

CHROM. 14,578

## ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG VON BISPHENOL A-EPOXIDHARZEN DURCH HOCHLEISTUNGS-FLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE. II.\*

GÜNTER EPPERT\* und GERT LIEBSCHER

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. II.*

An improved reversed-phase gradient method with a ternary methylene chloride-methanol-water eluent is described for the characterization of bisphenol A-type epoxy resins. The system shows good dissolving properties, also for higher-molecular-weight epoxy resins. By using an empiric correction, the epoxide equivalent for medium- and higher-molecular-weight epoxy resins up to a relative epoxide equivalent of 1000 can be calculated [ $s_w$  (rel.)  $\leq 1\%$ ]. The chromatogram background with these resins shows branched-chain components.

---

### EINFÜHRUNG

Im ersten Teil unserer Veröffentlichung<sup>1</sup> haben wir die Eignung verschiedener chromatographischer Systeme für die Analytik von Bisphenol A-Epoxidharzen (EPR) diskutiert. Es konnte ferner gezeigt werden, dass insbesondere Silicagel ein für die Chromatographie von Epoxidharzen sehr selektives Trägermaterial darstellt. Die folgenden Ausführungen beinhalten Ergebnisse einer verbesserten Umkehrphasen (RP)-Gradienten-Methode. Ferner wird auf die Natur des bei höhermolekularen Proben mit allen Systemen gefundenen Chromatogrammuntergrundes eingegangen.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Es stand ein Flüssigchromatograph des Typs 1084 A (Hewlett-Packard, Avondale, PA, U.S.A.) mit Festwellenlängendetektor (254 nm) zur Verfügung. Die Trennsäulen (250 × 4.6 mm) wurden mittels Schwebesuspensionstechnik<sup>2,3</sup> mit LiChrosorb RP-8, 10  $\mu\text{m}$  (Merck, Darmstadt, B.R.D.) gefüllt.

---

\* Vorgetragen auf der Hauptjahrestagung der Chemischen Gesellschaft der DDR, 27.-29. Oktober 1981, Leipzig. Teil I: Lit. 1.

*Reagenzien*

Methylenchlorid (MC) (rein; VEB CK Bitterfeld) und Methanol (M) (rein; VEB Leuna-Werke) wurden vor der Chromatographie über eine 40-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert. Frisch destilliertes Wasser wurde über eine G 4-Fritte filtriert.

*Epoxydharze*

Zur Untersuchung gelangten EPR-Versuchsproben des VEB Leuna-Werke sowie Harzmuster verschiedener Firmen unterschiedlichen Typs (s. Tabelle I). Strukturkurven und zugehörige Strukturen oligomerer Harzkomponenten enthält Tabelle II.

TABELLE I

## ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNG AUSGEWÄHLTER BISPHENOL A-EPOXYDCHARZE

Bezeichnung	Hersteller	$\bar{E}_m$	$\bar{E}_m^{**}$	$A_m$	$A_c + A_m^{***}$
Epo-Tohto YD128	Tohto Kasei, Japan	176	194	—	120
EG 34/210*		198	219	—	108
Epo-Tohto YD134	Tohto Kasei, Japan	253	258	8	113
Lekutherm X30S	Bayer, B.R.D.	373	360	9	107
EG 1/2497*		381	385	5	113
Lopox 440	CdF Chimie, Frankreich	391	383	15	120
EG 1/2005*		398	393	9	114
ChS Epoxy 1003	Spolek, Tschechoslowakei	434	407	18	109
Epidian 1	Sarzyna, Polen	468	455	17	123
ChS Epoxy 1/33	Spolek, Tschechoslowakei	478	460	14	110
M 330/2400*		487	475	11	117
Rütapox X0191	Rütgers, B.R.D.	496	460	23	119
Eporesit K41-Ö	VSZM, Ungarn	515	474	25	125
Epo-Tohto YD011(I)	Tohto Kasei, Japan	542	498	25	121
Beckopox 301	Reichold/ Albert, B.R.D.	543	501	23	117
M 330/516/4UA*		560	507	26	118
M 330/2342/G*		667	539	56	127
M 330/516/5A*		720	615	50	122
Epo-Tohto YD014	Tohto Kasei, Japan	983	750	57	123

$$\bar{x} = 117.2$$

$$(s_w = 6.1)$$

\* Versuchsprodukte des VEB Leuna-Werke.

