

УДК 541.64 : 543.544

А. В. Горшков, С. С. Веренич, М. А. Маркевич,
В. И. Петинов, В. В. Евреинов, С. Г. Энелис

**ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПАМ
ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ЭПОКСИДИАННЫХ
СМОЛ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ МАКРОМОЛЕКУЛ
В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ**

Методом хроматографии макромолекул в критическом режиме разделения исследована структурная неоднородность эпоксидных смол на основе бисфенола и эпихлоргидрина. Показано, что в образцах линейных эпоксидных смол наряду с целевым продуктом (дизепоксидом) содержится 14 типов функционально дефектных макромолекул, являющихся следствием побочных реакций. Доля таких дефектных макромолекул может быть весьма значительной. Для интерпретации хроматограмм эпоксидных смол в критическом режиме проведена химическая модификация концевых групп и модельный синтез. Подобрана хроматографическая система и условия разделения, позволяющие проводить в изократическом режиме тонкий и полный анализ как целевого, так и большинства побочных продуктов синтеза эпоксидиановых смол.

Эпоксидные смолы (ЭС) — один из наиболее широко используемых типов олигомерного сырья для получения трехмерных полимеров. Известно, однако, что при синтезе ЭС в результате побочных реакций всегда образуются макромолекулы с различными типами структурной неоднородности. Такая неоднородность ЭС естественным образом влияет на свойства образуемых на их основе высокомолекулярных полимеров.

Традиционным методом исследования параметров молекулярной и структурной неоднородности полимеров является жидкостная хроматография [1]. Анализ ММР эпоксидных смол с моделированием отдельных стадий синтеза и описанием кинетики полимеризации представлен в работах [3–11].

Настоящая работа посвящена главным образом исследованию структурной неоднородности (распределению по типам функциональности) ЭС ряда отечественных и импортных партий методом хроматографии макромолекул в критическом режиме [2].

Хроматографический анализ ЭС проводили на хроматографической системе «Du Pont-8800» с различными для эксклюзионного и критического режимов типами колонок. Для анализа ММР в эксклюзионном режиме использовали четыре колонки $250 \times 6,2$ мм с фазой «Zorbax PSM-60S», элюент — ТГФ, УФ-детектор ($\lambda=258$ нм), рефрактометр. Для анализа в критическом режиме использовали две колонки $80 \times 6,2$ мм с фазой «Zorbax SIL Golden», смесь хлороформа с небольшим количеством более полярного растворителя.

Линейность калибровочной зависимости $\lg M$ от V_R в эксклюзионном режиме в диапазоне $M=800\text{--}20\,000$ показана на примере ПС-стандартов. Абсолютную калибровку для ЭС в линейной области V_R строили по нескольким (до 12) разрешенным низкомолекулярным гомологам и экстраполировали в область больших ММ в линейном диапазоне. Типичная эксклюзионная хроматограмма ЭС марки Э 05/м приведена на рис. 1.

Следует отметить, что построение абсолютной калибровки для ЭС описанным выше способом обладает невысокой точностью, что в свою очередь понижает точность определения средних ММ. Уточнить абсолютную калибровку можно, например, используя образцы известной характеристической вязкости [12].

Средние ММ исследованных образцов ЭС представлены в табл. 1. Как видно, различные партии ЭС несущественно отличаются по своим

