

已固化环氧树脂中酸酐固化剂的分析鉴定*

II. 水解与纸层析法

刘兰珍 张德和

(中国科学院化学研究所)

酸酐固化的双酚A环氧树脂可以用热裂解结合红外光谱来鉴定其中的酸酐^[1,2]。但是用顺丁烯二酸酐(MA),桥次甲基四氢邻苯二甲酸酐(NA)和甲基桥次甲基四氢邻苯二甲酸酐(MNA)固化的环氧树脂在450℃裂解时,它们的裂解物相同,因而不易鉴别。四氢邻苯二甲酸酐(THPA),六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)和均苯四酸酐(PrA)的熔点都很高,在与环氧树脂配合时必须将它们加热到较高温度才能互熔和混合均匀。加热温度稍控制不好就会使树脂立刻固化而不能使用。如将这些酸酐与另一种酸酐按一定的比例配合就能成为一种低共熔点的物质,它们的熔点可以降低到室温,因而在环氧树脂使用方面,常采用混合酸酐。用热裂解结合红外光谱来鉴定这种混合酸酐,只能确定其中的一个主要酸酐。为此,本工作试用水解的方法将酸酐(它们在固化树脂中已成为二元酯的结构)自固化树脂的分子链中断开,再用纸层析对得到的酸进行鉴定分析。

实 验 部 分

一、样品的制备

实验所用的环氧树脂和酸酐以及树脂的配制和固化条件基本上都与前一工作所用的相同^[2]。混合酸酐固化的环氧树脂是按表1的配比和固化条件制成。

表1 混合酸酐固化的环氧树脂的配比和固化条件

样 品 编 号	酸 酐 的 用 量						
	PA	MA	THPA	HHPA	PrA	NA	MNA
1	7			38			
2			7.5	42.5			
3		18		42			
4		19			21		
5			12.5				37.5
6		25					75
7			12.5			37.5	
8		25				75	

固化条件: 以100份双酚A环氧树脂和上列的酸酐份量调和后在100℃加热8小时, 然后在120℃和150℃相继加热1到2小时。

* 1978年4月8日收到。

二、固化环氧树脂的水解

称取 100—500 毫克的样品屑于 50 毫升的圆底磨口烧瓶中，瓶上装有冷凝管和无水 CaCl_2 干燥管。样品中加入 2.5 毫升 1N 的氢氧化钠无水乙醇溶液和 20 毫升的苯-无水乙醇 (3:1) 混合溶剂。加热回流 6—8 小时，大部分样品很快溶解，但随着水解的进行，二元酸的钠盐不断地从乙醇混合溶剂中沉淀出来。待水解液冷却后滤出沉淀物。沉淀物中可能有少量未完全水解的环氧树脂，因而将沉淀物再溶于少量蒸馏水中，过滤除去不溶物。水溶液用 6N 的盐酸酸化，加无水乙醚反复萃取数次，除去 NaCl 。在红外灯下除去乙醚后得到很纯的二元酸，然后用红外光谱与纸层析进行鉴定。

滤液在浓缩除去苯和乙醇后用蒸馏水洗涤数次，得到黄色粘稠液，经红外光谱证明是环氧树脂本体。

三 纸层析法

纸层析采用上行法。在测定各种二元酸的 R_f 值时，温度的影响比较明显，因而需在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温箱中进行层析。层析用的滤纸是杭州滤纸厂所产。

层析实验选用了下面二种混合溶剂体系作为展开剂，并进行了对比。

1. 异丙醇-氨水(比重 0.88)-水 = 60:26:14

2. 异丙醇-氨水(比重 0.914) = 60:40

异丙醇(三级)先用 CaCl_2 干燥去水，然后分馏取沸点为 $96-98^\circ\text{C}$ 的馏分。氨水(比重 0.914)先用 NaOH 和 KMnO_4 处理，然后加热释放出氨，并吸收于蒸馏水内直到比重达到 0.88。

测定 R_f 值时所用的标准二元酸是由相应的酸酐加 NaOH 水溶液变成钠盐，再用 HCl 酸化成二元酸。经过滤与用少量蒸馏水洗涤多次以除去 NaCl 。

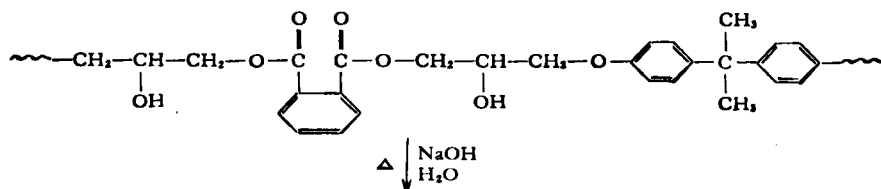
二元酸在滤纸上展开后用下面两种显色剂显色。

1. 甲基红-硼酸缓冲液：以 1.236 克硼酸与 1.491 克氯化钾置于 100 毫升的容量瓶中，加少量水使溶解，再加入 10 毫升 1N 的 NaOH 水溶液，用水稀释到 100 毫升。称取 0.03 克甲基红溶于以上的缓冲液中。这种显色剂在展开后的纸层析上呈现出淡黄色背景，而在有酸存在的地方显出鲜艳的玫瑰红色。