\*\* Chromatographische Bedingungen siehe Tabelle III.

\*\*\* In willkürlichen Flächeneinheiten.

*Chromatographie*

In Tabelle III sind die wichtigsten Bedingungen zur Chromatographie zusammengefasst.

TABELLE II

## STRUKTUREN OLIGOMERER BESTANDTEILE VON BISPHENOL A-EPOXIDHARZEN

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

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*Auswahl geeigneter chromatographischer Bedingungen*

Zwecks Beseitigung der Löslichkeitsprobleme bei Einsatz höhermolekularer EPR entschlossen wir uns aufgrund früherer Erfahrungen<sup>1</sup> zur Erprobung eines ternären Elutionsmittelsystems mit MC. Als Lösungsvermittler zwischen Wasser (W) und MC bot sich M an, da das System MC-M-W eine wesentlich kleinere Mischungslücke als MC-Acetonitril (AN)-W besitzt.

TABELLE III

## BEDINGUNGEN ZUR HOCHLEISTUNGS-FLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE VON BISPHENOL A-EPR

Trennsäule	LiChrosorb RP-8
Korngrösse	10 $\mu\text{m}$
Probenlösung	200 mg EPR/5 ml MC
Lösungsmittel A	M-W (65:35, v/v)
Lösungsmittel B	MC-M (65:35, v/v)
Gradient	10-80% (v/v) B, 90 min
Dosierolumen	10 $\mu\text{l}$ (= 400 $\mu\text{g}$ EPR)
Fluss	2 ml/min
Lösungsmitteltemperatur A	303°K
Lösungsmitteltemperatur B	303°K
Säulenraumtemperatur	303°K
Signal	UV, 254 nm
Signalabschwächung	2 <sup>5</sup>

Orientierende Versuche zeigten, dass von den für den Gradienten vorgesehenen Lösungsmittelgemischen A und B (Tabelle III) Gemisch A etwa 65 Volumenteile M enthalten muss, um eine ähnliche Anfangselutionsstärke wie mit einem Gemisch aus 1:1 (v/v) AN-W<sup>1</sup> zu erzielen.

Die Optimierung des Gradienten erfolgte unter Berücksichtigung der formulierten Anforderungen an die Trennung<sup>1</sup> sowie der allgemein für die Optimierung von RP-Gradienten gegebenen Hinweise<sup>4,5</sup>.

Im Ergebnis dieser Versuche erwies sich der in Tabelle III angeführte Gradient mit 10–80% (v/v) B/90 min als günstig. Eine Regenerierzeit von ca. 20 min zwischen zwei Gradienten war ausreichend.

Die Elutionsfolge der wichtigsten Chromatogrammkomponenten unter diesen Bedingungen zeigt Tabelle IV.

TABELLE IV

ELUTIONSFOLGE UND RETENTIONSZEITEN FÜR NIEDERMOLEKULARE EPR-BESTANDTEILE UNTER DEN IN TABELLE III ANGEgebenEN BEDINGUNGEN

$t_{Ri}$  wurde unter Wiederholbedingungen (12 Analysen) bestimmt.

