

ノート

薄層クロマトグラフィー - デンシトメトリ - による エポキシ樹脂の重合度の測定

大 城 博 伸, 石 田 秀 人*, 有 沢 清**

Determination of the Average Degree of Polymerization of Epoxy Polymers by Thin Layer Chromatography-Zig zag Scanning Densitometry

Hironobu OHSHIRO, Hideto ISHIDA* and Kiyoshi ARISAWA**

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, wase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

**Import Division of Kobe Customs
12-1, Shinko-cho, Chuo-ku, Kobe-shi, 650 Japan

The average degree of polymerization of various types of epoxy polymers were determined by thin layer chromatography (TLC) and the results were compared with that of gel permeation chromatography (GPC).

Bisphenol A type epoxy polymers under dodecamer were separated by TLC and accurate quantitative results could be obtained by this method combined with zig-zag scanning densitometry at 277nm (ref : 310nm).

Phenol novorak type epoxy polymer was also separated and its average degree of polymerization was determined by similar way.

- Received June 25.1984 -

1 緒 言

エポキシ樹脂はコーティング材, 接着剤等として広く用いられている。市販の未硬化エポキシ樹脂は粘ちうな液体から樹脂状固体のものまで種々のグレードのものがあり, 液体のものは粘度がかなり大きいにもかかわらず低重合度で, また, 固体のものでも5量体以下のものがある^{1), 2)}。

関税率表上, 重合物及び重縮合物等を39類に分類するためにはそれらが5量体以上で構成されてい

るかどうかが重要な要件になる場合がある。したがって, これらについては重合度を測定する必要がある。特に5量体付近のものについてはかなり精度よく測定する必要がある。

エポキシ樹脂の重合度の測定には沸点上昇法, 浸透圧法, エポキシ当量法等種々の方法があるが, 近年ではGPC法がよく利用されており, 門板³⁾はこの方法等によりビスフェノールA型エポキシ樹脂の重合度を測定し, 報告している。

薄層クロマトグラフィー(以下, TLCという。)は迅速性と簡便性に利点があり, また, 多数の試料を同時に分析できることから, 税関分析によく利用

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

**神戸税關輸入部 〒650 神戸市中央区新港町 12-1

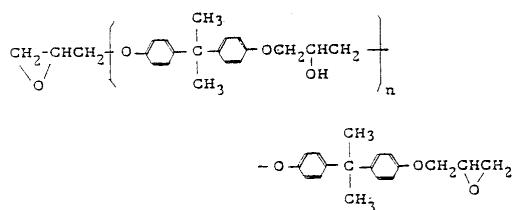
されている手法である。ここでは、TLC 法により各種タイプのエポキシ樹脂の分離性を検討した後、各スポットをジグザグスキャニング方式と検量線リニアライザー機構を組み込んだ TLC スキャナーを用いて定量し、その定量結果を GPC の定量値と比較検討しながらエポキシ樹脂の平均重合度を求めたので報告する。

2 実験方法

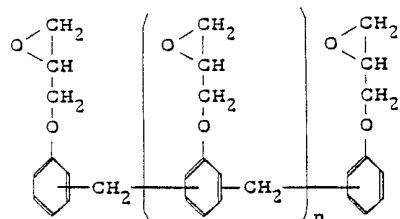
2・1 試料

実験に用いた試料を下記に示した。

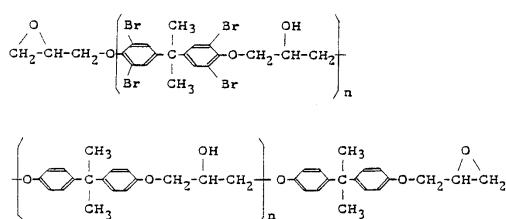
(1) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂



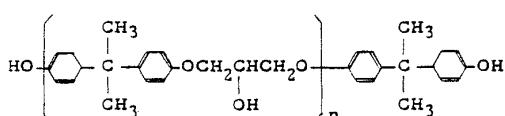
(2) フェノールノボラック型エポキシ樹脂



(3) 臭素化工ポキシ樹脂



(4) ビスフェノール A 型エポキシ硬化剤



2・2 装置及び測定条件

2・2・1 GPC

GPC 法は Table 1 に示す装置及び測定条件を行った。各ピークは分取し、乾燥後ひょう量して各重合度別の重量比を算出した。

2・2・2 TLC

TLC 法は吸着剤に Kieselgel 60 F₂₅₄(メルク社製) を用い、検出は紫外線 (254nm) で行った。また展開距離は 18cm とした。

2・2・3 デンシトメーター

デンシトメーターの装置及び測定条件は次のとおりである。

デンシトメーター：島津 CS-910, 波長：試料側 277nm, 対照側 310nm, ジグザグスキャン法, リニアライザー使用, 照射光束 : 1.25 × 1.25mm

