

УДК 541.64:539.2

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Маркевич М. А., Маслов В. А., Гроздов А. Г.

Методом высокоеффективной жидкостной хроматографии проведена идентификация эпоксидиаповых олигомеров с $M=600-4 \cdot 10^3$ и различными концевыми группами, дано отнесение пиков различных олигомеромологов степени конденсации вплоть до 20. Исследовали кинетические закономерности изменения состава олигомеров в ходе синтеза эпоксидной смолы при двухстепенчатом введении щелочи. На первой стадии образуются в основном хлоргидриновые эфиры — продукты присоединения одной и двух молекул эпихлоргидрина к дифенилолпропану, а на второй стадии — их дегидрохлорирование и синтез целевых продуктов. Образование разветвленных олигомеров происходит только на глубоких стадиях синтеза.

ММР и молекулярная структура олигомеров наряду с значениями среднечисленной и средневесовой ММ и функциональности являются одними из основных характеристик термореактивных олигомеров, в значительной мере определяющими свойства сетчатых полимеров на их основе. Все эти характеристики олигомеров формируются на стадии синтеза и зависят как от исходного соотношения сомономеров, так и от условий проведения процесса. Настоящая работа посвящена исследованию молекулярной структуры ряда эпоксидиаповых олигомеров (ЭДО), полученных на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана в присутствии щелочи, и установлению закономерностей изменения их структуры в ходе синтеза.

Для анализа ММР олигомеров широко используются хроматографические методы — ГПХ и высокоеффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ); с их помощью удается разделить и оценить содержание индивидуальных олигомеромологов степени конденсации n до 12 [1—3].

На рис. 1 приведены типичные хроматограммы трех марок ЭДО: Э-40, Э-23 и Э-04 с $M=600, 1500$ и 3700 ; содержание эпоксидных групп и общего хлора в них составляет 14,3 и 0,3; 4,1 и 0,12; 1,6 и 0,14 вес. % соответственно.

Хроматограммы получены в адсорбционном варианте ВЭЖХ на приборе «Перкин — Эльмер-601» с использованием колонки, заполненной силикагелем зернения 13 ± 5 мкм, смешанного элюентного растворителя ТГФ — гептан, подаваемого в линейном градиентном режиме (полное время градиента элюента 100% гептана в 100% ТГФ составляло 120 мин), рис. 1, скорость элюирования $1 \text{ см}^3/\text{мин}$, детектор — УФ-спектрофотометр, $\lambda=278 \text{ нм}$, температура термостата колонок 50° .

Как видно из рис. 1, а, хроматограмма Э-40 состоит из полностью разрешенных пиков; увеличение ММ сопровождается появлением частично разрешенных пиков и высокомолекулярного неразрешенного «хвоста» (смолы марок Э-23 и Э-04, рис. 1, б, в).

В работе [4] было установлено, что ЭДО полимеризуются на силикагеле. Однако в использованных условиях хроматографического разделения вид хроматограмм и соотношение интенсивностей пиков один и те же при трех-пятикратном увеличении времени контакта олигомеров с наполнителем. В связи с этим считаем, что на стадии хроматографического разделения молекулярный состав ЭДО практически не изменяется.

Одним из основных вопросов хроматографии является идентификация пиков. Для отнесения пиков на хроматограммах использованы следующие подходы и приемы.

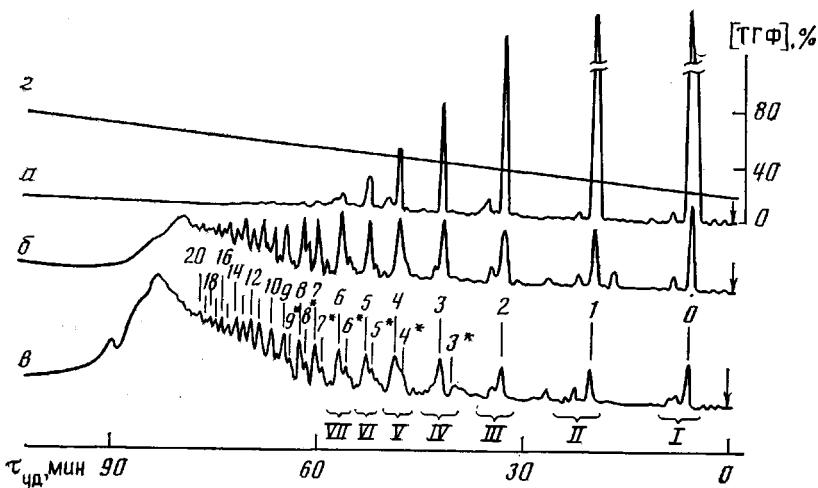
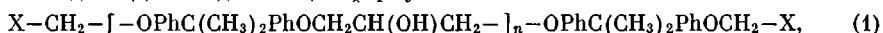