Komponente	$t_{Ri}$ (min)	Komponente	$t_{Ri}$ (min)
Bisphenol A	2.3	$n_1$ EPOH	12.4
$n_0$ OHCl*	2.5	$n_1$ ClCl*	14.5
Phenylglycidylether	2.7	$n_1$ EPCI	17.5
$n_0$ EPGI	3.1	$n_2$ OHCl*	19.5
$n_0$ EPOH	3.8	$n_1$ EPEP	21.5
$n_0$ ClCl*	4.7	$n_2$ EPGI	22.8
$n_0$ EPCI	5.6	$n_2$ EPOH	24.8
$n_0$ EPEP	6.5	$n_2$ ClCl*	25.4
$n_1$ OHCl*	9.2	$n_2$ EPCI	29.6
$n_1$ EPGI	10.9	$n_2$ EPEP	35.4

\* Siehe Tabelle II, Teil I<sup>1</sup>.

### Reproduzierbarkeit

Tabelle V lässt erkennen, dass die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten für alle eluierten Substanzen unter Wiederholbedingungen ausgezeichnet ist. Die Werte entsprechen im übrigen den allgemeinen Angaben des Geräteherstellers ( $s_w \leq 0.5\%$  rel.<sup>6</sup>). Auch nach mehr als 100 Analysen war kein Nachlassen der chromatographischen Reproduzierbarkeit und Trennwirksamkeit der Säule feststellbar.

### Harzcharakterisierung und Epoxyäquivalentmassen-Bestimmung

Fig. 1 zeigt das Chromatogramm eines relativ nebenproduktthaltigen EPR, das bereits im Teil I<sup>1</sup>, Fig. 6, an Silicagel chromatographiert wurde. Die wesentlichen Peaks sind gut zu erkennen. Wiederum ist die geringere Differenziertheit des RP-Chromatogramms im Vergleich zu den Peakfolgen an Silicagel zu erkennen. Die vollständige Substanzelution bereitet jedoch mit dem neuen System im Gegensatz zur RP-Variante mit AN-W<sup>1</sup> keinerlei Schwierigkeiten.

Aus den Fig. 2 und 3 erkennt man eine bemerkenswerte Zunahme des Chroma-

TABELLE V

REPRODUZIERBARKEIT DER RETENTIONSZEITEN  $t_{Ri}$ 

Komponente	Analysen- zahl	$\bar{x}$ (min)	$s_w$ (min)	$s_w$ (% rel.)
$n_0$ EPGI	12	3.11	0.039	1.26
$n_0$ EPOH	11	3.81	0.022	0.59
$n_0$ EPEP	12	6.53	0.032	0.49
$n_1$ EPGI	12	10.86	0.064	0.59
$n_1$ EPEP	12	21.47	0.089	0.41
$n_2$ EPGI	12	22.76	0.084	0.37
$n_3$ EPGI	12	32.38	0.132	0.41
$n_2$ EPEP	12	35.37	0.162	0.45
$n_4$ EPGI	12	39.50	0.157	0.40
$n_3$ EPEP	12	44.14	0.169	0.38
$n_4$ EPEP	12	50.00	0.148	0.30
$n_5$ EPEP	12	54.26	0.147	0.27
$n_6$ EPEP	12	57.52	0.139	0.24
$n_7$ EPEP	12	60.11	0.123	0.20
$n_8$ EPEP	12	62.24	0.120	0.19
$n_9$ EPEP	11	63.97	0.233	0.36
$n_{10}$ EPEP	12	65.49	0.159	0.24

togrammuntergrundes mit steigender Molekül- bzw. Epoxyäquivalentmasse der Harze. Wie Tabelle I ausweist, bleibt die Gesamtchromatogrammfläche, d.h. die Summe aus Einzelpeakflächen ( $A_e$ ) und Untergrundfläche ( $A_u$ ) bei gleicher Probenmenge trotz Ansteigens der Untergrundfläche konstant (vgl. Lit.<sup>1</sup>).