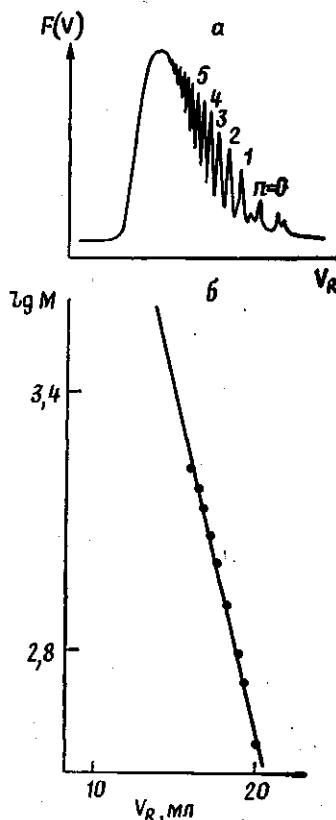


Рис. 1

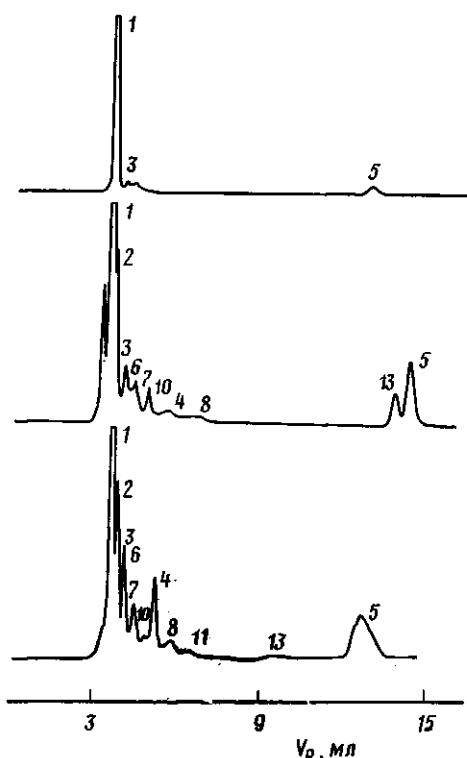


Рис. 3

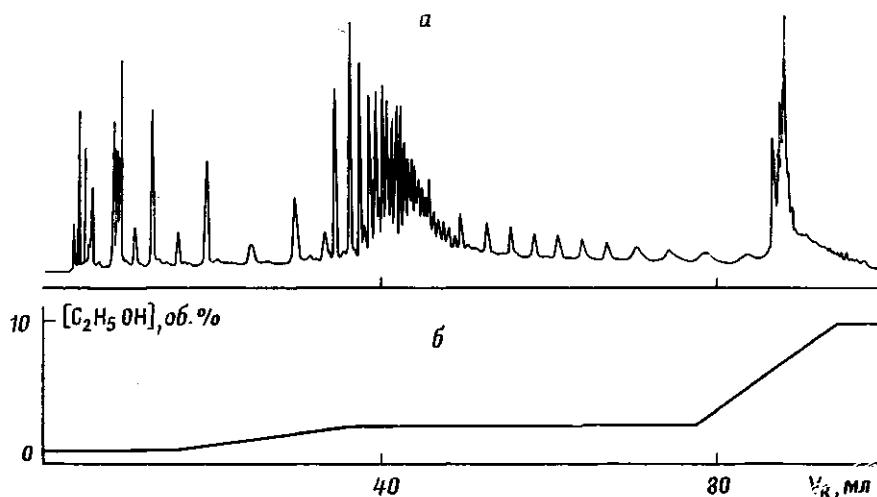


Рис. 2

Рис. 1. Эксклюзионная хроматограмма образца ЭС марки Э 05/м (а) и калибровочная зависимость, построенная по разрешенным олигомеромологам (б)

Рис. 2. Хроматограмма образца ЭС марки Э 05/м, полученная в адсорбционном режиме при градиентной подаче растворителя хлороформ – этанол (а) и программа подачи смеси растворителей (б). Колонки «Zorbax SIL Golden» 2×80 мм, $u=0,5$ мл/мин, УФ-детектор

Рис. 3. Хроматограммы некоторых образцов ЭС в критическом режиме разделения. Номера пиков на хроматограммах соответствуют типам функциональности в табл. 2. Колонки «Zorbax SIL Golden» 2×80 мм, $u=0,5$ мл/мин, УФ-детектор, 23°

