

CHROM. 14,577

ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG VON BISPHENOL A-EPOXID-HARZEN DURCH HOCHLEISTUNGS-FLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE. I.***

GÜNTER EPPERT*, GERT LIEBSCHER und CLAUS STIEF

VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", 4220 Leuna (D.D.R.)

(Eingegangen am 25. November 1981)

SUMMARY

Analytical characterization of bisphenol A-type epoxy resins by means of high-performance liquid chromatography. I.

Low-molecular-weight bisphenol A-type epoxy resins can be analyzed by means of reversed-phase gradient elution with water-acetonitrile mixtures. Higher-molecular-weight and to some extent also medium-molecular-weight resins are only incompletely eluted with this system. Silica gel gradient elution with methylene chloride-acetonitrile or methylene chloride-methanol has proved to be generally practicable. In addition to the distribution of the oligomeric bis-glycidyl ethers especially by-products with glycolic, phenolic and chlorohydrinic containing terminal groups can be quantitatively determined by high-performance liquid chromatography. Oligomeric mono-glycidyl ethers with glycolic terminal groups were found in all analyzed epoxy resins and can be separated from the other components as a group of compounds. The chromatograms of low- to medium-molecular-weight resins obtained by high-performance liquid chromatography permit to calculate the epoxide equivalent directly.

EINFÜHRUNG

Die umfassende, für die Technologie und Verarbeitung notwendige Charakterisierung der komplex zusammengesetzten Bisphenol A-Epoxidharze (EPR) stellt hohe Anforderungen an die Analytik. Eine Reihe unterschiedlicher Untersuchungsmethoden muss herangezogen werden. Als leistungsfähig haben sich in letzter Zeit die Ausschlusschromatographie (GPC) und die Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) erwiesen. Besonders letztere Methode liefert eine grössere Zahl von Informationen, die durch andere Methoden nur zum Teil und mit wesentlich höherem Aufwand zu erhalten sind.

* II. Mitt.: *J. Chromatogr.*, 238 (1982) 399.

*** Im Rahmen eines Plenarvortrages auf dem 6. Internationalen Symposium "Advances and Application of Chromatography in Industry", 16.-19. Sept., 1980, Bratislava, auszugsweise vorgetragen.

Die GPC von EPR wurde mehrfach beschrieben¹⁻⁵. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran (THF); aber auch Dimethylformamid kam zur Anwendung¹.

In jüngster Zeit wird zur Harzcharakterisierung die HPLC eingesetzt⁶⁻¹¹. Hier erwies sich die Umkehrphasen-Gradientenelution (RP-GE) mit Wasser-Acetonitril (W-AN)^{9,10} als vorteilhaft. AN besitzt gegenüber THF u.a. Vorzüge hinsichtlich Selektivität und Reinigungsaufwand⁹. Zur Identifizierung oligomerer Nebenprodukte konnten die IR-, MS- und NMR-Spektroskopie herangezogen werden¹⁰. Hanuš *et al.*¹¹ zeigten kürzlich, dass die Trennung niedermolekularer EPR isokratisch mit *n*-Hexan-Chloroform-Isopropanol auch an unmodifiziertem Silicagel möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde das chromatographische Verhalten einer grösseren Zahl unterschiedlicher EPR mit den Systemen LiChrosorb RP-8/W-AN (System I) und Silicagel (sphärisch)/Methylenchlorid (MC)-AN (System II, vgl. Tabelle I) eingehend untersucht. Hierbei zeigte sich, dass mit W-AN quantitativ nur nieder- und z.T. mittelmolekulare EPR* untersucht werden können. Bei höhermolekularen Harzen ist die Elution nicht vollständig. Demzufolge sinkt die Trennwirkbarkeit der Säulen bei Serienanalysen allmählich ab, wobei der Säulenvordruck ansteigt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Es standen ein Flüssigchromatograph des Typs 1084A (Hewlett-Packard, U.S.A.) mit Festwellenlängendetektor, 254 nm, und ein Detektor variabler Wellenlänge des Typs 1030B (Hewlett-Packard) zur Verfügung. Die Trennsäulen (250 × 4.6 mm) wurden im Falle des Systems I mit LiChrosorb RP-8, 10 µm (Merck, B.R.D.)

TABELLE I

BEDINGUNGEN ZUR HOCHLEISTUNGS-FLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE VON EPOXID-HARZEN

Die Lösungsmitteltemperaturen für A und B beziehen sich auf den Entgasungsvorgang am Gerät 1084 A, sind jedoch auch für eine störungsfreie Flussregelung erforderlich.

	System I	System II
Trennsäule	LiChrosorb RP-8	Sphärisches Silicagel
Korngrösse	10 µm	5.6 µm
Probenlösung	20 mg EPR/5 ml MCS	200 mg EPR/5 ml MC
Lösungsmittel A	W	MC (0.15% W)
Lösungsmittel B	AN	MC-AN (7:3; 0.6% W)
Gradient	50-50% B/20 min; 60-90% B/30 min; 90% B/5 min	5-95% B/75 min
Dosierolumen	10 µl (40 µg EPR)	10 µl (400 µg EPR)
Fluss	2 ml/min	2 ml/min
Lösungsmitteltemp. A	353°K	303°K
Lösungsmitteltemp. B	333°K	303°K
Säulenraumtemp.	313°K	303°K
Signal	UV, 254 nm	UV, 254 nm
Signalabschwächung	2 ⁴	2 ⁴

* \bar{M}_n -Werte für niedermolekulare EPR: ca. 170-220, und für mittelmolekulare EPR: ca. 300-500. (Einteilung nach Lit. 12).

und im Falle des Systems II mit sphärischem Silicagel eigener Herstellung¹³ ($5.6 \mu\text{m}$, $A_3 = 440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p^* = 1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $\bar{D} = 9.2 \text{ nm}^*$, mittels Schwebesuspensionstechnik^{14,15} gefüllt.

