

## Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола А методом ТСХ

<sup>1</sup>О.Б. Рудаков\*, <sup>1</sup>Е.А. Хорохордина, <sup>1</sup>С.С. Глазков,  
<sup>1</sup>А.М. Хорохордин, <sup>2</sup>А.С. Губин

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет,  
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84  
<sup>2</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
Российская Федерация, 394036 Россия, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

\*Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: robi57@mail.ru

Поступила в редакцию 31 марта 2017 г. 2017 г., после доработки – 20 апреля 2017 г.

В контроле процесса отверждения эпоксидной смолы марки ЭД-20 использовали методику определения в ней свободного бисфенола А (**БФА**) с помощью ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией (**ЦЦМ**). Для проявления хроматографических пятен БФА применяли две цветных реакции. По цветометрическим параметрам двух электронных изображений проявленных пятен в цветовой модели *RGB* строили лепестковые диаграммы (**ЛД**), геометрические параметры которых (площадь, периметр, форма) зависят от природы и концентрации аналита. В исследованиях использовали отвердители аминного типа – полиэтиленполиамин (ПЭПА) и Этал-45М. Формальная кинетика превращений БФА в реакционной массе удовлетворительно подчиняется уравнению первого порядка. В ходе реакции отверждения смолы ЭД-20 отвердителем ПЭПА при 100 °С период полупревращения БФА равен ~ 14 минутам, а при использовании Этал-45М при 50 °С он сокращается до ~ 6 минут. Контроль отверждения осуществляли также методом ИК-спектроскопии. Этот метод позволяет контролировать изменение содержания в смоле эпоксидных групп по изменению оптической плотности характеристических полос (915 см<sup>-1</sup>), но недостаточно эффективен в контроле содержания групп –ОН фенольного типа. Данные, полученные методом ТСХ в тандеме с ЦЦМ, хорошо дополняют ИК-спектроскопическую информацию, демонстрируют высокую специфичность методики по отношению к группам –ОН фенольного типа, что позволяет контролировать содержание свободного БФА в образцах отвержденных эпоксидных смол.

**Ключевые слова:** бисфенол А, тонкослойная хроматография (ТСХ), ИК-спектроскопия, цифровая цветометрия, эпоксидная смола.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 2, pp. 135-143

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.2.004

## Control of the epoxy resin curing process according to the free bisphenol A content by TLC

<sup>1</sup>O.B. Rudakov\*, <sup>1</sup>E.A. Khorokhordina, <sup>1</sup>S.S. Glazkov,  
<sup>1</sup>A.M. Khorokhordin, <sup>2</sup>A.S. Gubin

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, ul. 20-letiya Oktiabria, 84, Voronezh, 394006, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State University of Engineering Technology, pr. Revoliutsii, 19, Voronezh, 394036, Russian Federation

\*Corresponding author: Oleg B. Rudakov, E-mail: robi57@mail.ru

Submitted 31 March 2017, received in revised form – 20 April 2017

A method of determination of free bisphenol A (**BPA**) by TLC in combination with digital colorimetry (**DC**) was used to control the curing process of ED-20 brand epoxy resin. For the development of BPA chromatographic stains, 2 color reactions were used. According to the colorimetric parameters of the 2 electronic images of the developed spots in the RGB color model, petal diagrams (**PD**) were constructed

whose geometric parameters (area, perimeter, shape) depend on the nature and concentration of the analyte. Amin type hardeners - polyethylene polyamine (PEPA) and Ethal-45M were used in these studies. The formal kinetics of BPA transformations in the reaction mass satisfies the first-order equation satisfactorily. During the curing reaction of ED-20 resin with PEPA hardener at 100 °C, the BPA half-conversion period is ~ 14 min, and when using Ethal-45M at 50 °C it is reduced to ~ 6 min. The curing control was carried out by the IR- spectroscopy method. This method makes it possible to control the change of the content of the epoxy groups in the resin based on the variation of the characteristic bands (915 cm<sup>-1</sup>) optical density, but it is not sufficiently effective in controlling the content of the hydroxyl groups of the phenolic type. The data obtained by the TLC method in tandem with the DC complement the IR- spectroscopic information well and demonstrate the high specificity of this technique with respect to the -OH groups of the phenolic type, which makes it possible to control the content of the free BPA in the samples of cured epoxy resins.