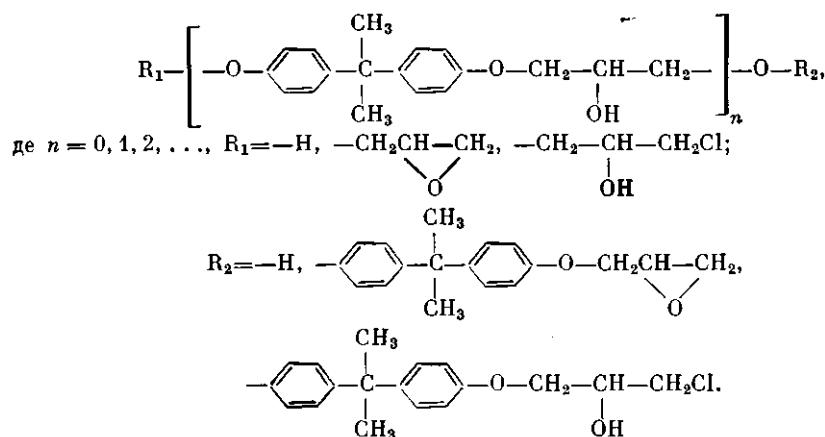
Таблица I

Средние ММ исследованных образцов ЭС, рассчитанные по калибровочной зависимости $\lg M = 6,81 - 0,22 V_R$

Образец	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Эпикот 1007	2638	6345	2,41
Э 05/м, партия 770	2260	5506	2,44
Э 05/м, партия 750	2382	5810	2,44
Э 05/м, партия 783	2297	5703	2,48

средним молекулярно-массовым характеристикам. Отметим, что полидисперсность образцов ЭС больше двух, т. е. величины, характерной для поликонденсационного процесса их получения.

Из представленной на рис. 1 хроматограммы видно, что в низкомолекулярной области наряду с пиками, соответствующими гомологам диэпоксидов, существуют дополнительные, фоновые пики. Авторам работ [7, 13] удалось синтезировать и идентифицировать без определения их количественного содержания соответствующие этим пикам низкомолекулярные вещества со степенью полимеризации $n < 4$. Оказалось, что структура основных макромолекул, соответствующая основным и фоновым пикам в низкомолекулярной области, различается, что и отражается на их размерах. Общая формула молекул, структуру которых удалось определить, может быть представлена в виде