Reagenzien

AN, rein (VEB Laborchemie Apolda, D.D.R.), MC, rein (VEB CK Bitterfeld, D.D.R.) und Methanol, rein (VEB Leuna-Werke, D.D.R.) wurden vor der Chromato-

TABELLE II
STRUKTUREN VON BISPHENOL A-EPOXIDHARZEN

Struktur	Kurzzeichen
	$n_x \text{EPEP}$ E_x
	$n_x \text{EPGI}$ G_x
	$n_x \text{EPCI}$ C_x
	$n_x \text{EPOH}$ O_x
	$n_x \text{CICI}$ 2
	$n_x \text{CIOH}$ 1

* Die in Lit. 13 und in Lit. 15 angegebenen Werte für V_p^* und \bar{D} sind mit dem Faktor 0.554 zu multiplizieren.

graphie über eine 40 cm Füllkörperkolonne destilliert*. Frisch destilliertes Wasser wurde nach dem Passieren einer G4-Fritte eingesetzt. Die Vorbehandlung von THF, p.a. (VEB Laborchemie Apolda) erfolgte mit KOH, Perkolat über Silicagel und fraktionierte Destillation. Von Methylcellösolve (MCS), rein (Riedel de Haen, B.R.D.) kam eine mittlere Destillatfraktion zum Einsatz.

Epoxidharze

Zur Untersuchung gelangten EPR-Versuchsprodukte des VEB Leuna-Werke sowie Harzmuster verschiedener Firmen unterschiedlichen Typs (siehe Tabelle V).

Flüssigchromatographie

Tabelle I enthält die wichtigsten Bedingungen für die Chromatographie mit den Systemen I und II.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Allgemeine Anforderungen für die Trennung

Aussagekräftige Harztrennungen müssen folgenden Forderungen genügen:

- (a) hohe Auflösung am Chromatogrammanfang;
- (b) Auftrennung der Bisglycidylether (n_x EPEP) bis zu hohen Kondensationsgraden;
- (c) individuelle Trennung der Monoglycidylether mit glykolischen Endgruppen (n_x EPG1); sowie
- (d) weitgehende Auftrennung der Monoglycidylether mit phenolischen (n_x EPOH) und chlorhydrinischen (n_x EPC1) Endgruppen, und
- (e) Abtrennung von epoxygruppenfreien Nebenprodukten (n_x OHCl, n_x ClCl) sowie Bisphenol A.

Die in Klammern symbolisierten Strukturen sind in Tabelle II zusammengestellt.

Erfahrungen mit dem System I

Ein typisches Chromatogramm eines mittelmolekularen EPR durch RP-GE mit W-AN zeigt Fig. 1. Die Identifizierung der Hauptkomponenten erfolgte massenspektrometrisch an präparativ isolierten HPLC- und GPC-Fractionen.

Während sich alle niedermolekularen Epoxidharze mit dem System I ausgezeichnet untersuchen lassen, fiel bei der serienmässigen Untersuchung mittel- und höhermolekularer EPR die bereits erwähnte nachlassende Trennwirksamkeit auf. Eine quantitative Chromatogrammauswertung von ca. 70 EPR-Proben ergab den in Fig. 2 dargestellten Zusammenhang Gesamtpeakflächen und titrimetrisch bestimmter Epoxyäquivalentmasse (\bar{E}_{nt})^{19,20} mit den Parametern $b = 0.0852$ und $a = 130.8$ für die Ausgleichsgerade²¹ $y = a + bx$. Man erkennt eine Abnahme der Gesamtpeakflächen mit steigenden \bar{E}_{nt} -Werten, wobei konform damit zu niedrige Epoxyäquivalentmassen aus den Chromatogrammen (\bar{E}_{nc}) errechnet wurden.

* Reinigungen des AN mit Silicagel-Phosphopentoxid-Calciumhydrid¹⁶, mit Aluminiumchlorid-Lithiumcarbonat-Calciumhydrid¹⁷ oder mit Aluminiumoxid-Natriumoctylat¹⁸ waren wenig erfolgreich.

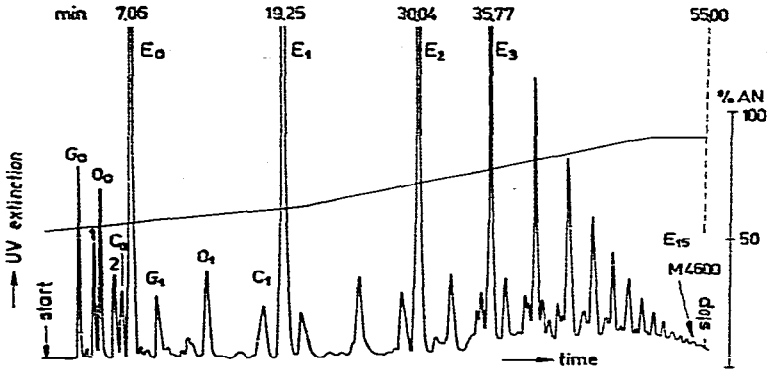


Fig. 1. Chromatogramm eines mittelmolekularen Bisphenol A-Epoxidharzes (M 330–2374, $\bar{E}_{nt} = 486$, vgl. Tabelle V). Bedingungen (System I) vgl. Tabelle I; LiChrosorb RP-8 ($10 \mu\text{m}$); Trennsäule $250 \times 4.6 \text{ mm}$; W-AN (Gradient); Fluss 2 ml/min ; $40 \mu\text{g EPR}/10 \mu\text{l MCS}$; UV Detektion, 254 nm ; Abkürzungen siehe Tabelle II.