2. 高锰酸钾的碱性液：以等体积的 4% Na_2CO_3 水溶液和 2% KMnO_4 水溶液配成。这个显色剂不能保存，宜现用现配。不饱和的二元酸能还原高锰酸钾，在褐色的背景上立即出现黄点。饱和的二元酸通常在 10 分钟后在褐色背景上显出玫瑰红点子。

结果与讨论

环氧树脂结构中的羟基与环氧基在固化过程中与酸酐反应生成酯键。在用碱溶液进行水解时，酯键断裂，成为二元酸的钠盐而分离出来，如反应式所示。



酸与四氢邻苯二甲酸，顺丁烯二酸与丁二酸这两对酸的 R_f 值很接近，单用甲基红-硼酸液显色很难鉴别。但用 KMnO_4 液显色时，含有双键的顺丁烯二酸和四氢邻苯二甲酸立刻呈现出褐色斑点，其它的二元酸通常在 10 分钟后才显出玫瑰色斑点。顺丁烯二酸酐固化的环氧树脂的水解液都含有不同比例的顺丁烯二酸和反丁烯二酸，因而在滤纸上展开后出现二个斑点。

表 2 固化条件对顺-反异构化的影响

样 品	固 化 条 件	红 外 光 谱 结 果
$(E/MA)_1$	60℃ 固 化 48 小 时 80℃ 固 化 24 小 时	水解物以顺丁烯二酸为主(图 3a)
$(E/MA)_2$	60℃ 固 化 24 小 时 160℃ 固 化 2 小 时	水解物以反丁烯二酸为主(图 3b)
$(E/MA)_3$	60℃ 固 化 2 小 时 150—180℃ 固 化 4 小 时	水解物几乎全部是反丁烯二酸(图 3c)