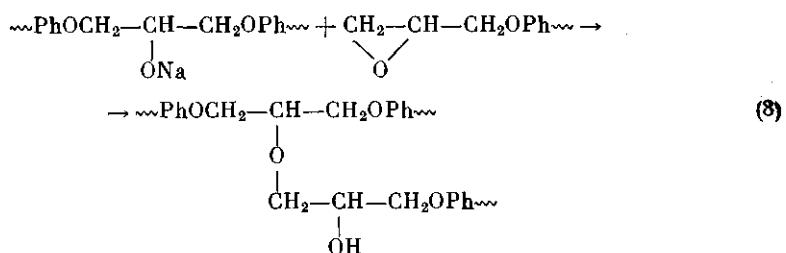
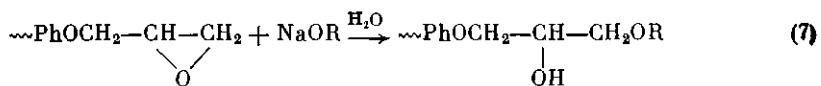
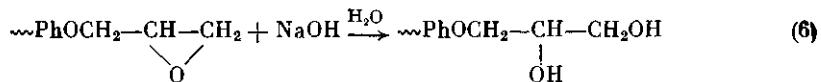
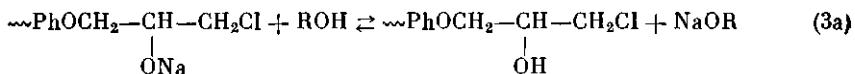
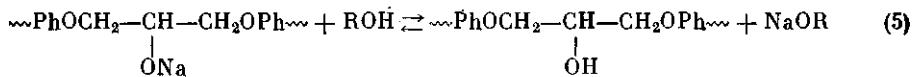
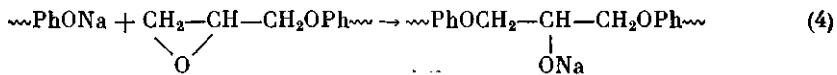
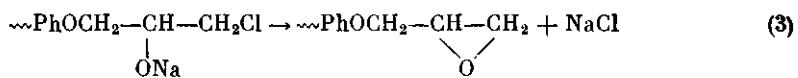
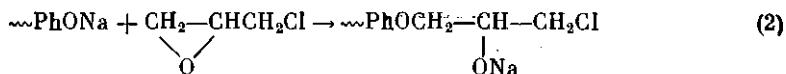
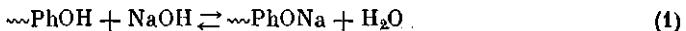
Наличие молекул с разными типами концевых функциональных групп является следствием побочных реакций, рассмотренных ниже. Тот факт, что в эксклюзионном режиме удается обнаружить дефектные по функциональности макромолекулы, очень важен. Однако эксклюзионный режим не позволяет количественно определить РТФ. Во-первых, исследованию доступны лишь самые низшие гомологии; во-вторых, многообразие побочных реакций приводит к большому набору дефектных молекул, не проявляющихся на эксклюзионных хроматограммах. И, наконец, полностью открытый остается вопрос о ММР внутри каждого типа функциональности.

Для решения проблемы РТФ эпоксидных смол были привлечены и другие хроматографические режимы. Так, методом анализа ЭС в адсорбционном режиме посвящен ряд работ [14–16], в которых авторам также удалось разделить и идентифицировать макромолекулы четырех разных типов функциональности. Однако диапазон ММ, для которых может быть проведено такое разделение, и в этом случае ограничен низкомолекулярной областью со степенью полимеризации менее 10. Это связано с тем, что в адсорбционном режиме, как и в эксклюзионном, на деление по типам функциональности накладывается деление по ММ. Получаемые в

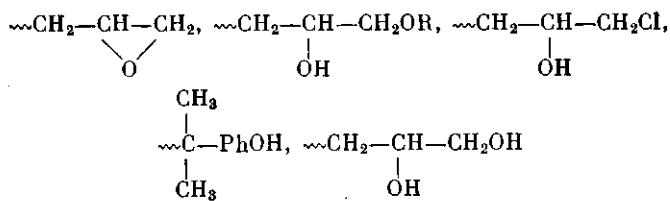
адсорбционном режиме хроматограммы чрезвычайно сложны (рис. 2) и их количественная интерпретация крайне затруднена.

Наиболее мощным методом анализа РТФ олигомеров, разработанным в последнее время, является хроматография макромолекул в критическом режиме [2]. Этот вариант хроматографии основан на том замечательном факте, что вблизи критической точки адсорбции макромолекул исчезает их деление по ММ. Следовательно, хроматограммы в критическом режиме содержат информацию только о типах функциональности макромолекул или об их каких-либо других структурных и топологических неоднородностях. Этот метод был применен нами для анализа РТФ эпоксидных смол.

Рассмотрим схему синтеза ЭС и соответствующие ей типы концевых групп. Стандартный процесс образования ЭС из бисфенола (А) и эпихлоргидрина (Б) в щелочной среде может быть представлен следующим рядом реакций [17]:



Реакции (1), (2), (3)–(5) – целевые и приводят к образованию при избытке Б диэпоксидов; реакции (3а), (6), (7) – побочные, изменяющие структуру концевых групп; реакция (8) приводит к образованию разветвленных макромолекул. Таким образом, совокупность целевых и побочных реакций приводит к образованию не менее пяти типов концевых групп