Wir überzeugten uns zunächst, dass dieses Verhalten weder durch systematischen Anstieg der Flussgeschwindigkeit während des Programms²² noch durch die automatische Peakflächenauswertung verursacht wurde. Auch der Elutionsmittelgradient selbst kam für das Verhalten nicht in Frage. Ferner konnten Fraktionierungseffekte für die Oligomeren n_x EPEP durch Erhöhen der Probenmenge und des Wasseranteils im Elutionsmittel ausgeschlossen werden.

Zur Ermittlung der Flächenprozentage ist die individuelle Extinktion E_n der Oligomeren zu berücksichtigen. Wenn man annimmt, dass die aromatischen Ringe voneinander unabhängige Extinktionsbeiträge liefern, lassen sich relative Extinktionswerte errechnen. Auf diese Weise erhält man die Korrekturfaktoren f_n , mit denen die

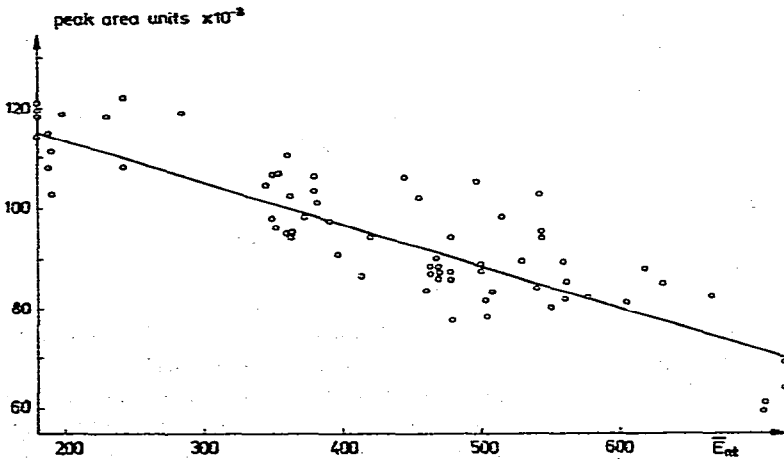


Fig. 2. Funktioneller Zusammenhang zwischen elektronisch integrierten Peakflächensummen (System I, Tabelle I) und titrimetrisch bestimmten Epoxyäquivalentmassen (\bar{E}_{nt} , Lit. 19, 20) für Bisphenol A-Epoxidharze

TABELLE III

VERGLEICH EXPERIMENTELL BESTIMMTER (exp.) UND NACH GLEICHUNG 1 BERECHNETER (ber.) EXTINKTIONEN

Verbindung	M	ε (278 nm) ⁴ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	E (exp.)	E (exp.) relativ	E (ber.)
n_0 EPEP	340.0	3680	10.82	1.000	1.000
n_1 EPEP	624.6	7080	11.33	1.047	1.088
n_2 EPEP	908.9	10740	11.81	1.091	1.122
n_3 EPEP	1193.2	14190	11.89	1.098	1.139
n_4 EPEP	1477.6	17977	12.16	1.123	1.150
n_5 EPEP	1761.9	20346	11.54	1.066	1.158
n_6 EPEP	2046.2	24210	11.83	1.093	1.163

Peakflächen multipliziert werden müssen, damit gleiche Flächen gleichen Gewichtsmengen entsprechen:

$$E_n = E_0 \cdot \frac{M_0}{M_n} (n + 1) \quad (1a)$$

$$f_n = \frac{E_0}{E_n} = \frac{M_n}{M_0} \frac{1}{(n + 1)} \quad (1b)$$

n ist der Oligomerisationsgrad der Homologen, E_n bzw. E_0 sind die auf ein Gramm bezogenen Extinktionen für den Oligomerisationsgrad n bzw. $n = 0$, M_n und M_0 die relativen Molekulmassen für n_x EPEP und n_0 EPEP.

Aus Tabelle III erkennt man, dass ein signifikanter Einfluss der Werte auf die Flächenprozentage nur bei den niederen Gliedern zu erwarten ist.

Die Oligomerenverteilung der Bisglycidylether änderte sich bei der Peakflächenregistrierung im Wellenlängenbereich 254–280 nm nicht. Für die laufenden Messungen wurde die Wellenlänge von 254 nm bevorzugt.

Erhöhung der Elutionsmittelstärke bei der RP-GE²³ unter Austausch des AN durch THF erbrachte eine Lösung des "Flächenproblems": Die Gesamtpeakfläche vergrößerte sich durch eine zusätzliche, deutlich als Untergrund ausgebildete Fläche. Sie stand in Relation zu bestimmten Bedingungen während der Herstellung und zur mittleren relativen Molekülmasse der Proben.