各スポットの含有割合はプロファイル曲線の積分強度比で示した。

Table 1 Apparatus and experimental conditions of GPC

Liquid chromatography	:	Japan Analytical Industry Co., LC-08
Column	:	JAIGEL 2H (separation range MW 5,000 ~ 100)
Detector	:	RI
Eluent	:	CHCl ₃
Flow rate	:	3 ml/min
Injection volume	:	3 ml
Sample concentration	:	5 w/v %

3 結果及び考察

3・1 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のゲルパーキエーションクロマトグラムを Fig.1 に示した。図に示されるように 6 成分まで確認できるが、高重合度のものはそれぞれ重なり合って溶出している。

ノート 薄層クロマトグラフィー - デンシトメトリーによるエポキシ樹脂の重合度の測定

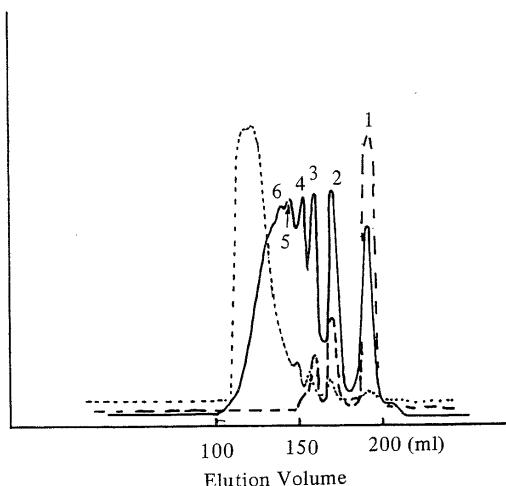


Fig.1 Chromatograms of bisphenol A type epoxy polymers

----- Average degree of polymerization

—	1 - 2
—	3 - 4
.....	- 13 -

一方、薄層クロマトグラムを Fig.2 に示した。原点付近では、テーリングを示したが、 R_f 値 0.3 ~ 0.85 にかけて 8 成分が完全に分離され、12 成分程度までの確認が可能であった。この結果を GPC 法による分離性と比較してみると、分離においては TLC 法の方がはるかにすぐれていることがわかる。

Fig.2 にみられるように、サンプル A [2, 2' - ビス(4' - グリシジルオキシフェニル)プロパンを主体とするもの]はクロマトパターンから 5 量体以下であることが明らようである。また、サンプル D [平均重合度 13 程度]はクロマトパターンから 5 量体以上であることが明らかである。このように、平均重合度 5 のものより大きく離れた試料についてもクロマトパターンのみで、分類決定上の目安となる結果が得られるものと考えられる。

一方、サンプル B [平均重合度 3 ~ 4 程度のもの]及びサンプル C [平均重合度 5 ~ 6 程度のもの]はクロマトパターンのみからの平均重合度の推定は困難である。

しかし、検出の際の紫外線吸収強度により主要ス

ポットの確認ができることから、ある程度の推定が可能である。また、以下の薄層デンシトグラム及びその積分値の結果により比較的明りょうな差別が可能である。なお、サンプル A は主成分が低重合度のオリゴマーであるにもかかわらず、原点付近に微小のスポットが生ずるが、このスポットはエポキシ環の開環によって生じた化合物^{4), 5)}で、以下の定量結果に若干の誤差を与えた。

デンシトグラムを Fig.3 に示した。

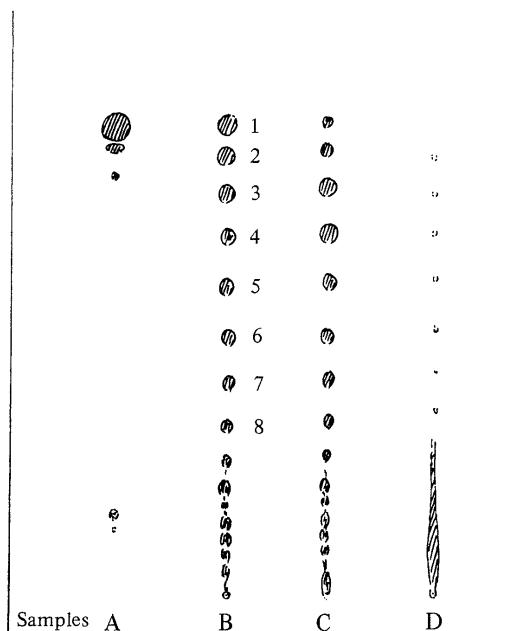


Fig.2 Thin layer Chromatograms of bisphenol A type epoxy polymers

Adsorbent : Kieslgel 60 F₂₅₄

Solvnt : Chloroform : Acetone
(100 : 25 v/v)