**Key words:** thin layer chromatography (TLC), digital colorimetry, bisphenol A, epoxy resin, IR spectroscopy.

## Введение

Эпоксидные смолы (ЭС) – один из широко используемых классов реакционноспособных олигомеров. Наиболее распространённые ЭС – продукты поликонденсации эпихлоргидрина с фенолами, чаще всего со свободным бисфенолом А (БФА) (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан), который таким образом является одним из ключевых мономеров в производстве ЭС и поликарбонатных пластиков. Простая эфирная связь и наличие ароматических колец придают этим смолам высокую химическую инертность и термостойкость, а также способствуют высокой адгезии ЭС. Эти смолы используют для изделий из стеклопластика после отливки в форму, которые при необходимости можно дополнительно обрабатывать обрезкой и шлифовкой.

ЭС часто применяют для изготовления половых покрытий, как методом налива, так и в составе паркетных изделий, например, торцевых [1, 2]. Качество отвержденного эпоксидного олигомера определяют не только физико-механические свойства материала, конструкции или изделия, но и химико-экологические показатели, которые существенно влияют на области применения, особенно в гражданском строительстве, где экологические требования оказываются решающими [3-5]. Но определение свободного БФА в ЭС обусловлено не только необходимостью контроля качества и безопасности полимерсодержащих материалов и изделий, важным аспектом химической технологии ЭС является контроль соотношения БФА и других компонентов в реакции для получения оптимального по свойствам полимера. Для цеховых лабораторий представляют интерес бюджетные способы контроля БФА, к которым относится ТСХ [6, 7]. В работе [7] описана методика определения БФА в пластиках с применением ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией (ЦЦМ). В отличие от стандартного приема – использования одной хромофорной реакции для проявления хроматографических пятен и определения их площади с помощью видеоденситометра, предложено использовать две цветных реакции. Цветометрические параметры двух электронных изображений в цветовой модели RGB представляют в виде лепестковой диаграммы (ЛД),

геометрические параметры которой (площадь, периметр, форма) зависят от природы и концентрации аналита. Такой прием ранее использовали для идентификации и количественного анализа аминокислот и фенолов в водных растворах с помощью ЦЦМ [8-10]. Применяя ЦЦМ, можно контролировать аналиты не только в растворах, но и аналиты, сорбированные на твердой поверхности поризованных материалов [8-11], в том числе на хроматографических пластинах.

В идентификации, контроле качества и безопасности полимерных материалов большую роль играет метод ИК-спектроскопии, который служит не только способом получения «отпечатков пальцев» аналита в виде ИК-спектров, характерных для того или иного полимера. Этим методом можно количественно контролировать в твердой матрице полимера содержание тех или иных функциональных групп, в частности эпоксидных в ЭС [12-15].

Целью работы явилось изучение возможности контроля содержания свободного БФА в образцах отверждаемой ЭС с применением ТСХ в сочетании с ЦЦМ и альтернативный контроль процессов взаимодействия отвердителей и ЭС с помощью ИК-спектроскопии.

## Экспериментальная часть

Объекты исследования: эпоксидно-диановая неотвержденная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), полученная поликонденсацией БФА и эпихлоргидрина. Для ее отверждения применяли аминные отвердители ПЭПА (ТУ 2413-357-00203447-99) и Этал-45М (ТУ 2257-045-18826195-01). ПЭПА представляет собой смесь линейных и разветвленных этиленовых и пиперазинсодержащих этиленовых полиаминов со средним молекулярным весом ~220-250 и широкой полидисперсностью. В состав ПЭПА входят продукты от диэтилентриамин (ДЭТА) и N-β-аминоэтилпиперазина до соединений с 6-7 атомами азота в цепи. Несмотря на вариативность состава ПЭПА, этот отвердитель широко применяется из-за дешевизны и доступности сырья для его получения. Что касается отвердителя Этал-45М, производимого фирмой «Эпитал» (Москва), фирма не раскрывает структуру продуктов, сообщая только то, что они являются производными арома-

тических аминов. В состав Этал-45М по некоторым данным входит также салициловая кислота [16].

**Процедура отверждения.** С помощью стеклянной палочки брали навеску ЭС ~10 г и помещали в две сухие колбы емкостью 100 см<sup>3</sup>. По разности масс пустой колбы и колбы с навеской определяли точную массу навески смолы. Затем помещали 1 г отвердителя ПЭПА в колбу с навеской смолы (соотношение ЭС / ПЭПА = 10 : 1) и 5 г отвердителя Этал-45М в колбу с навеской смолы (соотношение ЭС / Этал-45М – 2 : 1). После чего способом отливки в форму готовили партии образцов кубов с длиной ребра 10 мм. Полученные образцы выдерживали в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С (для ПЭПА) и при температуре 50 ± 5 °С (для Этал-45М) в течение от 7.5 до 120 мин.