Die Übereinstimmung zwischen den titrimetrisch ermittelten Epoxyäquivalentmassen ( $\bar{E}_{nt}$ ) und den ohne Berücksichtigung des Chromatogrammuntergrundes aus den Chromatogrammen nach Gleichung(2) Teil I<sup>1</sup>, errechneten Werten  $\bar{E}'_{nc}$  darf

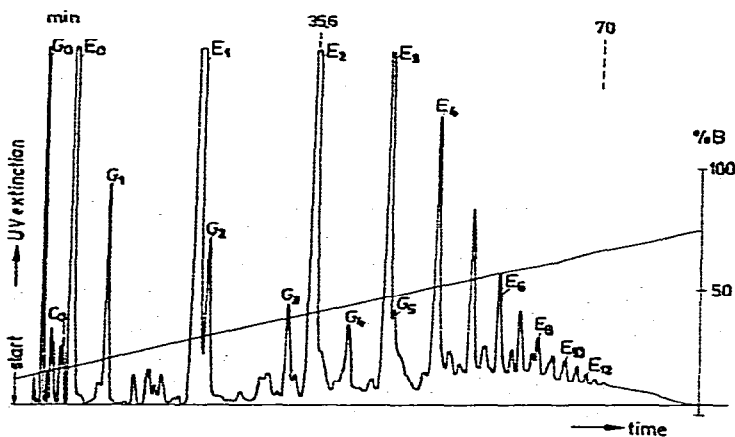


Fig. 1. Chromatogramm eines mittelmolekularen Bisphenol A-Epoxidharzes (EG 1/2497,  $\bar{E}_{nt} = 381$ , vgl. Tabelle I). Bedingungen (siehe Tabelle III): LiChrosorb RP-8 ( $10 \mu\text{m}$ ); Trennsäule  $250 \times 4.6 \text{ mm}$ ; W-M (65:35, v/v) (A); MC-M (65:35, v/v) (B); 10–80% B/90 min; Fluss 2 ml/min;  $400 \mu\text{g}$  EPR/10  $\mu\text{l}$  MC; UV-Detektion, 254 nm, Nomenklatur siehe Tabelle II.

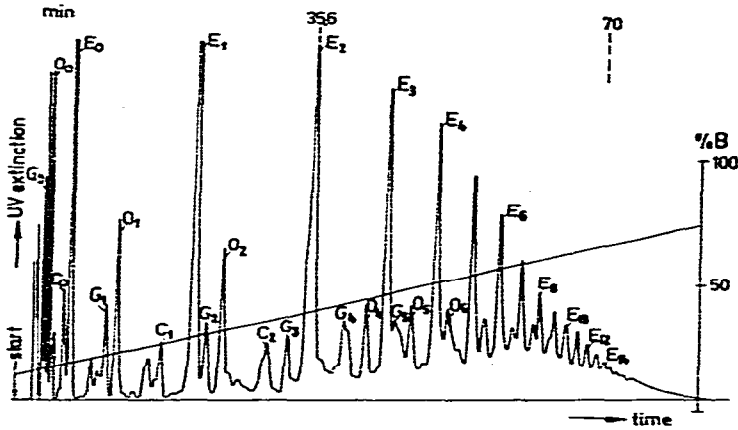


Fig. 2. Chromatogramm eines höhermolekularen Bisphenol A-Epoxidharzes (M 330/516/4UA,  $\bar{E}_{nt} = 560$ , vgl. Tabelle I). Bedingungen siehe Fig. 1 bzw. Tabelle III, Nomenklatur siehe Tabelle II. Das Harz besitzt einen hohen Gehalt an Nebenprodukten mit phenolischen, glykolischen und chlorhydrinischen Endgruppen.