Detection : U.V

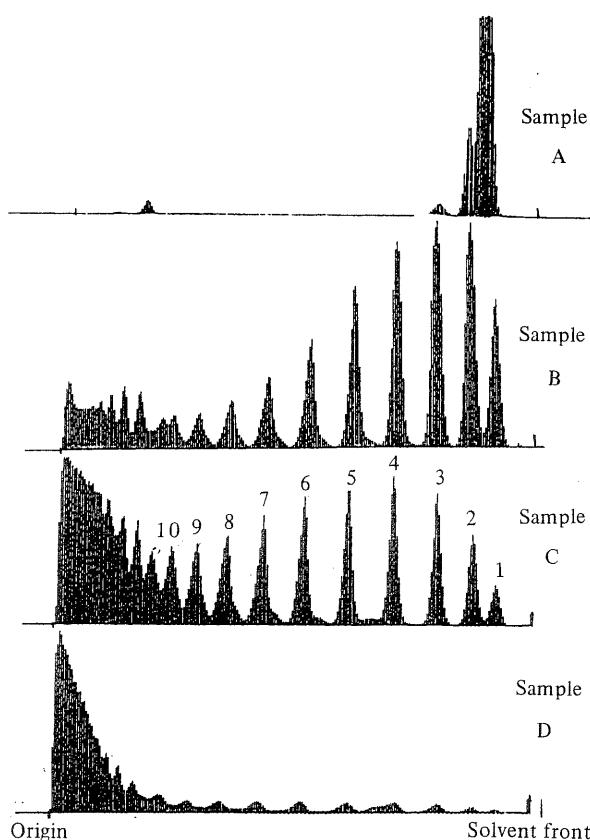


Fig.3 UV absorption profiles of bisphenol A type epoxy polymers
Wave length : Samp.277nm
Ref. 310nm
Zig zag scan : (Linearizer)

サンプル B では 2~3 量体が最多成分となっており、また、サンプル C では 4 量体が最多成分となっていて、最多成分は GPC の最大ピークとほぼ同様な結果を示している。

サンプル B について、GPC 法で求めた各ピークの定量値とデンシトメトリー法で求めた各スポットの定量値を Table 2 に示した。

GPC の結果とデンシトメトリー法の結果はほぼ近似した値を示しており、TLC 法によりビスフェノール A 型エポキシ樹脂の平均重合度を求めることが可能と考えられる。なお、GPC の定量結果は、3 回リサイクルで分離し、ひょう量した値を示したが、高重合度のものはそれぞれのピークが重

Table 2 Analytical result of a bisphenol A type epoxy polymer

Degree of polymerization	TLD* (%)	GPC** (%)
1	13.2	14.8
2	18.4	19.2
3	16.4	15.6
4	12.5	11.5
5	9.2	9.8
6	6.3	
7	4.2	
8 up	19.8	29.1
Average degree of polymerization	4.4	4.3

* TLD : Thin layer chromatography-densitometry

** GPC : Gel permeation chromatography,recycled three times

なり合った状態で定量されていて誤差が考えられ、また、分取物が量的に少ないとがらくるひょう量誤差も考えられる。また、デンシトメトリー法の定量値には前述の不純物の影響による誤差が考えられる。

したがって、両者のいずれの方法が正確な値を示しているかは一概には言えないが、TLC 法は GPC 法と同程度の精度で平均重合度を測定できると考えられる。

3・2 フェノールノボラック型エポキシ樹脂

このタイプのエポキシ樹脂は多価エポキシ基を有しているため ¹H-NMR 法及びエポキシ価法による平均重合度の測定が困難なものである。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂のゲルバーミエーションクロマトグラム、薄層クロマトグラム及びデンシトグラムを Fig.4 に示した。使用した試料は平均重合度 3 程度のものである。GPC では重合度 4 程度まで確認できるがそれぞれは重なり合った状態で分離されていて、あたかも高重合物に類似したピークパターンを示し、各ピーク間の分離は良好ではなかった(カラムが劣化していることも考えられる)。