**Определение методом ТСХ, совмещенным с ЦЦМ.** Образцы измельчали и взвешивали на аналитических весах массу навески ~0.5 г с точностью ±0.002 г. Навеску помещали в коническую плоскодонную колбу и приливали мерным цилиндром 10 см<sup>3</sup> смесь ацетонитрил – этилацетат (85 : 15 об. %). Колбу закрывали притертой пробкой и встряхивали 15 минут на орбитальном шейкере OS-20. После этого микрошприцем отбирали 5 мкл раствора для анализа методом ТСХ. Определение проводили на тонкослойной пластине марки Sorbfil (Краснодар), размером 12.5×5 см, сорбент – силикагель с зернением 5-12 мкм. Пробу – 5 мкл анализируемого раствора, наносили на линию старта. Пластины помещали в стеклянную камеру с 30 см<sup>3</sup> подвижной фазы (хлороформ – этилацетат – уксусная кислота, 50 : 50 : 1). Для проявления хроматографических пятен БФА применяли две цветных реакции: 1) обработка 0.1 н. раствором KMnO<sub>4</sub> в разбавленной уксусной кислоте (желтые пятна на розовом фоне); 2) обработка смесью хлорида железа (III) и феррицианида калия (синие пятна). Для регистрации видеосигнала использовали портативный ручной сканер ION COPYCAT. Изображения свежих хроматографических пятен регистрировали и анализировали с помощью программы Adobe Photoshop (версия CS3). Полученные цветометрические данные представляли в виде ЛД с 6 осями в полярных координатах, отражающих значения интенсивности ( $F_i$ ) цветовых координат в модели RGB в единой последовательности  $R_1, G_1, B_1, R_2, G_2, B_2$ , где индекс 1 и 2 относятся к первой и второй цветным реакциям. Фигура ЛД – интегральный показатель, являющийся вторичным цифровым сигналом, полученным в результате цифровой обработки двух электронных изображений в оболочке ПО Microsoft Excel. В этом же ПО реализован алгоритм расчета геометрических размеров ЛД – периметра  $P$  и площади  $S$ .

Градуировочное уравнение зависимости площади ЛД от концентрации БФА (степень аппроксимации  $R^2 = 0.991$ ):

$$S = [(-34.2 \pm 1.1) C + (15.0 \pm 0.9)] \cdot 10^3 \quad (1)$$

Градуировочное уравнение зависимости периметра ЛД от концентрации БФА (степень аппроксимации  $R^2=0,983$ ):

$$P = [(-7.4 \pm 0.2) C + (5.1 \pm 0.3)] \cdot 10^2. \quad (2)$$

Диапазон концентраций БФА составлял  $C = 0.05-0.5$  г/л.

Идентификацию хроматографических зон осуществляли также по величине  $R_f$  анализа, извлеченного из ЭС и тестового образца.

**Методика ИК спектроскопии ЭС.** ИК-спектры регистрировали с применением ИК-Фурье спектрометра «ИнфраЛЮМ ФТ-08» (Россия). Спектр поглощения и обработку результатов проводили с применением ПО СпектраЛЮМ. Для уменьшения влияния шумов и появления вторичных экстремумов проводили аподизацию Бесселя. С целью получения оптимального значения сигнал/шум оптимизировали время накопления и количество сканов.

Для анализа жидких образцов смолы марки ЭД-20 использовали приставку многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) фирмы PIKE TECHNOLOGIES с кристаллом из селенида цинка. Анализ проводили с применением приставки с кристаллической пластиной с углублением, 1 см<sup>3</sup> образца смолы ЭД-20 вносили в углубление таким образом, чтобы поверхность была полностью покрыта слоем жидкой фазы. Пластины помещали в приставку и накрывали сверху крышкой. Измерения проводили в диапазоне от 800 до 4000 см<sup>-1</sup>, время накопления – 60 с, количество сканов – 50, разрешение спектра – 2 см<sup>-1</sup>.

Анализ твердых образцов выполняли с применением приставки EasiDiff™, принцип работы которой основан на явлении диффузного отражения. Взвешивали 10.0 г KBr марки для ИК-спектроскопии (PIKE TECHNOLOGIES) и 0.5 г твердого образца, растирали смесь в агатовой ступке до состояния однородной пудры. Полученную смесь помещали в одну из кювет приставки EasiDiff™, плотно утрамбовывая и выравнивая поверхность скребком. Во вторую кювету помещали чистый измельченный KBr (образец сравнения). Условия проведения анализа на приставке EasiDiff™: время накопления – 60 с, количество сканов – 50, границы спектрального диапазона от 800 до 4000 см<sup>-1</sup>.