Fig. 3 zeigt das Chromatogramm eines höhermolekularen EPR, wobei der Untergrund deutlich zu erkennen ist. In diesem Fall wurde die Trennung bereits an später eingesetztem, unmodifiziertem Silicagel mit MC-M vorgenommen. Die eingezeichnete Grundlinie konnte im Parallelversuch reproduzierbar ermittelt werden. Bei niedermolekularen EPR sind derartige Untergrundflächen nicht vorhanden.

Die untergrundbildenden Verbindungen liessen sich durch fraktionierte Fällung mit AN aus chloroformischer Lösung isolieren. Bei zunehmender Anzahl der Fällungen werden die Bisglycidylether systematisch entfernt, und schwerer lösliche Komponenten reichern sich an (Fig. 4). Nach der 11. Fraktionierung waren die Bisglycidylether vollständig entfernt. Daraufhin wurde der "Untergrund" (a) im System I (Tabelle I), (b) unter Austausch des AN im System I durch THF und (c) an Silicagel

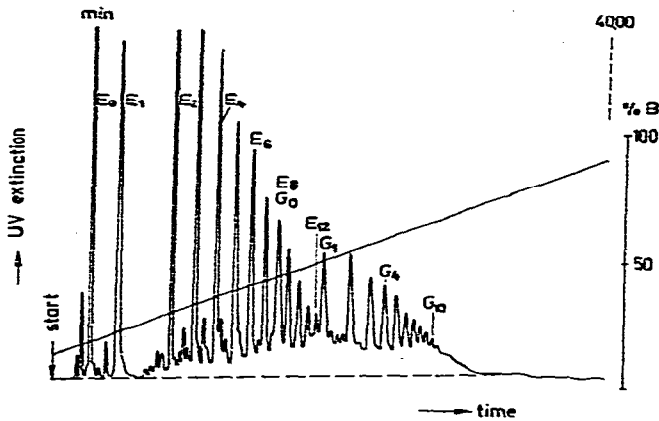


Fig. 3. Chromatogramm eines hochmolekularen Bisphenol A-Epoxidharzes (M 330–516/5A, $\bar{E}_{nt} = 720$, vgl. Tabelle V). Bedingungen: sphärischen Silicagel ($5.6 \mu\text{m}$); Trennsäule $250 \times 4.6 \text{ mm}$; MC (A)–(MC–M. 95:5) (B); 10–90 % B/40 min; Fluss 1.5 ml/min; $100 \mu\text{g}$ EPR/10 μl MC; UV-Detektion, 254 nm.

mit MC–M (Bedingungen wie in Fig. 3) chromatographiert. Die Auswertung der Chromatogramme ergab in den Fällen (b) und (c) gleiche Flächen, während im Falle (a) weniger als 50% dieser Flächen erhalten wurden. Fig. 5 zeigt ein Chromatogramm der Fraktion 11 unter Verwendung von System I. Durch Vergleich mit Fig. 1 erkennt man die starke Verschiebung des Untergrundes nach höheren Retentionszeiten.

Erfahrungen mit dem System II

Die bei der oben dargelegten Beweisführung herangezogene Adsorptionschromatographie an unmodifiziertem Silicagel erwies sich neben der RP-Chromatographie als ausserordentlich brauchbare, allgemein anwendbare Methode zur analyti-

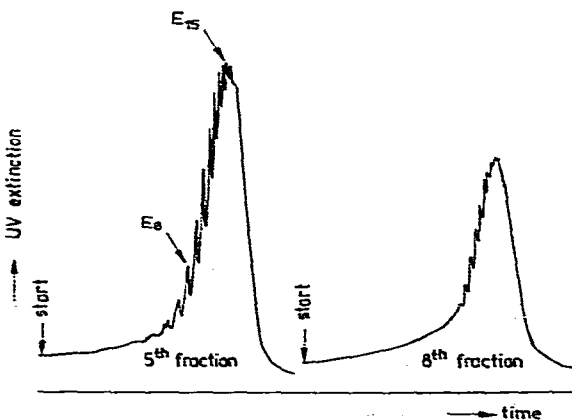


Fig. 4. Chromatogramme von Fraktionen eines hochmolekularen Bisphenol A-Epoxidharzes (M 330–516/5A, $\bar{E}_{nt} = 720$, vgl. Tabelle V) nach wiederholter Fällung aus chloroformischer Lösung mit AN. Bedingungen: LiChrosorb RP-8 ($10 \mu\text{m}$); Trennsäule $250 \times 4.6 \text{ mm}$; W (A)–AN (B); 70–100 % B/15 min; Fluss 2 ml/min; $5 \mu\text{l}$ der entsprechenden chloroformischen Lösung + $5 \mu\text{l}$ MCS; UV-Detektion, 254 nm; Nomenklatur siehe Tabelle II.