一方、TLC では重合度 4 まで完全に分離され、重合度 7 まで確認ができた。なお、ここで使用した展開溶媒はベンゼン : �酢酸エチル (100 : 25 /) で

ノート 薄層クロマトグラフィー - デンシティメトリーによるエポキシ樹脂の重合度の測定

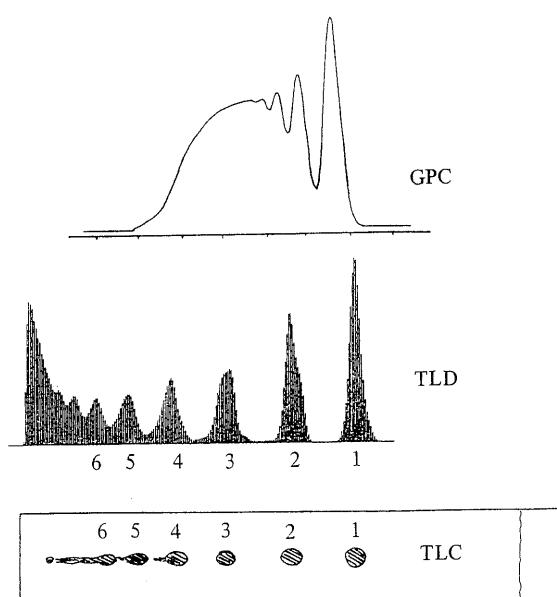


Fig.4 GPC, TLC and TLD of a phenol novolak type epoxy polymer

GPC Column :JAIGEL 2H

TLC Solvent :Benzene: Ethyl acetate
(100 : 25 v/v)

Table 3 Analytical result of a phenol novolak type epoxy polymer

Degree of polymerization	TLD (%)	GPC (%)
1	24.8	24.1
2	17.3	15.2
3	12.5	10.6
4	8.9	14.6
5	6.5	
6 up	30.0	35.5
Average degree of polymerization	3.8	4.0

TLD, GPC are the same as cited in Table 2.

あるが、酢酸エチルの混合割合を増すことにより更に高重合度のものの確認が可能である。

定量結果を Table 3 に示した。両方法とも近似した定量結果を示し、TLC 法によってフェノールノボラック型エポキシ樹脂の平均重合度の測定が可能と考えられる。

3・3 臭素化工ポキシ樹脂及びビスフェノール A 型エポキシ硬化剤

臭素化工ポキシ樹脂及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂硬化剤について GPC 及び TLC で分離した結果を Fig.5 及び Fig.6 に示した。

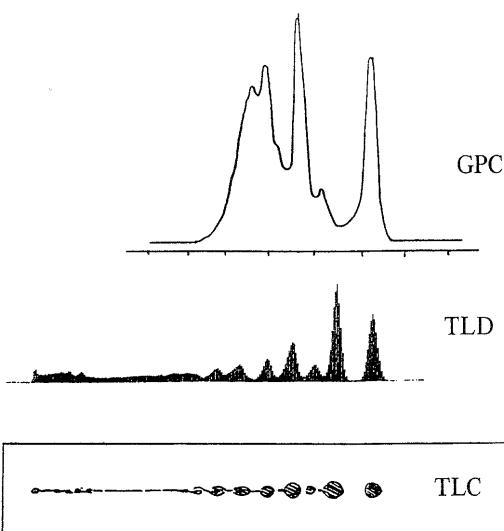


Fig.5 GPC, TLC and TLD of a brominated epoxy polymer

GPC Column : JAIGEL 2H
TLC Solvent : Benzene : Acetone
(100 : 20 v/v)

TLD Wave length : Samp. 277nm
Ref. 310nm

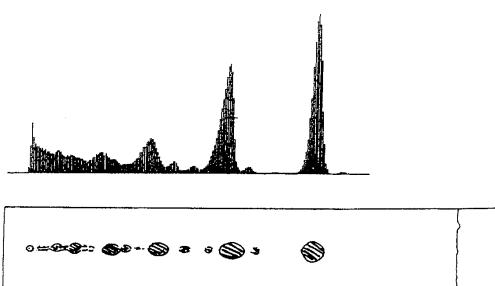


Fig.6 TLC and TLD of a bisphenol type curing agent

TLC Solvent,
Benzene : Ethyl acetate
(100 : 50 v/v)