## Результаты и их обсуждение

**Качественная идентификация БФА по данным ТСХ и ЦЦМ.** Как показали данные ТСХ (табл. 1),  $R_f$  свободных фенольных компонентов, выделяющихся из неотвержденной и отвержденной ЭС практически совпадают с  $R_f$  тестового образца БФА. Полученные из цифровых изображений параметры цветности двух реакций в виде ЛД подвергли морфометрическому анализу по методике, предложен-

**Таблица 1**

Параметры удерживания на силикагеле «Sorbfil» свободных фенольных компонентов, выделенных из ЭС. Подвижная фаза хлороформ – этилацетат – уксусная кислота (50 : 50 : 1)

**Table 1**

Retention parameters on the silica gel “Sorbfil” of the free phenolic components isolated from the ER. The mobile phase of chloroform-ethyl acetate-acetic acid (50 : 50 : 1)

| Аналит   | $R_f$ |
|--|-------|
| БФА (стандарт)   | 0.73  |
| Компонент, выделенный из ЭД-20                               | 0.72  |
| Компонент, выделенный из отвержденной смолы (ЭД-20+ПЭПА)     | 0.72  |
| Компонент, выделенный из отвержденной смолы (ЭД-20+Этал-45М) | 0.70  |
| Фенол (тестовое вещество)                                    | 0.67  |

ной в работе [8]. Судя по визуальной оценке форм ЛД (рис. 1), и по итогам сопоставления данных табл. 2, в которой приведены критерии подобия  $\epsilon$  фигур ЛД (чем ближе к 0 величина  $\epsilon$  сравниваемых фигур, тем больше степень идентичности) можно заключить, что по параметрам цветности, компоненты,

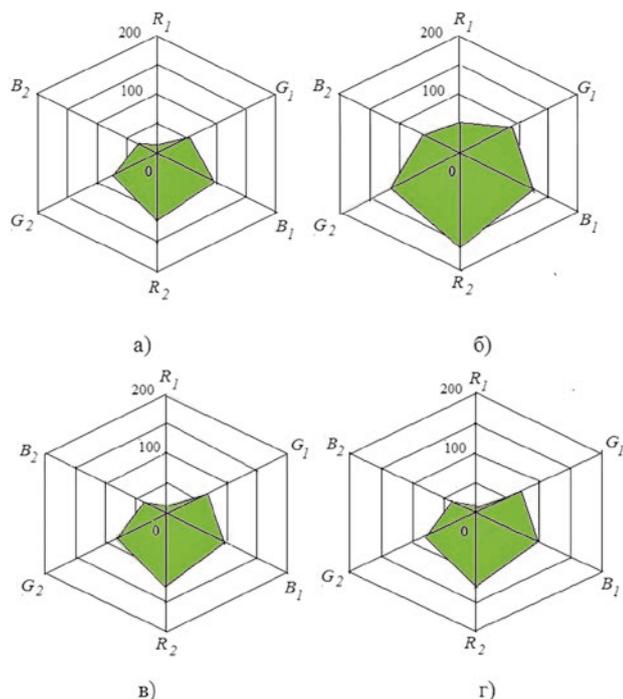


Рис. 1. Профили ЛД: а – стандартный образец БФА; б – компонент, выделенный из смеси ЭД-20 + Этал-45М (2 : 1) через 15 минут реакции; в – компонент, выделенный из неотвержденной ЭД-20; г – компонент, выделенный из смеси ЭД-20+ПЭПА (10 : 1) через 30 мин реакции

Fig. 1 PD profiles: a – a standard BPA sample; б – a component isolated from a mixture of ED-20 + Ethal-45M (2 : 1) after 15 min of reaction; в – a component isolated from uncured ED-20; г – a component isolated from a mixture of ED-20 + PEPA (10 : 1) after 30 min of reaction

**Таблица 2**

Параметры подобия  $\epsilon$  фигур ЛД для БФА и компонентов, выделенных из неотвержденной и отвержденной смолы ЭД-20

**Table 2**

Similarity parameters  $\epsilon$  of PD figures for BPA and components isolated from the uncertified and rejected ED-20 resin

| Вещество   | $\epsilon$ |
|--|------------|
| БФА (стандарт)   | 0.000      |
| Фенольный компонент, выделенный из ЭД-20                               | 0.058      |
| Фенольный компонент, выделенный из отвержденной смолы (ЭД-20 + ПЭПА)   | 0.068      |
| Фенольный компонент, выделенный из отвержденной смолы (ЭД-20+Этал-45М) | 0.099      |
| Фенол (тестовое вещество)  | 0.350      |

выделяемые из неотвержденной и отвержденных образцов ЭС, лишь на 6-10 % отличаются от стандартного образца БФА. Это указывает на то, что выделяется именно БФА, но в образцах ЭС могут быть свободные примеси и других компонентов, дающих цветные реакции с использованными хромофорными реагентами. Как известно, БФА выпускается в зависимости от степени чистоты высшего, 1-го и 2-го сорта и может содержать примеси. В отвердителе Этал-45М, по-видимому, также присутствуют реагирующие с хромофорами компоненты.