Рис. 1. Типичные хроматограммы ВЭЖХ эпоксидных олигомеров марки Э-40 (а), Э-23 (б) и Э-04 (в). г — Линейное изменение состава растворителя в ходе хроматографического разделения. Отнесение пиков — в тексте

Методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле L40/100 (ЧССР) из смолы Э-40 выделены первые семь компонентов, которые проявляются на хроматограммах в виде наиболее интенсивных пиков. Отбор фракций проводили через определенное время; состав фракций определяли методом тонкослойной хроматографии и ВЭЖХ: на рис. 1 они обозначены I, II, ..., VII. Каждая фракция охарактеризована по ММ (методом криоскопии) и по эпоксидному числу. Эти характеристики приведены в таблице. Как видно, экспериментальные значения ММ и эпоксидного числа фракций хорошо совпадают с теоретическими значениями, рассчитанными для ЭДО с n до 6 общей формулы



где X — концевые группы. Содержание основного вещества в выделенных фракциях уменьшается от 99 до 61,5% при увеличении номера фракции, что связано с ухудшением разделения более высоких олигомеромологов. На основании этих данных наиболее интенсивные пики в фракциях I—VII отнесены пами к олигомеромологам с концевыми обеими эпоксидными группами и обозначены 0, 1, ..., 6 (рис. 1).

Целевыми продуктами при синтезе ЭДО являются олигомеры, содержащие обе концевые эпоксидные группы. Однако в результате неполного дегидрохлорирования промежуточных хлоргидриновых эфиров, а также в результате гидролиза эпоксидных групп в ЭДО присутствуют также гомологи с концевыми хлоргидриновыми $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ и α -гликолевыми группами $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$. При отнесении пиков, соответствующих олигомерам с различными концевыми группами, использован прием замены концевых групп. Для этого обрабатывали раствор олигомеров водной соляной кислотой, в результате чего эпоксидные группы превращаются в хлоргидриновые группы; в другой серии экспериментов превращали эпок-

Характеристики препаративно выделенных олигомеромолов (фракции I — VII)

Фракция, №	M_n^*	Эпоксидное число *	Содержание олигомеромолов (вес.%) с n							
			0	1	2	3	4	5	6	7
I	340/340	24,9/25,3	99,1	—	—	—	—	—	—	—
II	602/624	12,2/13,8	2,8	88,0	0,7	—	—	—	—	—
III	832/908	9,4/9,5	—	5,2	84,0	3,8	—	—	—	—
IV	1193/1192	6,7/7,2	—	1,5	9,4	71,8	7,4	2,1	—	—
V	1428/1476	5,5/5,8	—	—	2,3	9,9	70,9	8,3	4,0	—
VI	1690/1760	4,5/4,9	—	—	—	2,9	11,3	66,6	7,2	2,3
VII	1977/2044	3,9/4,2	—	—	—	—	4,0	18,3	61,5	10,2

* В числителе приведены экспериментальные, в знаменателе — теоретические значения.

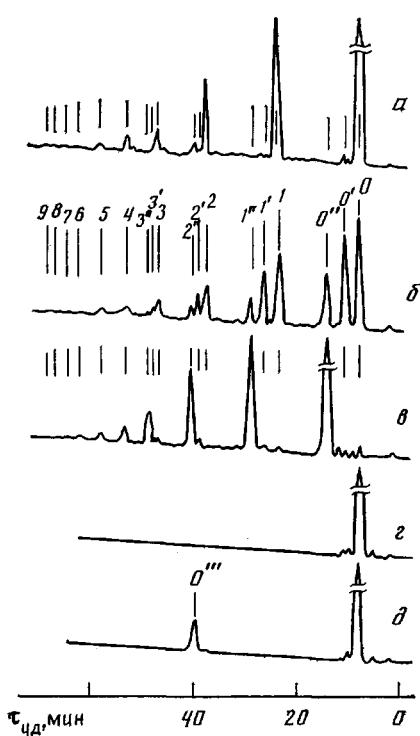


Рис. 2

Рис. 2. Хроматограммы исходной Э-40 (α) и продуктов частичного (δ) и полного (β) гидрохлорирования смолы после обработки водным раствором HCl; показаны также хроматограммы исходного диглицидилового эфира дифенилолпропана (ε) ($n=0$ в формуле (1)) и продукта его частичного гидролиза (δ')