使用した試料の平均重合度は、臭素化工ポキシ樹脂が約4、ビスフェノールA型エポキシ硬化剤が約3のものである。

TLCにおいて臭素化工ポキシ樹脂はベンゼン-アセトン(100:20/V/V)で比較的良好に分離された。しかし、臭素化工ポキシ樹脂は、臭素化されていないもの及び臭素化の度合が異なるものの混合物からなっているため、その構造の違いにより同一の重合度を有するものでもRf値が異なっている。したがって、各スポットの重合度の確認が容易でないことから、本方法はこのタイプのエポキシ樹脂の平均重合度の測定にはあまり有効でないものと考えられた。

一方、ビスフェノールA型エポキシ硬化剤においては、ベンゼン:酢酸エチル(100:50/V/V)で重合度別に分離されており、また、Table 4に示すようにGPC法とTLD法における定量結果も良く近似していることから、本方法によりおおよその平均重合度が推定できるものと考えられる。

なお、赤外吸収スペクトルにおいて、末端OH基を有するビスフェノールA型エポキシ硬化剤は末端エポキシ基を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂との判別が困難である。そこで、これらの確認には通常¹H-NMR法でエポキシ基を確認する方法等がとられるが、比較的高重合度のものについてはエポキシ基の確認が容易でない面がある。しかし、TLC法においてはFig.7に示すように両者のRf値の差によりその確認が容易であった。

Table 4 Analytical result of a bisphenol A type curing agent

Degree of polymerization	TLD (%)	GPC (%)
1	39	36
2	26	28
3	13	15
4	6	10
5 up	16	11
Average degree of polymerization	2.5	2.4

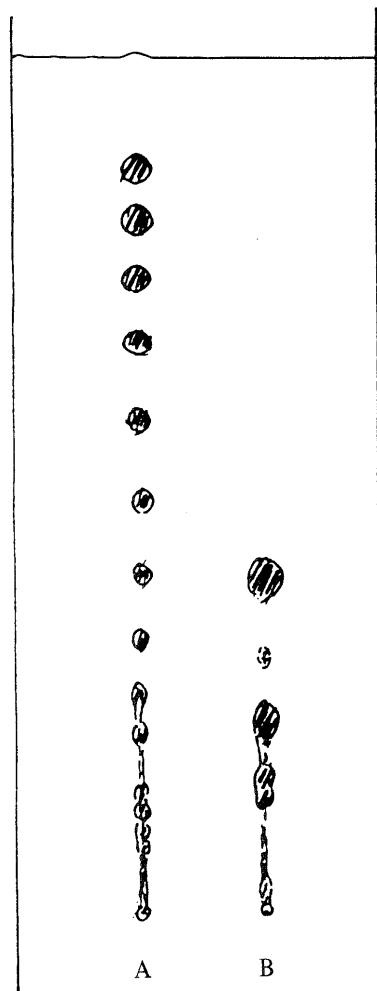


Fig.7 Thin layer chromatogram of a bisphenol A type epoxy polymer (A) and a bisphenol A type epoxy curing agent (B)

Adsorbent : Kieselgel 60 F₂₅₄

Solvent : Chloroform : Acetone
(100:25 v/v)

4 要 約

TLC 法により各種タイプのエポキシ樹脂を分離し、デンシトメーターにより平均重合度を求めた。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を TLC 法で分離した結果、重合度 8 まで完全に分離され、重合度 12 度まで確認ができた。また、デンシトメーターにより各スポットを定量し、平均重合度を求めた結果、GPC と同程度の精度で測定できた。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂についても同様に比較的良好な平均重合度の測定が行えた。

また、末端 OH 基を有するビスフェノール A 型エポキシ硬化剤と末端エポキシ基を有するビスフェノール A 型エポキシ樹脂の判別が TLC 法で容易に行えた。

本法は迅速性と簡便性を考慮すればエポキシ樹脂の平均重合度の測定に有効な方法で、税関分析に利用できるものと考えられる。

文 献

- 1) 橋本邦之：“エポキシ樹脂” プラスチック材料講座, 1, 43 (1969) 日刊工業新聞社
- 2) 垣内弘：“エポキシ樹脂”, 12, 昭晃堂 (1970)
- 3) 門板忠雄：本誌, 21, 85 (1980)
- 4) 黒田正範, 工藤清勝：分化, 30, 174 (1981)
- 5) 石黒 進：A&R, 15 No12 529 (1977)