**Количественные определения содержания БФА в ЭС.** Геометрические размеры ЛД ( $P$  или  $S$  фигуры), как показано в [8], обратно пропорциональны концентрации аналита. Это позволяет найти по параметрам цветности градуировочные уравнения и определить содержание БФА на разных стадиях отверждения ЭС. Размер тонкослойного пятна чаще всего нелинейно зависит от концентрации аналита и, по всей видимости, определяется с большей погрешностью, чем параметры цветности [17]. В табл. 3 приведены результаты проверки методом «введено-найдено» точности определения концентрации фенола (тестовое вещество) и БФА с помощью ТСХ, совмещенной с ЦЦМ.

На рис. 2 представлены результаты определения содержания свободного БФА в образцах ЭС в зависимости от времени отверждения. Отверждение ЭС это сложный многостадийный процесс, он включает различные стадии образования пространственно-сшитой полимерной матрицы и формирования ее структуры. В зависимости от типа отвердителя этот процесс проводят при температурах от 20 до 200 °С [15-16]. Вместе с тем полученные кинетические кривые в диапазоне содержания свободного БФА в экстракте из ЭС, равном  $C = 0.05-0.5$  г/л, удовлетворительно линеаризуются в координатах  $\ln(C_0/C) - \tau$ , т.е. процесс может быть формально описан кинетическим уравнением 1 порядка. Установлено, что при использовании в

Таблица 3

Результаты проверки точности определения концентраций фенолов с помощью ТСХ, совмещенной с ЦЦМ методом «введено-найденно» ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Table 3

Results of testing the accuracy of determination of phenol concentrations by TLC, combined with the DC by the «introduced-found» method ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

| Аналит | Введено | Найдено     |         |             |         |
|--------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
|        |         | $C_s$ , г/л | $W$ , % | $C_p$ , г/л | $W$ , % |
| Фенол  | 0.100   | 0.102±0.004 | 4.2     | 0.092±0.007 | 7.3     |
| БФА    | 0.100   | 0.088±0.008 | 9.5     | 0.087±0.011 | 9.1     |

Примечание:  $C_s$  – концентрация, найденная по величине  $S$ ;  $C_p$  – концентрация, определенная по величине  $P$ .

качестве отвердителя ПЭПА усредненная константа скорости расходования свободного БФА псевдопервого порядка составляет  $8.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , период полупревращения –  $13.9 \pm 1.1$  мин. В то время как при добавлении Этал-45М к ЭД-20 константа скорости расходования БФА возрастает на порядок и становится равной  $19.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а период полупревращения БФА сокращается до  $5.9 \pm 0.6$  минут. При использовании отвердителя ПЭПА через один час в отвержденной смоле содержались только следы БФА, а при применении Этал-45М содержание БФА снижается до следового уже через 30 минут. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при полном отверждении ЭС миграция БФА в окружающую среду практически отсутствует, а значит, материа-

лы на основании отвержденной ЭД-20 безопасны при их эксплуатации.

Одним из основных параметров, квалифицирующих способность ЭС вступать в реакцию полимеризации, является массовая доля эпоксидных групп. Она характеризует среднюю молекулярную массу и является основным показателем качества при входном контроле ЭС [13-16]. В ИК-спектре ЭС идентифицированы характеристические пики деформационных колебаний связей эпоксидного (оксианового) цикла С–О при  $915 \text{ см}^{-1}$ , С–О–С при  $830 \text{ см}^{-1}$ , –С–Н при  $3057 \text{ см}^{-1}$ . В качестве аналитической полосы при этом чаще всего используют полосу поглощения в области от  $915 \text{ см}^{-1}$  [13-15]. В ИК-спектре аминного отвердителя фиксируют широкие полосы поглощения в области  $650-900 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие первичной аминогруппе. Для первичных аминов характерны также две полосы поглощения в области  $3300-3500 \text{ см}^{-1}$ . В этой же области реализуется широкая полоса поглощения ( $3200-3500 \text{ см}^{-1}$ ) вторичных гидроксильных групп, образующихся при поликонденсации.