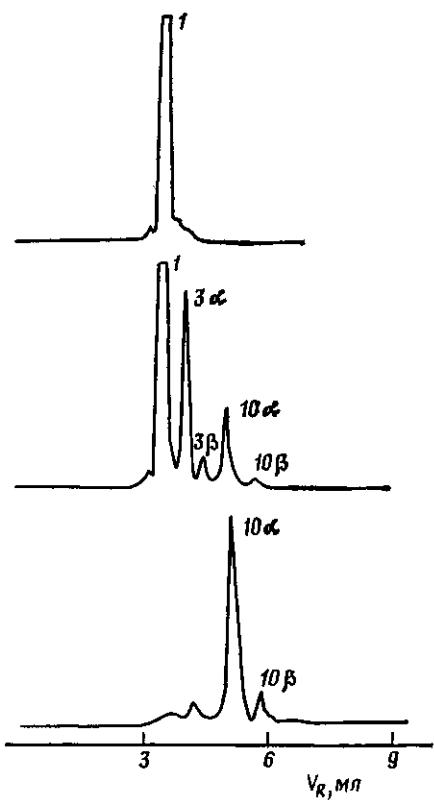


Рис. 4

Рис. 4. Хроматограммы продуктов взаимодействия фракции диэпоксидов с соляной кислотой по реакции (9) в критическом режиме разделения. Обозначения соответствуют табл. 2, α и β – разные формы хлоргидриновых концов

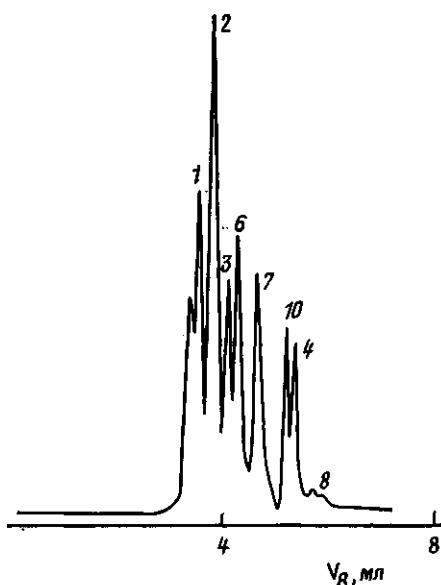


Рис. 5

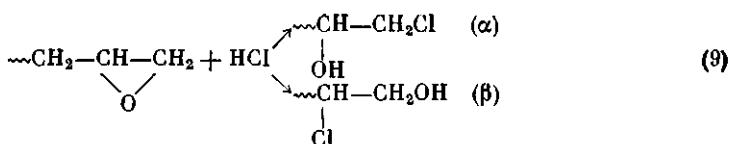
Рис. 5. Хроматограмма смеси синтезированных моделей разных типов функциональности, полученная в критическом режиме. Номера пиков соответствуют типам структуры макромолекул в табл. 2

Такое многообразие концевых групп порождает 15 типов функциональности для линейных ЭС и огромное количество для разветвленных (например, для простейшей разветвленной макромолекулы с тремя концевыми группами число типов функциональности равно 35). Ввиду чрезвычайной сложности проблемы РТФ для разветвленных ЭС в настоящей работе мы ограничимся только линейными макромолекулами.

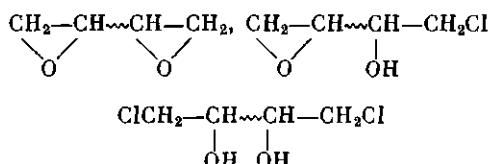
Критические условия для ЭС определяли по исчезновению деления диэпоксидов по размерам (ММ) при изменении состава бинарного растворителя. На рис. 3 представлены типичные РТФ-хроматограммы ряда ЭС, полученные в критических условиях.