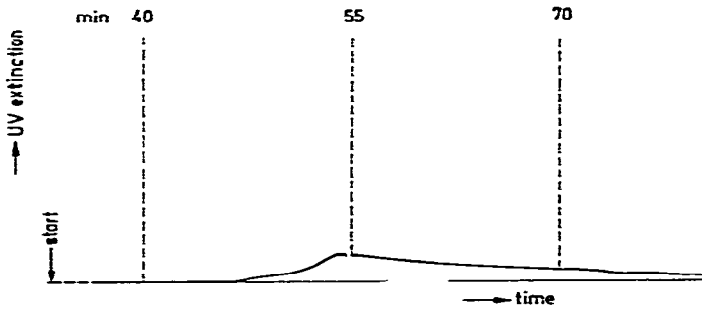


Fig. 5. Chromatogramm der Fraktion II im System I. Bedingungen wie in Fig. 1, jedoch unter Verlängerung des isokratischen Teiles mit 90% B auf 90 min.

schen Charakterisierung von EPR. Es erleichtert die Elutionsmittelwahl, wenn auf die Mischbarkeit mit Wasser keine Rücksicht genommen werden braucht. Allerdings ist das von Hanuš *et al.*¹¹ angegebene ternäre Gemisch *n*-Hexan–Chloroform–Isopropanol (90:5:5) lediglich für niedermolekulare Harze brauchbar.

Wir verwendeten MC ($\epsilon^0 = 0.32$, Lit. 24) als Hauptkomponente des Elutionsmittelgemisches. MC besitzt gute Löseeigenschaften für EPR und ist leicht destillativ zu reinigen. Das zunächst benutzte Gemisch (MC–M, 97:3) zeigte bei längerem Gebrauch tendenzielle Retentionszeitveränderungen und zunehmende Peakaufspaltungen am Chromatogrammanfang. Solche Erscheinungen lassen sich, wie bekannt, auf Aktivitätsänderungen des Trägers während des Lösungsmittelgradienten zurückführen, z.B. durch Wasserabgabe von der Trägeroberfläche an das Elutionsmittel. Dieser, dem gewollten Gradienten entgegengerichtete Effekt, äussert sich im Extremfall durch Auftreten von Doppelpicks⁷.

Lange Regenerierungszeiten nach dem Gradienten (bis 120 min) und zu 50%

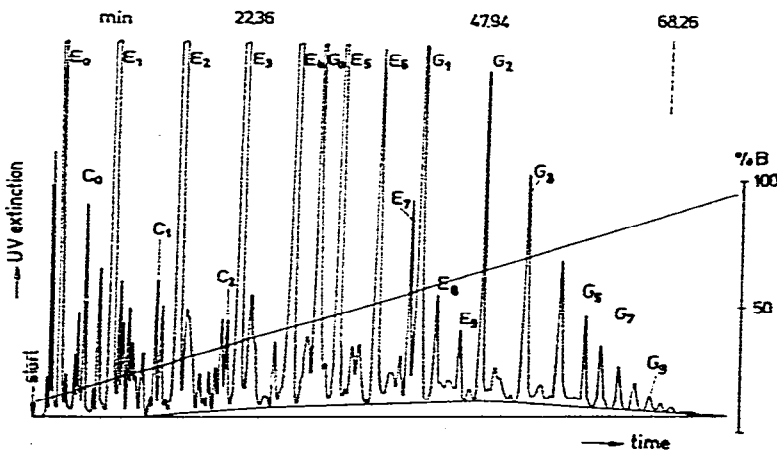


Fig. 6. Chromatogramm eines mittelmolekularen Bisphenol A-Epoxidharzes (EG 1/2497, $\bar{E}_n = 381$, vgl. Tabelle V). Bedingungen (System II) vgl. Tabelle I; sphärisches Silicagel (5.6 μm); Trennsäule 250 \times 4.6 mm; MC mit 0.15% W (A)–(MC–AN, 7:3) mit 0.6% W (B); 5–95% B/75 min; Fluss 2 ml/min; 400 μg EPR/10 μl MC; UV Detektion. 254 nm; Nomenklatur siehe Tabelle II.

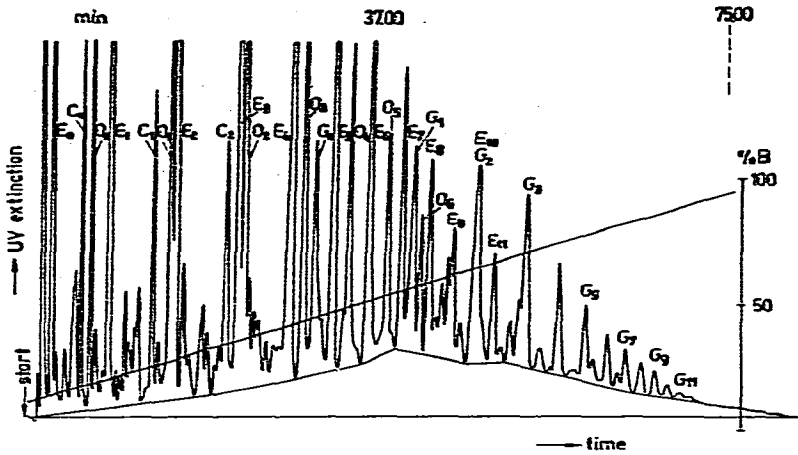


Fig. 7. Chromatogramm eines höhermolekularen Bisphenol A-Epoxidharzes (M 330–516/4UA, $\bar{E}_{nt} = 560$, vgl. Tabelle V). Bedingungen (System II) siehe Fig. 6 bzw. Tabelle I; Nomenklatur siehe Tabelle II.