Рассмотрим взаимодействие неотвержденного эпоксидного олигомера с отвердителями ПЭПА и Этал-45М при помощи метода ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведен ИК-спектры неотвержденной смолы ЭД-20 и БФА, на рис. 4 – ИК-спектры ЭС после отверждения в присутствии отвердителя ПЭПА и Этал-45М. В табл. 4 дана интерпретация наблюдаемых характеристических полос. В связи с тем, что ИК-спектры неотвержденного и отвержденных образцов ЭС регистрировали в разных условиях, не вполне корректным является сопоставление абсолютных значений оптических плотностей в максимумах полос поглощения. В связи с этим на рис. 5 представлена динамика относительных изменений оптической плотности в максимуме характеристических полос поглощения  $A/A_s$ , где в качестве стандартной полосы поглощения выбраны колебания алифатического фрагмента –СН<sub>2</sub>– средней интенсивности при  $1362 \text{ см}^{-1}$ , слабо изменяющиеся от степени отверждения. В ИК-спектре образцов отвержденного продукта пик деформационных колебаний при  $915 \text{ см}^{-1}$ , характерный для эпоксидной группы, наиболее часто применяемый для контроля степени отверждения ЭС, закономерно уменьшается в отвержденных смолах в зависимости от

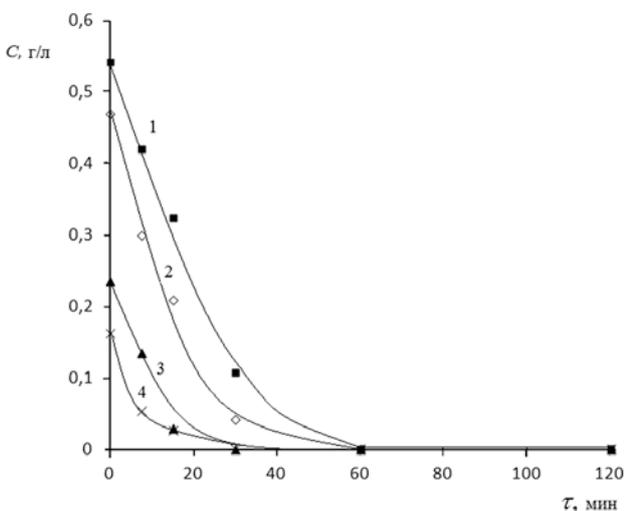


Рис. 2. Зависимости концентрации БФА от времени отверждения в смесях ЭД-20+ПЭПА (10 : 1): 1 – найденная по градуировочному уравнению (1); 2 – найденная по градуировочному уравнению (2); а также в смесях ЭД-20 + Этал -45М (2 : 1); 3 – найденная по градуировочному уравнению (1); 4 – найденная по градуировочному уравнению (2)

Fig. 2 Dependence of BPA concentration on curing time in ED-20 + PEPA (10 : 1) mixtures: 1 – found by the calibration equation (1); 2 – found from the calibration equation (2); а также в смесях ЭД-20 + Ethal-45М (2 : 1); 3 – found from the calibration equation (1); 4 - found from the calibration equation (2)