Как видно, даже в критическом режиме интерпретация РТФ-хроматограмм в силу многообразия возможных типов функциональности ЭС непроста. В отличие от телехеликов, для которых возможны, как правило, три типа функциональности (бесфункциональные, моно- и бифункциональные) и интерпретация РТФ-хроматограмм очевидна, для ЭС вопрос расшифровки хроматограмм в критическом режиме становится основным. Одним из возможных путей является химическая модификация концевых групп. Для ЭС такая процедура легко осуществима, поскольку процесс модификации можно организовать таким образом, чтобы разные концевые группы переходили друг в друга.

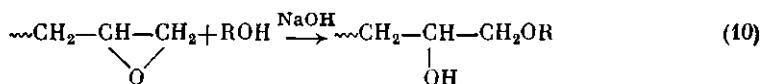
Для идентификации разных типов функциональности использовали четыре реакции модификации, рассмотренные ниже.



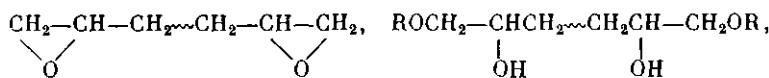
Реакцию (9) проводили в смеси растворителей, состав которой соответствовал критическим условиям. Следует отметить, что в реакции (9) могут образовываться не только α - , но и β -хлоргидриновые группы, отсутствующие в исходных ЭС (что естественно в условиях их щелочного синтеза). Доля β -хлоргидриновых групп в реакции (9), однако, невелика ($\alpha : \beta = 40 : 1$). Изменение хроматограммы выделенной фракции диэпоксидов при ее модификации по реакции (9) приведено на рис. 4. Такая модификация позволяет идентифицировать следующие типы функциональности ЭС:



Алкоголиз эпоксидных концевых групп по реакции

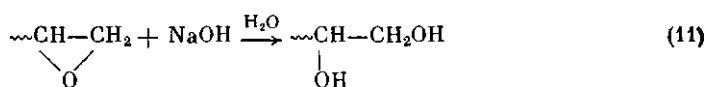


проводили в условиях сильного разбавления в смеси ацетон — *n*-бутанол (1:1,2 об. доли) при избытке щелочи NaOH и комнатной температуре. Правильным было бы проводить эту реакцию для выделенной фракции диэпоксидов исходного образца. Однако для простоты мы проводили реакции (10)–(12) на низкомолекулярной ЭС типа ЭД-24, принимая во внимание тот факт, что в критической области объемы удерживания пренебрежимо слабо зависят от ММ. Реакция (10) позволяет идентифицировать молекулы ЭС следующего строения:

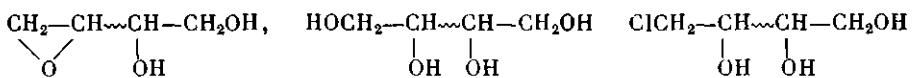


а совместно с реакцией (9) и структурой $\text{ROCH}_2-\text{CHCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

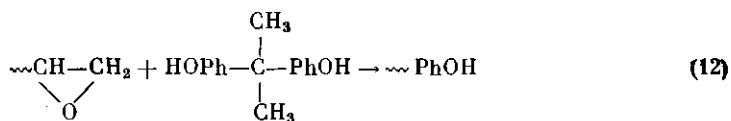
Гидролиз ЭС типа ЭД-24 проводили по схеме



в смеси ацетон : вода = 1 : 1 (об. доли) при избытке щелочи и температуре 24°. Эта реакция совместно с реакцией (9) позволяет определить масштаб объемов удерживания следующих типов функциональности:



Синтез моделей с фенольными концевыми группами по реакции



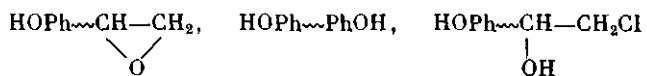
осуществляли в смеси ацетон : вода = 2 : 1 (об. доли) и мольных соотношениях ЭД-24 : бисфенол : NaOH = 1,2 : 2 : 2.