Рис. 3. Фрагмент хроматограмм смолы Э-40 до (α) и после проведения процесса образования разветвленных олигомеров (δ)

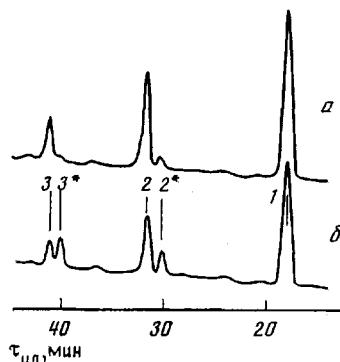


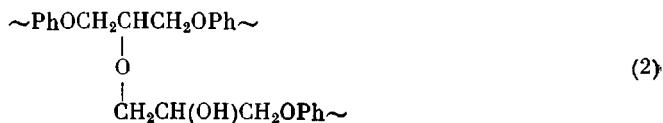
Рис. 3

сидные группы в α -гликолевые при обработке олигомеров водным раствором щелочи [5].

На рис. 2 приведены хроматограммы исходной смолы Э-40 и образцов после введения различных количеств соляной кислоты, а также хроматограммы чистого диглицидилового эфира дифенилолпропана и эфира после его обработки раствором щелочи. Как видно, варьируя степень замещения концевых групп удалось идентифицировать пики, относящиеся к индивидуальным олигомергомологам $n=0-3$, содержащим обе эпоксидные ($0, 1, 2, 3$), эпоксидную и хлоргидриновую ($0', 1', 2', 3'$) и обе хлоргидриновые концевые группы ($0'', 1'', 2'', 3''$), а также олигомер, содержащий эпоксидную и α -гликолевую группы ($0'''$). Линейные олигомеры с $n>4$ с различными концевыми группами проявляются на хроматограммах как один пик.

Таким образом, разделение ЭДО происходит как по ММ, так и по концевым группам. Полагаем, что определяющим фактором в данных условиях хроматографического разделения ЭДО является адсорбция гидроксильных групп и ароматических ядер олигомеров на силикагеле.

Согласно химической схеме образования ЭДО [6], в продуктах поликонденсации наряду с линейными могут присутствовать также разветвленные олигомеры: они образуются на глубоких стадиях синтеза в результате взаимодействия концевых эпоксидных групп с вторичными гидроксильными группами основной цепи, когда практически полностью израсходованы концевые фенольные гидроксильные группы, и имеют строение



Разветвленные ЭДО были специально синтезированы при длительной щелочной обработке исходных линейных олигомеров в водно-ацетоновом растворе (3–5 ч при 60–70°) по методике [7, 8], согласно которой обра-

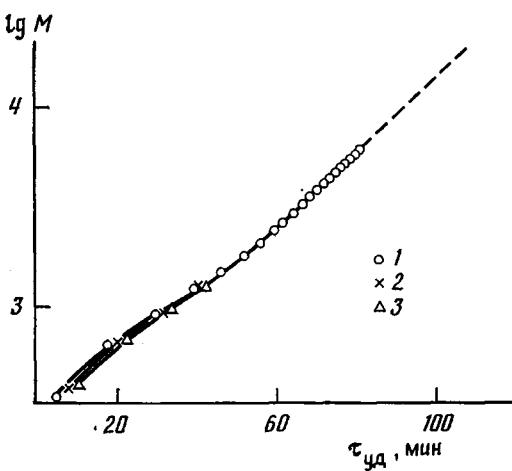


Рис. 4. Калибровочная зависимость $\lg M - \tau_{уд}$ олигомергомологов (1), ихmono- (2) и дихлоргидриновых эфиров (3)

зуются олигомеры строения (2). В результате такой обработки на хроматограммах олигомеров появляются дополнительные сигналы при меньшем времени удерживания (рис. 3, а, б). Основным критерием отнесения этих сигналов к разветвленным олигомерам (на рис. 1 и 3 они обозначены индексом *) являлось увеличение интенсивности соответствующих пиков при одновременном уменьшении интенсивности пиков линейных олигомеров меньшей ММ.

