12,80	0,17	95,60	3,42	—	—	0,98	—	—	—	1,01
3	12,70	0,20	93,80	4,00	—	—	2,20	—	—	—	1,01
4	12,10	0,21	78,80	4,20	—	14,46	2,54	—	—	—	1,02
5	12,20	0,25	77,70	5,10	—	15,06	2,15	—	—	—	1,02
УП-631	11,80	0,80	83,96	8,90	3,57	—	2,92	0,65	—	—	1,02
DER-542	12,80	0,15	96,11	3,24	—	—	0,65	—	—	—	1,00

* Условные обозначения приведены в табл. 2.

течение 3 ч. Избыток ЭХГ удаляли. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из 75%-ного водно-спиртового раствора. Получали белые кристаллы с т. пл. 374,5 К.

Изучение ММР эпоксидных смол осуществляли методом ГПХ на хроматографе фирмы «Уотерс» с тремя последовательно включенными стирогелевыми колонками пористостью 100, 500 и 10³ А при 318 К; детектор — дифференциальный рефрактометр. В качестве элюента использовали ТГФ, который пропускали через колонки со скоростью 1 мл/мин. Исследуемые образцы смол вводили в колонки хроматографа в виде 0,1%-ного раствора в ТГФ в количестве 120 мкл.

Препаративное фракционирование эпоксидных олигомеров осуществляли на стеклянной колонке диаметром 20 мм и длиной 500 мм, заполненной силикагелем с размерами частиц 60–100 мкм. Элюирование осуществляли при ступенчатом градиенте тулол→акетон. Фракции контролировали с помощью ГПХ и жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖХ).

Идентификацию отдельных компонентов методом жидкостной хроматографии проводили на хроматографе фирмы «Перкин — Эльмер» с колонкой, заполненной сорбентом Циано-сил-Х-1. Элюирование осуществляли в градиентном режиме гептан–ТГФ при исходном соотношении ТГФ:гептан=10:90 и полном времени градиента 120 мин. Скорость элюирования 1 мл/мин. Детектирование осуществляли с помощью УФ-детектора при длине волны 278 нм. Температура термостата колонок 323 К. Объем вводимой пробы 5 мкл 2%-ного раствора образца в ТГФ.

На рис. 1 приведены типичные хроматограммы бромированных эпоксидно-диановых смол. Отдельные пики хроматограммы идентифицировали по индивидуальным олигомерам, выделенным препаративной колоночной хроматографией из образца 1 и по синтезированным модельным соединениям. В относительно чистом виде выделены семь компонентов, проявляющихся отдельными пиками. В выделенных фракциях определяли \bar{M}_n (методом измерения тепловых эффектов конденсации [8]), элементный анализ, содержание эпоксидных групп по ГОСТ 12497-78. Химический анализ компонентов позволил идентифицировать их как индивидуальные олигомеры со степенью олигомеризации до пяти. Результаты этой работы систематизированы в табл. 2.

По данным табл. 2 построена калибровочная кривая, связывающая ММ олигомеров с удерживаемым объемом (рис. 2). Калибровочные зависимости для диглицидиловых эфиров ТБДФП и дифенилолпропана

Таблица 2

Характеристика олигомеров, выделенных с помощью препаративной колоночной хроматографии

Соединение *	Условное обозначение	M		Содержание эпоксидных групп, %		Содержание С, Н, Br, %			V_R , мл				
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено					
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	С	Н	Br	С	Н	Br		
<chem>CC(CO)COC(=O)ROROC(=O)CC</chem>	$n=0$	656,00	661	13,11	13,05	38,45	3,07	48,72	38,01	3,15	48,00	25,2	5,6
<chem>CC(CO)COC(=O)ROROC(=O)CC(O)Cl</chem>	$n_1=0$	692,46	700	6,20	6,13	36,42	3,06	46,15	36,95	3,16	45,90	24,3	9,1
<chem>CC(Cl)(CO)COC(=O)ROROC(=O)CC(O)Cl</chem>	$n_2=0$	728,92	734	—	—	34,60	3,04	43,84	35,10	3,36	44,35	23,5	13,0
<chem>CC(CO)COC(=O)ROROC(=O)CC(O)C</chem>	$n=1$	1255,94	1261	6,85	6,92	37,30	2,89	50,90	37,85	3,10	51,40	22,65	16,0
$-CH_2-O-R-O-[CH_2-CH(OH)-]$	$n=2$	1855,88	1862	4,63	4,56	36,89	2,82	51,67	37,19	2,95	51,50	21,35	25,0
	$n=3$	2455,82	2463	3,50	3,46	36,68	2,79	52,06	37,02	2,86	52,10	20,6	31,0
	$n=4$	3055,76	3067	2,81	2,60	36,55	2,77	52,30	—	—	—	20,0	35,5
	$n=5$	3655,70	3685	2,35	2,23	36,47	2,76	52,45	—	—	—	19,2	38,7
	X	—	1050	—	8,01	—	—	—	42,80	3,62	45,0	23,3	15,2
Неидентифицированное соединение	*	<chem>BrC1=C(C=C1)C(C(=O)c2ccc(Br)cc2)C(C)=C2C=C(Br)C=C2</chem>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