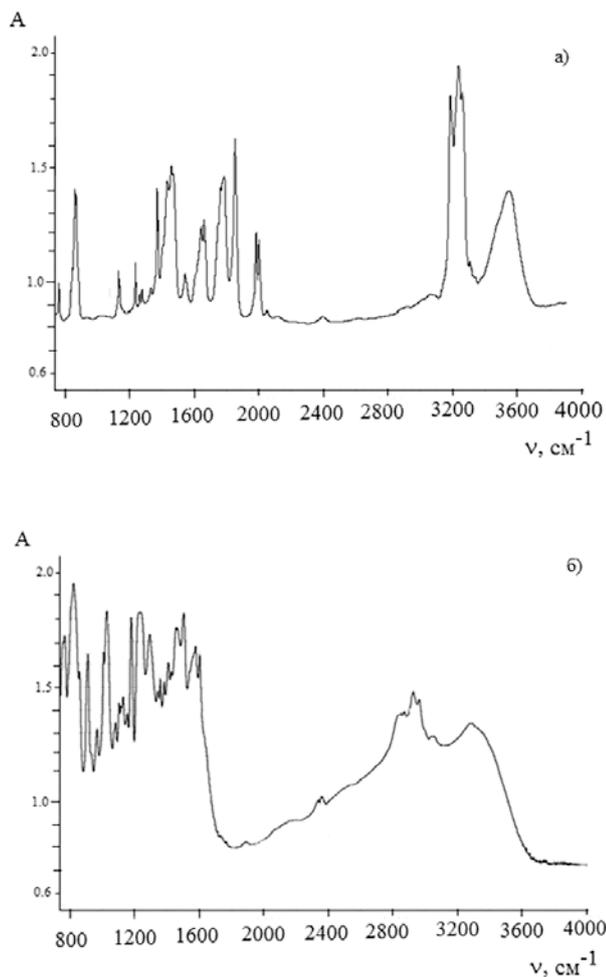


Рис. 3. ИК-спектры: а – ИК-спектр БФА; б – неотвержденной смолы ЭД-20

Fig. 3. IR- spectra: а – IR- spectrum of BPA; б – uncured resin ED-20

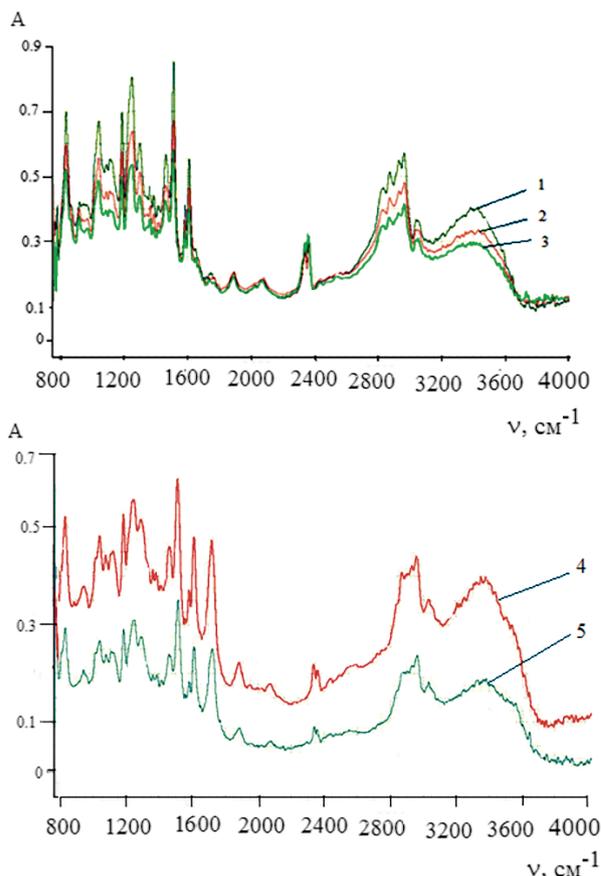


Рис. 4. ИК-спектры: 1 – смеси ЭД-20 + ПЭПА (10 : 1) после отверждения через 15 минут; 2 – 30 минут; 3 – 1 час; 4 – смеси ЭД-20 + Этал – 45М (2 : 1) после отверждения через 30 минут; 5 – смеси ЭД-20 + Этал-45М (2 : 1) через 1 час

Fig. 4. IR- spectra: 1 – a mixture of ED-20 + PEPA (10 : 1) after curing for 15 min; 2 – 30 min; 3 – 1 hour; 4 – a mixture of ED-20 + Ethal-45M (2 : 1) after curing for 30 min; 5 – a mixture of ED-20 + Ethal -45M (2 : 1) after 1 hour

Таблица 4

Характеристические полосы поглощения функциональных групп и молекулярных фрагментов [12-15]

Table 4

Characteristic absorption bands of functional groups and molecular fragments [12-15]

| Волновое число, см <sup>-1</sup> | Отнесение полос к функциональным группам и молекулярным фрагментам |
|----------------------------------|--|
| 830                              | C-O (эпоксиды)   |
| 915, 925                         | -CH <sub>2</sub> -O-CH (эпоксиды, эфиры)                           |
| 1035                             | -C-O-C- (эпоксиды, эфиры)  |
| 1081, 1132                       | -O-C-C (простой эфир)  |
| 1184, 1247                       | C-O  |
| 1362, 1372                       | -CH <sub>2</sub> -, C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              |
| 1455                             | -CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub>                               |
| 1502                             | C-C (аромат. кольцо)   |
| 1608                             | C=C (аромат. кольцо)   |
| 2850                             | -CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub>                               |
| 2925, 2967                       | -CH <sub>2</sub> - C-H (аромат. и алифат.)                         |
| 3057                             | -C-H (эпоксиды)  |
| 3340                             | -NH <sub>2</sub> и >NH   |
| 3400                             | -C-OH  |
| 3646                             | Ph-OH (БФА)  |