По первым семи индивидуальным олигомергомологам построена калибровочная зависимость (рис. 4) в координатах $\lg M$ — время удерживания $\tau_{уд}$. Как видно, эта зависимость нелинейна для первых четырех гомологов, а затем выходит на линейный участок. Для первых олигомеров с различными концевыми группами калибровочная зависимость разбивается на три ветви, которые, начиная с $n=4-5$, сливаются в одну. Две ветви на калибровочной зависимости $\lg M - \tau_{уд}$ первых олигомергомологов с различными концевыми группами установлены также в ГПХ эпоксидных олигомеров [1].

Для расчета хроматограмм и определения M_n и M_w необходимо экстраполировать калибровочную зависимость в сторону больших ММ и больших времен удерживания. В связи с этим возникает вопрос об отнесении пиков на хроматограмме, начиная с $\tau_{уд}=50-55$ мин (т. е. с $n \geq 6$ в формуле (1)). Отнесение этих пиков на хроматограммах представлено на рис. 1 и 2: более интенсивные пики мы отнесли к линейным олигомергомологам, а расположенные рядом сателлиты — к разветвленным олигомерам (интенсивность последних увеличивалась на глубоких стадиях процесса, а также при синтезе разветвленных олигомеров [7]). При таком отнесении оказалось, что калибровочная зависимость $\lg M - \tau_{уд}$ является линейной вплоть до $n=20$ (последний надежно проявляющийся пик на хроматограммах).

Использованный прием отнесения пиков является не вполне корректным, так как выделение индивидуальных олигомеров с $n > 6$ не проводили. Тем не менее полагаем, что построенная таким способом калибровочная зависимость является правильной, поскольку значения ММ эпоксидных олигомеров, рассчитанные по хроматограммам с использованием данной зависимости, хорошо совпадают с значениями, измеренными методами криоскопии и измерения тепловых эффектов конденсации.

В ЭДО кроме идентифицированных компонентов присутствуют также соединения неизвестной структуры. Полагаем, что они образуются в результате побочных реакций. Число этих примесей возрастает по ходу синтеза, однако общее их содержание не превышает 4–6 вес. %. При расчетах M_n и M_w значения ММ неидентифицированных примесей приравнивали к ММ ближайшего к данному пику олигомергомолога.

Перейдем к анализу кинетических закономерностей синтеза ЭДО. Целевыми продуктами являются олигомеры, содержащие на обоих концах эпоксидные группы. Однако реакции гидролиза, неизбежно протекающие при синтезе в водно-органических средах, приводят к уменьшению функциональности олигомеров по эпоксидным группам. Кроме реакций гидролиза протекают также побочные реакции образования разветвленных олигомеров: их вклад в общий процесс преобладает на глубоких стадиях синтеза [7]. Для оценки вклада этих побочных реакций и разработки методов их подавления нами исследован способ проведения синтеза с двухступенчатой подачей щелочи [9].

Синтез ЭДО проводили конденсацией дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) при концентрации 2,5–4,5 и 1,3–2,5 моль/дм³ под действием щелочи в растворителе толуол – вода при 50–70°. Водную щелочь подавали в две стадии: на первой стадии вводили около 5–10% от общего количества требуемой для полного дегидрохлорирования щелочи и выдерживали систему различное время, затем вводили оставшееся количество щелочи и проводили реакцию в течение 3–5 ч.

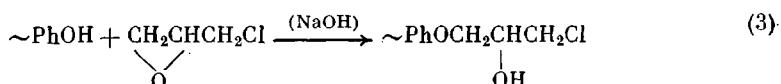
При увеличении времени реакции на хроматограммах реакционной смеси появляются пики с большими временами удерживания, относящиеся к более высокомолекулярным продуктам (рис. 5). Отнесение пиков проводили по исходным веществам и идентифицированным выше индивидуальным олигомеромологам. Однако в продуктах конденсации ДФП и ЭХГ по ходу синтеза присутствуют олигомеры, содержащие кроме эпоксидных и хлоргидриновых групп также концевые фенольные группы. Оказалось, что при выбранных условиях хроматографического процесса не удается полностью разделить олигомеры, содержащие концевые фенольные, эпоксидные и хлоргидриновые группы.