wassergesättigtes MC^{2+} ergaben zunächst kein stabiles Verhalten. Daraufhin wurde das M im Gemisch B durch AN ersetzt, und zwar in einer solchen Menge, dass mit $\varepsilon^0 = 0.47$ wieder ähnliche k_f -Werte erhalten wurden (MC-AN, 6:4). Ein langzeitstabiles Verhalten konnte schliesslich erreicht werden, nachdem der Wassergehalt in A (MC) auf 0.15% und in B (MC-AN) auf 0.6% eingestellt worden war, bei gleichzeitiger Reduzierung des AN-Anteiles in B auf 30%. Nach jeder Trennung musste die Säule mit einem Gemisch der Ausgangszusammensetzung (5% B) regeneriert werden. Hierfür sind 20–30 min ausreichend. Im Falle des Systems I benötigt man ebenfalls *ca.* 15

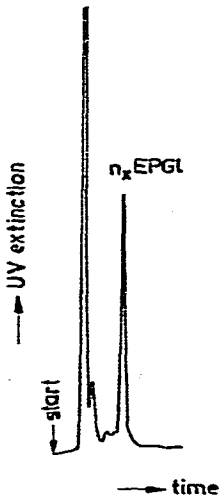


Fig. 8. Gruppentrennung zwischen n_x EPGI-Oligomeren ($x = 0$ bis 11) und den übrigen EPR-Komponenten eines Bisphenol A-Epoxidharzes (EG 1/2497, $\bar{E}_{nt} = 381$, vgl. Tabelle V). Bedingungen: sphärisches Silicagel (5.6 μ m); MC-M (96:4); Fluss 2 ml/min; 100 μ g EPR/10 μ l MC; UV-Detektion, 254 nm. Gruppenpeak der n_x EPGI-Oligomeren: 13.0%. Der nach Fig. 6 mit dem System II aus der Summe aller Einzelpeaks ermittelte Wert beträgt 12.9%.

min Spülzeit. Die chromatographischen Bedingungen für System II sind Tabelle I zu entnehmen.

Die Figs. 6 und 7 enthalten Beispiele hochselektiver Trennungen, die mit dem System II erreicht werden konnten. Ähnlich wie in Fig. 3 bestimmen ab Chromatogrammitte die Oligomeren des Types n_x EPGI das chromatographische Bild. Zuletzt eluierte Substanzen sind fast ausschliesslich glykolischer Natur. Die vergleichsweise weniger gute Auflösung in Fig. 3 ist auf den höheren M-Gehalt im Lösungsmittel B zurückzuführen.

Der Gradient mit 5% M-Zusatz bewirkt eine relative Verschiebung der oligomeren n_x EPEP zum Chromatogrammanfang. Während in den Figs. 6 und 7 z.B.

TABELLE IV

ELUTIONSFOLGE NIEDERMOLEKULARER EPR-BESTANDTEILE AN LICHROSORB RP-8 (SYSTEM I) UND SPHÄRISCHEM SILICAGEL (SYSTEM II)

<i>LiChrosorb RP-8</i>	<i>Sphärisches Silicagel</i>
Bisphenol A	n_0 EPEP
n_0 EPGI	n_0 EPCI
n_0 OHCl	n_0 EPOH
n_0 EPOH	n_1 EPEP
n_0 ClCl	n_0 ClCl
n_0 EPCI	n_0 OHCl
n_0 EPEP	Bisphenol A
n_1 EPGI	n_1 EPCI
n_1 OHCl	n_1 EPOH
n_1 EPOH	n_2 EPEP
	⋮
n_1 ClCl	n_2 EPEP
n_1 EPCI	n_0 EPGI
n_1 EPEP	⋮
n_2 EPGI	n_7 EPEP
	n_1 EPGI

n_0 EPGI zwischen n_4 EPEP und n_5 EPEP liegt, fällt es in Fig. 3 mit n_8 EPEP zusammen. Eine isokratische Arbeitsweise mit MC-M führt zu einer ausgeprägten Gruppentrennung zwischen n_x EPGI-Oligomeren und den übrigen Komponenten (Fig. 8).

Beim Vergleich von Figs. 6 und 7 erkennt man im übrigen die deutliche Zunahme des Chromatogrammuntergrundes mit steigender Molekül- bzw. Epoxyäquivalentmasse der Proben. Im Falle der Gruppentrennung verteilen sich die Untergrundkomponenten auf beide Peakgruppen.

Tabelle IV zeigt übersichtlich, dass die Systeme I und II ein prinzipiell unterschiedliches Elutionsverhalten für die oligomeren Harzbestandteile besitzen. Durch RP-GE und Adsorptions-GE erhaltene Chromatogramme ergänzen sich in ihrer Aussage.

Berechnung von Epoxyäquivalentmassen (\bar{E}_{nc})

Zur Berechnung von \bar{E}_{nc} -Werten aus den Chromatogrammen fand folgende Gleichung Verwendung:

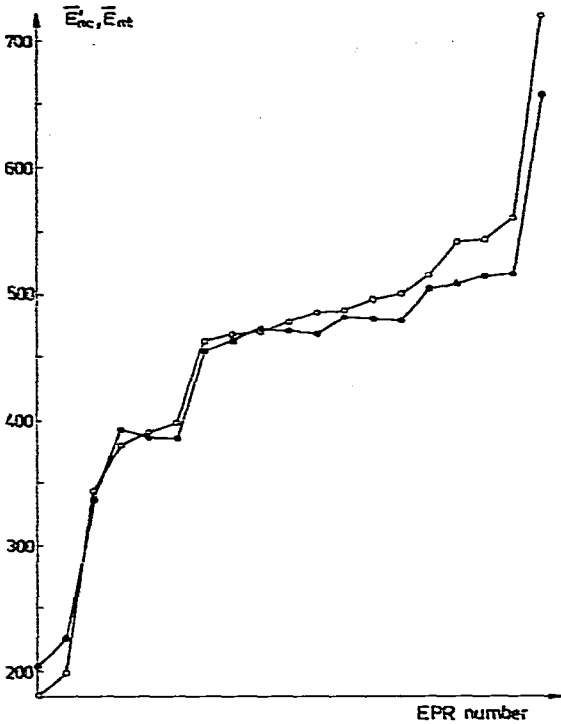


Fig. 9. Vergleich titrimetrisch und chromatographisch (System II) bestimmter Epoxyäquivalentmassen \bar{E}_{nt} (○) und \bar{E}_{nc} (●).

$$\bar{E}_{nc} = \frac{100}{2 \sum_{n=0}^z \frac{\% A_{in}}{M_{in}} + \sum_{n=0}^z \frac{\% A_{jn}}{M_{jn}}} \quad (2)$$

Der \bar{E}_{nc} -Wert ist die relative Molekülmasse pro Epoxyäquivalent, A_n (%) bedeutet korrigierte Flächenprozentage für die Homologen i mit 2 Epoxygruppen (Bisglycidylether) bzw. j (n_x EPOH, n_x EPGL, n_x EPCI) mit einer Epoxygruppe im Molekül. M_n sind die zugehörigen relativen Molekülmassen. Bei der Berechnung von \bar{E}_{nc} -Werten wurde allerdings auf die Berücksichtigung individueller Extinktionskoeffizienten verzichtet, da deren Einfluss hier eine untergeordnete Rolle spielt.

Fig. 9 zeigt die Übereinstimmung von \bar{E}_{nt} - und \bar{E}_{nc} -Werten bis ca. 470. Bei höheren Werten fallen die Ergebnisse der chromatographischen Auswertung zunehmend zu niedrig aus, wobei die Flächen des Chromatogrammuntergrundes ansteigen. Die prozentualen Anteile der Untergrundflächen an der Gesamtfläche des Chromatogramms wurden für eine Reihe unterschiedlicher Harztypen verschiedener Hersteller in Tabelle V angegeben.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

- (1) Die Elution höhermolekularer EPR durch RP-GE mit AN-W erwies sich

TABELLE V

ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNG VON EPR DURCH GE AN SPHÄRISCHEM SILICAGEL (SYSTEM II)

Bezeichnung	Hersteller	\bar{E}_{st}	\bar{E}_{nc}	Untergrund- fläche (% rel.)
Epo-Tohto YD 128	Tohto Kasei, Japan	176	204	—
EG 34/210*		198	225	—
ChS-Epoxy 1/8	Spolek, Tschechoslowakei	344	337	4
EG 1/2497*		381	393	5
Lopox 440	CdF Chimie, Frankreich	391	387	12
EG 1/2005*		398	387	9
Araldit 6072	CIBA, Schweiz	463	456	20
Epidian 1	Sarzyna, Polen	468	467	12
Epo-Tohto YD 011(II)	Tohto Kasei, Japan	469	472	11
ChS-Epoxy 1/33	Spolek, Tschechoslowakei	478	462	17
M 330-2374*		486	469	20
M 330-2400*		487	483	13
Rütapox XO 191	Rütgers, B.R.D.	496	481	17
Eposid 1062	Duroplast, B.R.D.	500	478	20
Eporesit K 41-Ö	VSZM, Ungarn	515	504	12
Epo-Tohto YD 011(I)	Tohto Kasei, Japan	542	508	23
Beckopox 301	Reichhold/Albert, B.R.D.	543	514	14
M 330-516/4UA*		560	515	26
M 330-516/5A*		720	656	43

* Versuchsprodukte des VEB Leuna-Werke.

als nicht quantitativ. Bei Serienanalysen der Harze treten deshalb nachlassende Trennsäulenselektivität und allmählich steigender Druckabfall auf.

(2) Die durch RP-GE mit AN-W nicht erfassten Anteile sind keine linearen n_x EPEP-Oligomeren, tragen jedoch Epoxidgruppen. Die Peaks werden selbst unter günstigen chromatographischen Bedingungen nicht aufgelöst und erscheinen als Untergrund. Mit steigender durchschnittlicher relativer Molekülmasse der Proben nimmt der Untergrund zu. Die Struktur der Untergrundkomponenten wird im Teil II der Publikation diskutiert.

(3) Die Chromatographie an unmodifiziertem Silicagel liefert eine brauchbare Alternativvariante zur RP-GE. Gradienten an Silicagel mit dem System MC-AN und optimal eingestelltem Wassergehalt ergeben hohe Chromatogrammauflösung. Die gute Reproduzierbarkeit dieser Methode ist davon abhängig, wie weit es gelingt, Schwankungen der Elutionsmittelzusammensetzung, insbesondere des Wassergehaltes, bzw. Störungen der Gleichgewichtseinstellung zwischen Säule und Eluens zu vermeiden.

(4) An Silicagel als Träger lässt sich mit Elutionsmitteln geeigneter Polarität (Methylenchlorid-Methanol) und isokratischer Arbeitsweise eine Gruppentrennung zwischen n_x EPGI-Oligomeren und den übrigen Chromatogrammkomponenten erreichen. Bei den Oligomeren mit glykolischen Endgruppen handelt es sich um Verbindungen, die in allen untersuchten Epoxidharztypen in wechselnden Mengen vorkommen.