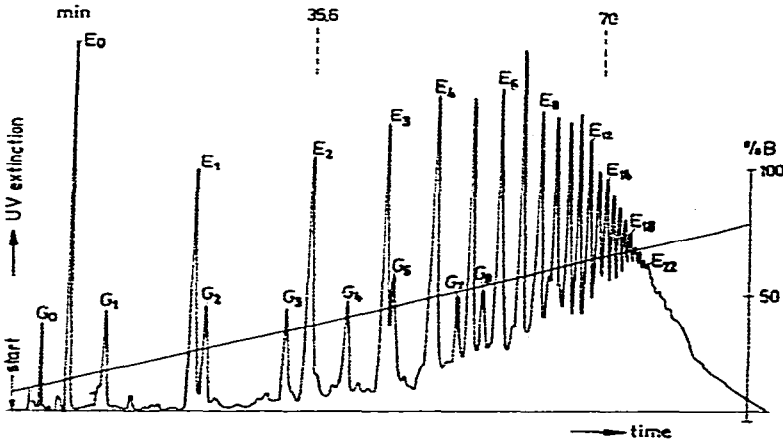


Fig. 3. Chromatogramm eines hochmolekularen Bisphenol A-Epoxidharzes (Epo-Tohto YDO14,  $\bar{E}_{nt} = 985$ , vgl. Tabelle I). Bedingungen siehe Fig. 1 bzw. Tabelle III, Nomenklatur siehe Tabelle II.

man in vorliegenden System nur bis zu  $\bar{E}_{nt} = 400$  als gut bezeichnen (Fig. 4). Bei höheren  $\bar{E}_{nt}$ -Werten muss der Chromatogrammuntergrund berücksichtigt werden.

Die Einbeziehung des Untergrundes in die Auswertung erwies sich als kompliziert. Alle Versuche, eine theoretisch begründbare und gleichzeitig mit vertretbarem Aufwand durchführbare chromatographische Epoxyäquivalentmassenbestimmung zu finden, führten nicht zum Erfolg. Schliesslich entschieden wir uns für eine empirische Berechnungsmethode mit Hilfe eines Korrekturfaktors  $f_E$ . Damit liess sich Übereinstimmung zwischen den titrimetrisch und den chromatographisch ermittelten Werten erzielen. Die verwendete Gleichung lautet:

$$\bar{E}_{nc} = \bar{E}_{nt} = \bar{L}_{nc} \cdot f_E \quad (1)$$

Zunächst hat man die Chromatogramfläche ohne Untergrund ( $A_c$ ) auszu-

werten und entsprechend der im Teil I<sup>1</sup> angegebenen Gl. (2)  $\bar{E}_{nc}$  zu berechnen. Nach Integration der Untergrundfläche  $A_u$  ergibt sich  $f_E$  gemäss:

$$f_E = 1 + \frac{A_u}{2(A_c + A_u)} \tag{2}$$

Fig. 5 zeigt die gute Übereinstimmung der titrimetrischen und der aus den Probenchromatogrammen erhaltenen Epoxyäquivalentmassen. Versuche unter Wiederholbedingungen bestätigten die gute Reproduzierbarkeit der Berechnung von  $\bar{E}_{nc}$  ( $s_w \leq 1\%$  rel.).