Таблица 2

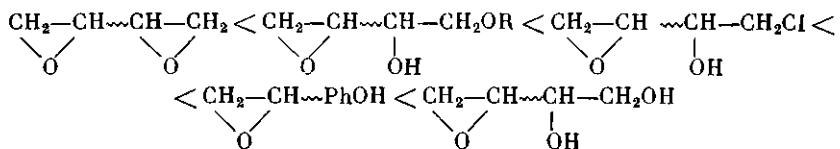
Объемы удерживания V_R и обозначения типов функциональности линейных ЭС в критическом режиме разделения

Тип функциональности	Тип структур макромолекулы	V_R , мл	Тип функциональности	Тип структур макромолекулы	V_R , мл
	1	3,48		9	15,0
	2	3,76		10	5,10
	3	4,02		11	6,25
	4	5,20		12	23,0
	5	13,4		13	12,8
	6	4,20		14	∞
	7	4,58		15	∞
	8	5,75			

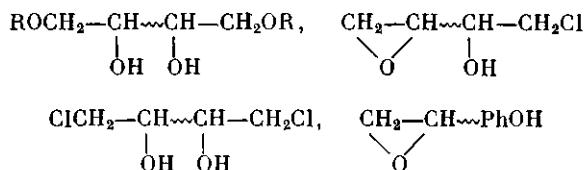
Реакция (12) совместно с реакцией (9) позволяет идентифицировать следующие типы структур ЭС:



Использование основных реакций модификации (9)–(12) позволяет установить объемы удерживания практически всего спектра типов функциональности линейных ЭС и расшифровать хроматограммы на рис. 5 (табл. 2). На основании проведенных исследований можно установить следующий порядок выхода функциональных молекул ЭС:



Для выбранной хроматографической системы объемы удерживания олигомерных молекул типа



оказываются весьма близкими, что создает дополнительные трудности для их разделения. Модификация по реакции (9) концевых групп пло-

Таблица 3

**Количественный состав некоторых образцов ЭС, определенный
в критическом режиме разделения**

Образец	Распределение по типам функциональности (вес.%) для										
	1	2	3, 6	7	4, 10	8	11	13	5	9	нене- специ- фический остаток
ЭД-24	93,08	—	1,89	1,82	—	—	—	—	2,88	—	0,33
Э-40	74,85	5,22	3,10	2,47	1,45	0,06	Следы	2,25	5,42	Следы	5,18
Э 05/м, пар- тия 750	40,16	8,88	12,25	7,46	4,61	1,42	0,99	3,80	18,94	1,06	0,43
Э 05/м, пар- тия 458	37,10	12,46	5,30	2,72	5,88	2,14	1,34	6,99	16,05	0,30	9,72

Примечание. Тип структур макромолекул соответствует табл. 2.

хо разрешенных фракций, содержащих такие типы макромолекул, и в этом случае позволяет в принципе решить проблему их разделения.

Используя разработанный хроматографический метод, мы проанализировали РТФ некоторых марок ЭС (табл. 3); из анализа можно сделать количественные выводы об их составе.

Отметим некоторые технические вопросы, позволяющие улучшить разделение по типам функциональности в режиме критической хроматографии. Например, было бы желательно улучшить на хроматограммах рис. 3 разделение слабо удерживаемых типов макромолекул ЭС, с одной стороны, а с другой — уменьшить масштаб объемов удерживания макромолекул с гидролизованными концевыми группами (типа ...CH—CH₂OH).

ОН

Наиболее эффективно это может быть сделано с помощью изменения размеров пор неподвижной фазы. Выбрав фазу с меньшим размером пор, например Lichrosorb Si-60, можно попытаться раздвинуть пики, соответствующие разным структурам ЭС на начальном участке РТФ-хроматограммы. В то же время на фазе с большим размером пор, например Lichrosphere Si-300, масштаб объемов удерживания должен сильно уменьшиться и стать близким к оптимальному для сильно удерживающихся типов структур ЭС.