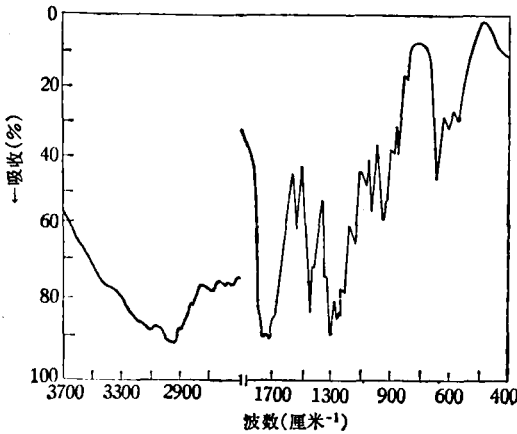


图 3a $(E/MA)_1$ 水解后分离得到的二元酸

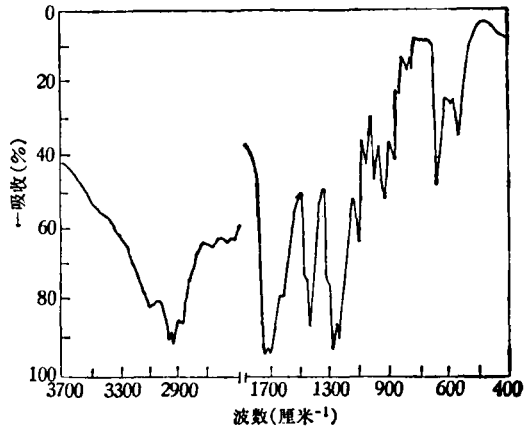


图 3b $(E/MA)_2$ 水解后分离得到的二元酸

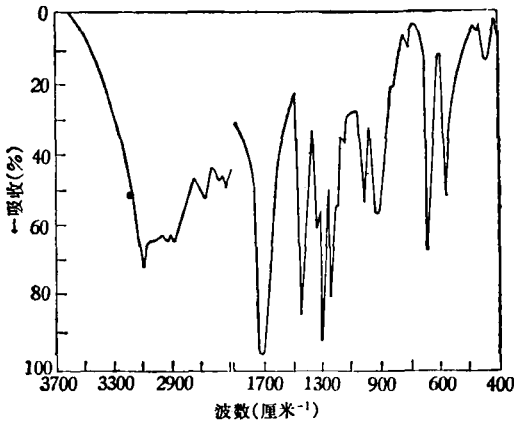


图 3c $(E/MA)_3$ 水解后分离得到的二元酸

表 3 各种二元酸在异丙醇-氨水-水体系中的 R_f 值

二 元 酸	R_f 值	
	异丙醇-氨水 (0.88)-水 (60 : 26 : 14)	异丙醇-氨水 (0.914) (60 : 40)
邻苯二甲酸	0.21	0.24
四氢邻苯二甲酸	0.23	0.25
六氢邻苯二甲酸	0.29	0.30
顺丁烯二酸	0.18	0.15
丁二酸	0.19	0.17
桥次甲基四氢邻苯二甲酸	0.59	0.58
甲基桥次甲基四氢邻苯二甲酸	0.44	0.44
均苯四甲基酸	0.00	0.00

展开剂中氨水的浓度对有机酸的 R_f 值有一定的影响。氨水的浓度大, 酸的 R_f 值就小。以等体积的但比重稍有不同的氨水配成的展开剂对几种二元酸的 R_f 值的影响可从表 4 中看出。因此在鉴定未知酸时最好用已知二元酸作为对照在同一展开剂中展开。

表 4 展开剂中氨水浓度对几种二元酸 R_f 值的影响

二 元 酸	R_f 值	
	异丙醇-氨水 (0.914) 60 : 40	异丙醇-氨水 (0.891) 60 : 40 (0.891)
邻苯二甲酸	0.24	0.20
六氢邻苯二甲酸	0.31	0.27
桥次甲基四氢邻苯二甲酸	0.58	0.55
顺丁烯二酸	0.15	0.14

各种二元酸的检出量不完全一样, 一般的最小检出量为 10γ 左右, 但桥次甲基四氢邻苯二甲酸的最小检出量需 20γ 以上。

摘 要

七种酸酐或它们的低共熔混合物与双酚 A 环氧树脂加热固化成交联聚合物后, 可用氢氧化钠的苯-乙醇混合溶液来水解。不溶于有机溶液中的沉淀物(二元酸的钠盐)经酸化与乙醚萃取可得到相应的二元酸。单一的二元酸可用红外光谱法鉴定, 而混合二元酸则必须在异丙醇-氨水展开剂中用纸层析来鉴别。用顺丁烯二酸酐固化的环氧树脂经水解与分离后得到的主要是反丁烯二酸和少量顺丁烯二酸。前者的含量随固化温度的提高而增多, 因而确证这一顺-反异构化反应是在固化过程中受热, 而不是在水解, 酸化时受化学试剂的作用产生的。

参 考 文 献

- [1] T. Sugita and T. Ito, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **38**, 1620 (1965).
- [2] 张德和, 分析化学, **2**, 15 (1974).
- [3] D. O. Hummel, "Atlas der Kunststoff -Analyse", Bd. I. Teil 12, Carl Hanser Verlag, München, und Verlag Chemie, Gmbh, Weinheim/Bergstr 1968.

- [4] 张德和, 高分子通讯, 6, 95 (1964). *Scientia Sinica*, 12, 1398 (1963).
[5] A. R. H. Tawn and G. J. May, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, 40, 528 (1957).
[6] J. Arendt and H. J. Schenek, *Kunststoffe*, 48, 111 (1958).

ANALYSIS AND IDENTIFICATION OF ANHYDRIDE-CURING AGENTS IN CURED EPOXY RESIN II. HYDROLYTIC AND PAPER CHROMATOGRAPHIC METHOD

Liu Lan-chen and Chang Te-he
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The cross-linked polymers formed by heat-curing of seven anhydrides and their eutectic mixtures with bisphenol A epoxy resin can be hydrolyzed in benzene-alcoholic sodium hydroxide solution. On acidifying and extracting the precipitates (sodium salt of dibasic acids) which are insoluble in organic solution, their corresponding dibasic acids can be obtained. Single dibasic acid can be identified by infrared spectroscopy while mixed dibasic acids have to be differentiated by paper chromatography in isopropanol-ammonia system. The epoxy resin cured with maleic anhydride yields fumaric acid and small amount of maleic acid upon hydrolysis and separation. The content of fumaric acid increases with elevation of curing temperature and thus proves that the occurrence of this *cis-trans* isomerization should rather be attributed to the influence of heat during the course of cure than to the action of chemicals upon hydrolysis and acidification.