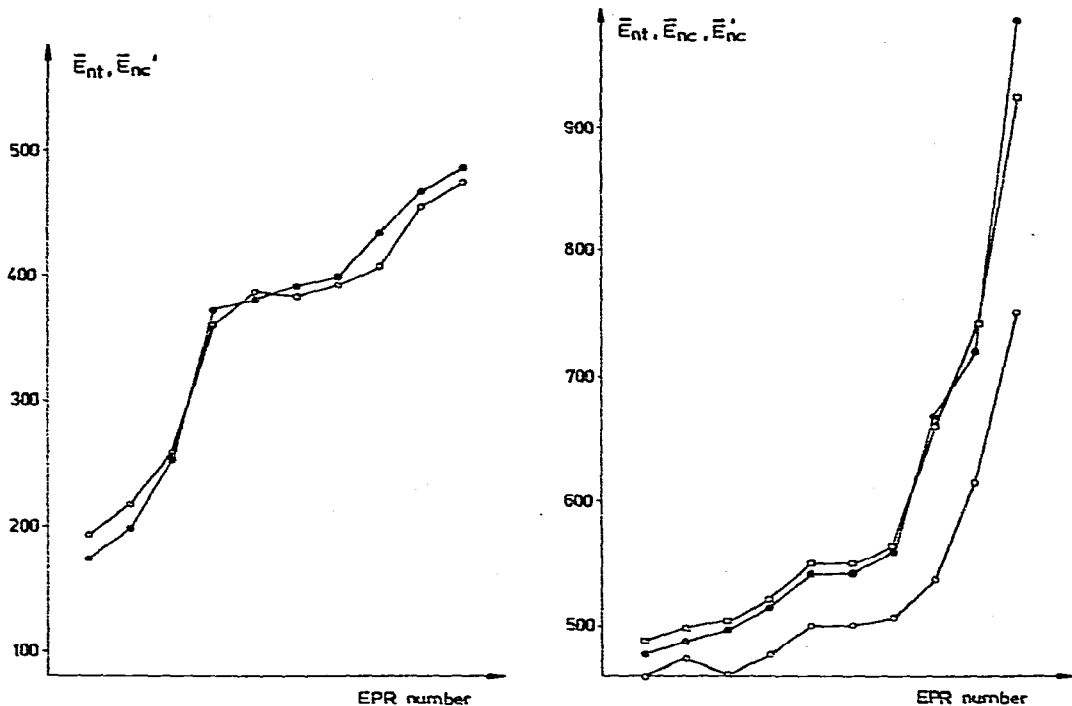


Fig. 4. Vergleich titrimetrisch und chromatographisch bestimmter Epoxyäquivalentmassen ( $\bar{E}_{nt}$ ,  $\bar{E}_{nc}$ ). ● =  $\bar{E}_{nt}$ ; ○ =  $\bar{E}_{nc}$ .

Fig. 5. Korrektur von  $\bar{E}_{nc}$  durch Einbeziehung des Untergrundes in die Berechnung. Erläuterungen siehe Text und Tabelle I. ● =  $\bar{E}_{nt}$ ; ○ =  $\bar{E}_{nc}$ ; □ =  $\bar{E}_{nc}$ .

**Zur Natur der Untergrundkomponenten**

Verschiedene Befunde deuten darauf hin, dass die untergrundbildenden Verbindungen eine verzweigte Struktur besitzen. Denkbar ist die Umsetzung von Epoxygruppen mit alkoholischen Gruppen der Kette, wobei mit zunehmender Molekülmasse entsprechend verzweigte Verbindungen entstehen. Für die Trennung der möglichen Isomeren ist die vorhandene chromatographische Auflösung nicht ausreichend. Über die Anwesenheit kettenverzweigter Verbindungen in Epoxidharzen wurde mehrfach berichtet<sup>7,8</sup>.

Bei der Verzweigungsreaktion spielen Art und Konzentration des Katalysators sowie die Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle<sup>8</sup>. Die Herstellung einer trifunktionellen Epoxyverbindung gelang durch Umsetzung niedermolekularer EPR mit Epichlorhydrin<sup>9</sup>. Auch ein cyclisches Dimeres wurde isoliert<sup>10</sup>.

Die Bestimmung der Kettenverzweigungen wird nach Reaktion der aliphatischen Hydroxylgruppen mit Trichloracetylisocyanat durch NMR-Spektroskopie ermöglicht<sup>8,11,12</sup>. Von uns veranlasste NMR-spektroskopische Untersuchungen an isoliertem Untergrund (Fraktion 11, Lit. 1) ohne vorherige chemische Modifizierung bestätigen das Vorliegen entsprechender Kettenverzweigungen.

Der im Chromatogramm mit einfachen Mitteln auswertbare Untergrund besteht infolge ungenügender Chromatogrammauflösung nicht allein aus den Flächen verzweigter Komponenten, sondern auch aus Flächenanteilen der linearen oligomeren Bisglycidylether. Im Verlaufe des Gradienten verschlechtert sich deren Auflösung gerade dann, wenn in zunehmendem Masse verzweigte Komponenten auftreten. Auch die Auswertung der höheren linearen Oligomeren wird dadurch fehlerbehaftet. Zu beachten ist ferner, dass in den spät eluierenden Peaks mehr und mehr Nichthomologe enthalten sind.