На основании проведенного выше хроматографического отнесения сигналы на рис. 5, соответствующие олигомерам с одним и тем же значением *n*, сгруппированы вместе и обозначены 0, 1, ..., 4. Олигомеры с значением *n* от 0 до 3 проявляются на хроматограммах в виде трех пиков: первый пик (считая справа налево) относится к соединениям, содержащим обе фенольные или обе эпоксидные группы, второй пик – к соединениям, имеющим одну хлоргидриновую, а другую или фенольную или эпоксидную группы, и, наконец, третий пик относится к дихлоргидриновым эфирам ДФП.

Олигомеры с *n*>4 и различными концевыми группами проявляются на хроматограммах в виде индивидуальных пиков, т. е. дальнейшее разделение ЭДО в этом случае также происходит только по ММ.

Отнесение олигомеров с концевыми фенольными и хлоргидриновыми группами в группах пиков 0–3 (рис. 5) основано на экспериментах, связанных с заменой концевых групп. Обработка растворов образцов соляной кислотой, в результате чего все эпоксидные группы превращаются в хлоргидриновые, приводит к перераспределению интенсивностей сигналов в каждой группе 0–3. Концентрации олигомеров с данным *n* (от 0 до 3) с различными концевыми группами определяли по разности площадей пиков до и после перевода всех эпоксидных групп в хлоргидриновые группы.

На рис. 6 представлены кинетические кривые изменения содержания исходного ДФП и различных олигомеромолов в ходе синтеза. Как видно, на первой стадии синтеза при введении каталитического количества щелочи расходуется исходный ДФП (кривая 1), а также образуютсяmono- и дихлоргидриновые эфиры ДФП в результате присоединения одной и двух молекул ЭХГ к фенольным гидроксилам ДФП (кривые 2, 3) по реакции¹



Образование первых хлоргидриновых эфиров – продуктов присоединения одной и двух молекул ЭХГ к ДФП происходит быстро и примерно через 1 ч их концентрация достигает стационарного значения. Наряду с

¹ В реакциях (3)–(5) указаны только концевые функциональные группы.

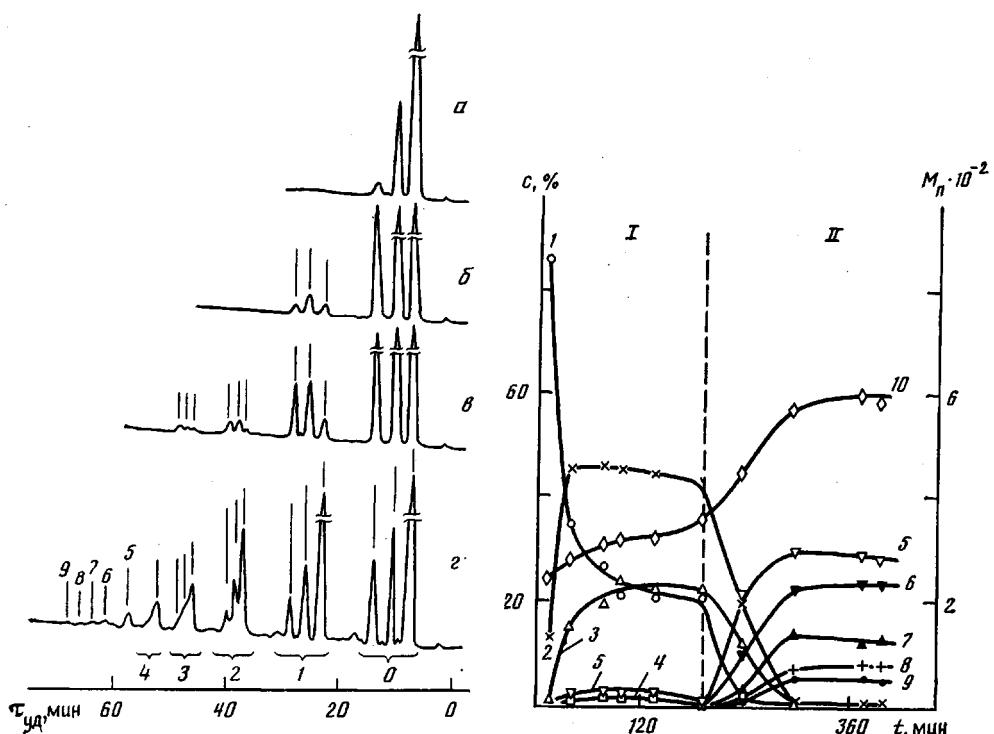


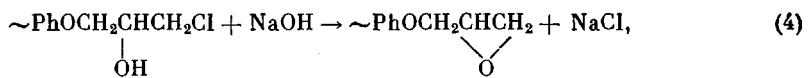
Рис. 5

Рис. 6

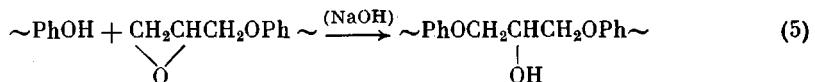
Рис. 5. Хроматограммы проб по ходу синтеза Э-40, отобранных через 15 (а), 80 (б), 200 (в) и 240 мин (г). Хроматограмма конечного продукта Э-40 приведена на рис. 1, а