(5) Durch Auswertung der Chromatogramme, zweckmässig mittels Rechner, lassen sich die \bar{E}_{nc} -Werte der Proben ermitteln. Bis zu \bar{E}_{nc} -Werten von 470 wurde eine gute Übereinstimmung zwischen titrimetrisch und chromatographisch bestimmten Werten erhalten.

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

AN	Acetonitril
\bar{E}_{nc}	Epoxyäquivalentmasse, errechnet aus dem Chromatogramm
\bar{E}_{nt}	Epoxyäquivalentmasse, ermittelt durch Titration
EPR	Bisphenol A-Epoxidharz(e)
GE	Gradientenelution
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
IR	Infrarot
M	Methanol
MC	Methylenchlorid
MCS	Methylcellosolve
MS	Massenspektrometrie
NMR	magnetische Kernresonanz
RP-GE	Umkehrphasen-Gradientenelution
THF	Tetrahydrofuran
W	Wasser
A	Peakfläche
A_s	spezifische Adsorbensoberfläche
\bar{D}	mittlerer Porendurchmesser
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ε^o	Lösungsmittelstärke nach Snyder ²⁴
$E = \varepsilon/M$	Extinktion pro Gramm
f_n	Korrekturfaktor der Peakflächen
k_i	Kapazitätsfaktor
M	relative Molekülmasse
n	Oligomerisierungsgrad ($n = 0$ bis z)
$n_x \equiv (n = x)$	
V_p^*	spezifisches Porenvolumen

DANK

Für die Überlassung der GPC-Fractionen danken wir Herrn Dr. K.-D. Müller, für die spektroskopischen Untersuchungen Herrn Dipl.-Phys. E. Müller.

ZUSAMMENFASSUNG

Niedermolekulare Bisphenol A-Epoxidharze lassen sich durch Umkehrphasen-Gradientenelution mit Wasser-Acetonitril-Gemischen untersuchen. Höhermolekulare und z.T. mittelmolekulare Harze werden bei Verwendung dieses Systems nur

unvollständig eluiert. Die Gradientenelution an Silicagel mit Methylenchlorid–Acetonitril bzw. Methylenchlorid–Methanol erwies sich als allgemein anwendbar. Neben der Verteilung der oligomeren Bisglycidylether können durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie vor allem Nebenprodukte mit glykolischen, phenolischen und chlorhydrinischen Endgruppen quantitativ bestimmt werden. Oligomere Monoglycidylether mit glykolischen Endgruppen lassen sich in allen untersuchten Epoxidharztypen nachweisen und als Stoffgruppe von den übrigen Komponenten abtrennen. Die mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie erhaltenen Chromatogramme nieder- bis mittelmolekularer Harze erlauben unmittelbar die Berechnung von Epoxyäquivalentmassen.

LITERATUR

- 1 G. Schulz und H. Raubach, *Plaste Kautsch.*, 24 (1977) 325.
- 2 H. Batzer und S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19 (1975) 585.
- 3 J. J. Kirkland und P. E. Antle, *J. Chromatogr. Sci.*, 15 (1977) 137.
- 4 D. Braun und D. W. Lee, *Angew. Makromol. Chem.*, 48 (1975) 161.
- 5 T. D. Zucconi und J. S. Humphrey, *Polym. Eng. Sci.*, 16 (1976) 11.
- 6 W. A. Dark, E. C. Conrad und L. W. Crossman, *J. Chromatogr.*, 91 (1974) 247.
- 7 H. Engelhardt, *Z. Anal. Chem.*, 277 (1975) 267.
- 8 F. B. P. van der Maeden, M. E. F. Biemond und P. C. G. M. Janssen, *J. Chromatogr.*, 149 (1978) 539.
- 9 J. E. Twichell, J. Q. Walker und J. B. Maynard, *J. Chromatogr. Sci.*, 17 (1979) 259.
- 10 S. Shiono, I. Karino, A. Ishimura und J. Enomoto, *J. Chromatogr.*, 193 (1980) 243.
- 11 J. Hanuš, E. Krejcar, V. Ulbrich und L. Mandik, *Plaste Kautsch.*, 27 (1980) 75.
- 12 H. Jahn, *Epoxidharze*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966.
- 13 G. Eppert, I. Schinke und R. Geyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 451 (1979) 82.
- 14 J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 206.
- 15 G. Eppert, C. Stief und I. Schinke, *J. Prakt. Chem.*, 321 (1979) 13.
- 16 J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. McGuire und G. R. Padmanabhan, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1139.
- 17 M. Walter und L. Ramaley, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 165.
- 18 L. Carlsen, H. Egsgard und J. R. Andersen, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1593.
- 19 R. R. Jay, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 667.
- 20 *Epoxy Compounds — Determination of Epoxy Equivalent*, ISO 3001, 1978.
- 21 K. Doerffel, *Statistik in der Analytischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966.
- 22 P. R. Brown, *J. Chromatogr.*, 57 (1971) 383.
- 23 L. R. Snyder, J. W. Dolan und J. R. Gant, *J. Chromatogr.*, 165 (1979) 3.
- 24 L. R. Snyder und J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, 1974.