Die verzweigten, Epoxygruppen tragenden Untergrundkomponenten besitzen gegenüber den linearen Oligomeren gleicher Retentionszeit eine niedrigere Molekülmasse. Sie werden in allen untersuchten Systemen stärker zurückgehalten als die linearen Oligomeren.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

(1) Bei Verwendung eines ternären Lösungsmittelgradienten mit Methylchlorid-Methanol-Wasser ist die Umkehrphasenchromatographie an RP-8-Trägermaterial für alle Bisphenol A-Epoxidharztypen anwendbar und liefert sehr gut reproduzierbare Ergebnisse.

(2) Die Erweiterung der Berechnung von relativen Epoxyäquivalentmassen aus den Chromatogrammen bis etwa 1000 ist möglich, erfordert jedoch die Berücksichtigung des mit der durchschnittlichen relativen Molekülmasse wachsenden Untergrundes und lässt sich nur mit Hilfe eines empirischen Korrekturverfahrens ausführen.

#### ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

AN	Acetonitril
EPR	Bisphenol A-Epoxidharz(e)
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
MC	Methylchlorid
M	Methanol
NMR	Magnetische Kernresonanz
RP	Umkehrphase
W	Wasser
$A_c$	Summe der Einzelpeakflächen ohne Untergrundfläche
$A_u$	Untergrundfläche
$\bar{E}_{nc}$	Epoxyäquivalentmasse, ohne Untergrund errechnet
$\bar{E}'_{nc}$	Chromatographisch bestimmte korrigierte Epoxyäquivalentmasse



$\bar{E}_{nt}$	titrimetrisch ermittelte Epoxyäquivalentmasse
$f_E$	empirischer Korrekturfaktor zur Berechnung von $\bar{E}_{nc}$
$s_w$	Standardabweichung unter Wiederholbedingungen
$t_{Ri}$	Bruttoretentionszeit
$\bar{x}$	arithmetisches Mittel

## DANK

Für die NMR-Untersuchungen sind wir Herrn Dipl.-Phys. E. Müller zu Dank verpflichtet.

## ZUSAMMENFASSUNG

Für Bisphenol A-Epoxidharze wird eine verbesserte Umkehrphasen-Gradienten-Methode mit einem ternären Elutionsmittel aus Methylenchlorid-Methanol-Wasser beschrieben. Das System besitzt auch für höhermolekulare Epoxidharze gute Löseeigenschaften. Mit Hilfe einer empirischen Korrektur ist die Berechnung von Epoxyäquivalentmassen für mittel- und höhermolekulare Epoxidharze bis zu relativen Epoxyäquivalentmassen von 1000 möglich ( $s_w$  (rel.)  $\leq 1\%$ ). In den bei diesen Harzen auftretenden Chromatogrammunterschieden gehen kettenverzweigte Komponenten ein.

## LITERATUR

- 1 G. Eppert, G. Liebscher und C. Stief, *J. Chromatogr.*, 238 (1982) 385.
- 2 J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 206.
- 3 G. Eppert, I. Schinke und R. Geyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 451 (1979) 82.
- 4 L. R. Snyder, J. W. Dolan und J. R. Gant, *J. Chromatogr.*, 165 (1979) 3.
- 5 J. W. Dolan, J. R. Gant und L. R. Snyder, *J. Chromatogr.*, 165 (1979) 31.
- 6 *Instrument Note IN 1-77, IN 3-77*, Hewlett-Packard, B.R.D., 1977.
- 7 F. B. Alvey, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1473.
- 8 H. Batzer und S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19 (1975) 601.
- 9 H. Batzer und S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19 (1975) 609.
- 10 S. Tanaka, K. Yokohama und M. Takashima, *Polym. Lett.*, 6 (1968) 385.
- 11 H. D. Mak und M. G. Rogers, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 837.
- 12 M. G. Rogers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972) 1953.