Таким образом, результатом настоящего исследования явилось создание метода полного анализа распределения по типам функциональности ЭС, основанного на методе хроматографии макромолекул в критической области. Следует отметить уникальность критического режима для анализа РТФ эпоксидных смол. Как показывают наши исследования, небольшие отклонения от критического режима в любую (адсорбционную или эксклюзионную) сторону приводят как к перекрыванию пиков слабоудерживающихся структур ЭС, так и к экспоненциальному размыванию пиков сильноудерживающихся структур, что делает невозможным количественный РТФ-анализ.

Разработанный метод позволяет полностью изучить кинетику процессов полимеризации ЭС в соответствии с общей схемой, включая определение констант скоростей элементарных стадий, их зависимость от размеров макромолекул и т. п.

Наконец, полный количественный анализ РТФ позволяет вплотную подойти к вопросу о связи свойств ЭС со свойствами изделий на их основе, в частности совместного влияния ММР и РТФ на физико-механические свойства трехмерных полимеров.

Из хроматограмм эпоксидных смол можно определить энергию взаимодействия концевых групп разных типов с поверхностью силикагеля и смоделировать процесс хроматографического разделения в любом режиме. Такое моделирование, по-видимому, может стать необходимым при анализе разветвленных эпоксидных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985.
2. Entelis S. G., Evreinov V. V., Gorshkov A. V. // Advances Polymer Sci. 1986. V. 76. P. 129.
3. Heitz W. // Angew. Chemie. 1970. B. 82. № 17. S. 675.
4. Eggers E. A., Humphrey J. S. // J. Chromatogr. 1971. V. 55. № 1. P. 33.
5. Zahir S. A., Greussing A. // Angew. Makromolek. Chemie. 1972. B. 24. S. 121.
6. Braum D., Lee D. W. // Angew. Makromolek. Chemie. 1975. B. 48. S. 161.
7. Batzer H., Zahir S. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 7. P. 1843.
8. Ravindranath K., Gandhi K. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 24. № 4. P. 1115.
9. Маркевич М. А., Новиков Д. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 626.
10. Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2082.
11. Маркевич М. А., Кузаев А. И., Салоненко Л. С., Владимириов Л. В., Пекарский В. А., Брусловский М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 615.
12. Таганов Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2385.
13. Batzer H., Zahir S. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. P. 585.
14. Dark W. A., Conrad E. C., Crossman L. W. // J. Chromatogr. 1974. V. 91. P. 247.
15. Гроцдов А. Г., Маслов В. А., Кутепов Д. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 212.
16. Маслов В. А., Гроцдов А. Г., Кутепов Д. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1779.
17. Маркевич М. А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985.

Институт химической физики
АН СССР
Институт физики твердого тела
АН СССР

Поступила в редакцию
26.02.88

A. V. Gorshkov, S. S. Verenich, M. A. Markevich, V. I. Pektinov,
V. V. Yevreinov, S. G. Entelis

COMPLETE ANALYSIS OF FUNCTIONALITY TYPES DISTRIBUTION OF LINEAR EPOXYDIANE RESINS BY CHROMATOGRAPHY OF MACROMOLECULES IN THE CRITICAL REGION

Summary

Structural heterogeneity of epoxide resins on the basis of *bis*-phenol and epichlorohydrin has been studied by chromatography of macromolecules in the critical regime of separation. As a result of side reactions besides the main product – diepoxyde – 14 types of functionally defective macromolecules are formed. The fraction of such defective macromolecules can be rather essential. For the interpretation of chromatograms of epoxide resins in the critical regime the chemical modification of end groups and model synthesis were performed. The chromatographic system and conditions of separation were found providing the fine and complete analysis in the isocratic regime both of the main and many side products of synthesis of epoxydiane resins.