Рис. 6. Кинетические кривые изменения содержания ДФП (1), промежуточных соединений и различных олигомеромологов при синтезе Э-40: 2–5 – олигомеры с $n=0$ (формула (1)), содержащие одну фенольную, другую хлоргидриновую группы (2), обе хлоргидриновые группы (3); одну эпоксидную, другую хлоргидриновую группы (4), обе эпоксидные группы (5); 6–9 – линейные ЭДО с $n=1$ (6), 2 (7), 3 (8) и 4 (9). 10 – изменение M_n по ходу синтеза; I – введение первой порции щелочи (7%), II – введение остальной щелочи. Растворитель толуол – вода, 70°

этими продуктами также образуются в незначительном количестве олигомеры степени конденсации $n=0$ с обеими концевыми эпоксидными группами и с одной эпоксидной, а другой хлоргидриновой группой (кривые 4 и 5) в результате дегидрохлорирования хлоргидриновых эфиров по реакции



а также три типа олигомеров степени конденсации $n=1$ с одинаковыми или различными концевыми фенольными и хлоргидриновыми группами по реакции концевых фенольных групп с образовавшимися глицидиловыми группами



Суммарное содержание олигомеров с $n > 1$, образовавшихся к концу первой стадии синтеза, возрастает при увеличении количества вводимой щелочи. Однако при введении катализических количеств щелочи общее содержание этих олигомеров не превышает 10–12% и реакция образования эпоксидных олигомеров останавливается на стадии хлоргидриновых эфиров. Вклад реакций (4) и (5) в общий процесс синтеза невелик, но не прецебрежим, так как ММ олигомеров медленно увеличивается на этой стадии.

На второй стадии после введения оставшегося количества щелочи быстро расходуются олигомеры, содержащие концевые хлоргидриновые

группы по реакции (4), и образуются олигомеры большей ММ по реакции (5) вплоть до $M=9$. Значение M_n олигомеров возрастает и достигает 600 в конце процесса, что близко к теоретическому значению при выбранном соотношении концентраций сомономеров. Содержание разветвленных олигомеров в ЭДО с $M=600$ невелико; они образуются при синтезе ЭДО с $M=(2-4)\cdot10^3$ только на глубоких стадиях процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2082.
2. Маслов В. А., Гроzdov A. Г., Кутепов Д. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 212.
3. Batzer H., Zahir S. O. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 2. P. 585.
4. Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 4. С. 268.
5. Маркевич М. А., Новиков Д. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 626.
6. May C. A., Tanaka V. Epoxy Resins. Chemistry and Technology. N. Y., 1973. 1156 p.
7. Маркевич М. А., Берлин А. А., Ошмян В. Г., Сахоненко Л. С., Новиков Д. Д., Владимиров Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1735.
8. Маркевич М. А., Каравайков П. А., Валимъяэ Т. К., Хейнмаа И. А., Липпмаа Э. Т., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 4. С. 939.
9. Enikolopyan N. S., Markevitch M. A., Sakhonenko L. S., Rogovina S. Z., Oshmyan V. G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. P. 1231.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.XI 1986

MOLECULAR STRUCTURE OF EPOXIDE OLIGOMERS

Markevich M. A., Maslov V. A., Grozdev A. G.

Summary

Identification of epoxydiane oligomers having $M=600-4000$ and various end groups has been performed by high-effective liquid chromatography method. The peaks of various oligomer homologues were referred up to the degree of condensation being equal to 20. Kinetic regularities of the change of oligomers composition during synthesis of the epoxide resin were studied for two-step alkali introducing. On the first stage mainly chlorhydrin ethers were shown to be formed being products of addition of one or two epichlorhydrin molecules to diphenylolpropane, while on the second stage their dehydrochlorination with formation of final products proceeded. The branched oligomers were formed only on deep stages of the process.