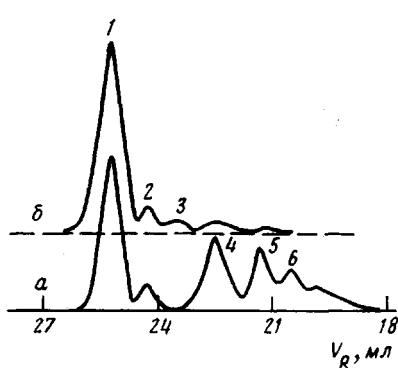


Рис. 1

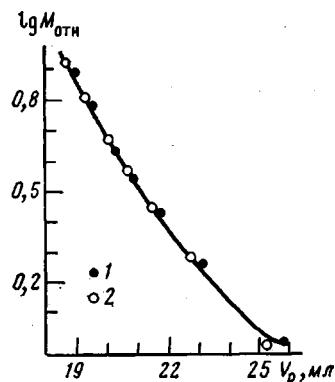


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы бромированных эпоксидных смол: образца 1 (а) и смолы УП-631 (б). б: $n=0$ (1), $n_1=0$ (2), $n_2=0$ (3); а: $n=1$ (4), $n=2$ (5), $n=3$ (6)

Рис. 2. Калибровочная зависимость удерживаемого объема от $\lg M_{\text{отн}}$ для бифункциональных диглицидиловых эфиров – эпоксидно-диановых (1) и бромированных эпоксидно-диановых олигомеров (2)

различаются мало, если величину ММ выразить в относительных единицах $M_i/M_0 = M_{\text{отн}}$ (M_0 соответствует олигомеру с $n=0$, M_i – с $n=i$). Это вполне естественно, так как относительное различие ван-дер-ваальсовых объемов сравниваемых олигомеров невелико и уменьшается с ростом ММ.

С использованием калибровочного графика и данных табл. 2 по результатам ГПХ-анализа определен фракционный состав исследуемых объектов (табл. 1). Как видно из табл. 1, смола DER-542 представляет собой практически чистый диглицидиловый эфир ТБДФП ($n=0$) с небольшой примесью $n_1=0$. Отечественная смола марки УП-631, в отличие от смолы DER-542, содержит значительно больше хлорсодержащих примесей с n_1 и n_2 , что обусловлено особенностями технологии – конденсацией ТБДФП с ЭХГ при повышенной температуре в присутствии твердой щелочи.

Влияние качества ТБДФП на состав смол видно из сравнения образцов 2, 3 и 4, 5. Использование технического ТБДФП приводит к появлению (до 16%) неидентифицированной примеси X. Сравнение образцов 2, 3 и DER-542 свидетельствует об идентичности указанных смол. Наконец, регулируя соотношение ТБДФП:ЭХГ, можно обеспечить получение смол с широким ММР (образец 1).

Авторы благодарят А. И. Кузава (ОИХФ АН СССР) и Д. Д. Новикова (ИХФ АН СССР) за помощь в работе и ценные консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eggers E. A., Humphrey I. S. J. Chromatogr., 1971, v. 55, № 1, p. 33.
2. Шошина Л. В., Евтушенко Г. Т., Стецюк М. Ф., Сорокин В. П., Мошинский Л. Я. Пласт. массы, 1977, № 8, с. 30.
3. Zoran P., Dzemail M. Nem. ind., 1980, v. 34, № 9, p. 246.
4. Кузава А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2082.
5. Маслов В. А., Гроздов А. Г., Кутепов Д. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1779.
6. Маркевич М. А., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 626.
7. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962, с. 964.
8. Бегли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Т. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс
Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
25.IX.1984