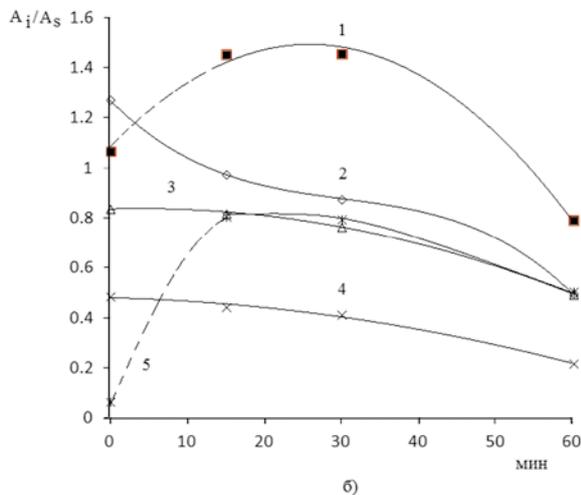
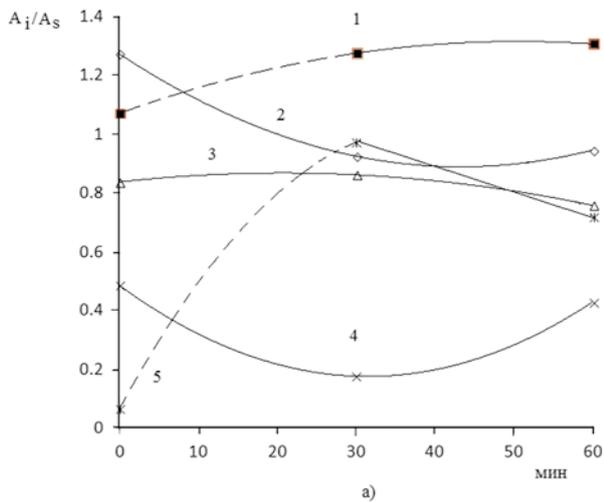


Рис. 5. Динамика изменения отношений оптических плотностей полос поглощения  $A_i/A_s$  в разных образцах: а – ЭС отвержденная Этал-45М; б – ЭС отвержденная ПЭПА. 1 –  $A_{830}/A_{1362}$ ; 2 –  $A_{915}/A_{1362}$ ; 3 –  $A_{3037}/A_{1362}$ ; 4 –  $A_{4646}/A_{1362}$ ; 5 –  $A_{4340}/A_{1362}$

Fig. 5. Dynamics of the change in the ratio of the optical densities of the absorption bands of  $A_i/A_s$  in different samples: а – ER cured Etal-45M; б – ER cured PEPA. 1 –  $A_{830}/A_{1362}$ ; 2 –  $A_{915}/A_{1362}$ ; 3 –  $A_{3037}/A_{1362}$ ; 4 –  $A_{4646}/A_{1362}$ ; 5 –  $A_{4340}/A_{1362}$

времени отверждения. Относительное уменьшение интенсивности от времени отверждения характерно и для пика  $830\text{ см}^{-1}$  (колебания С–О в эпоксиде), но только для отвержденных ЭС с помощью ПЭПА. В этой области контроль над эпоксидной группой затруднен, так как мешает поглощение первичных аминов. Этим обстоятельством можно объяснить наблюдаемые различия в интенсивности пика  $830\text{ см}^{-1}$  неотвержденного и отвержденных образцов ЭС. Пик деформационных колебаний связи С–Н эпоксидного цикла при  $3057\text{ см}^{-1}$  в отвержденных образцах более информативен, он имеет тенденцию уменьшаться в отвержденных образцах. Контролировать относительную интенсивность полосы поглощения группы –ОН фе-

нольного типа (для БФА она наблюдается при  $3646\text{ см}^{-1}$ ) сложнее, так как в близкой области интенсивно поглощают спиртовые группы –ОН, алифатические и ароматические амины. Если в присутствии ПЭПА мы наблюдаем ожидаемое уменьшение поглощения в этой области, то в присутствии Этал-45М скорее всего имеет место суперпозиция пиков поглощения гидроксидов и аминогрупп различного характера. О наличии в отверждаемой смоле разного типа отвердителей и разного характера процесса отверждения можно судить также по поглощению первичных и вторичных аминогрупп в области  $3340\text{ см}^{-1}$ . Оно близко к фоновому в неотвержденной смоле (отсутствуют отвердители). В образцах после отверждения со временем от 15 до 60 минут интенсивность поглощения в этой области уменьшается, свидетельствуя о большей полноте расхода отвердителя.

### Выводы

Применение тандема ТСХ и цифровой цветометрии для определения концентрации свободного БФА в отвержденной смоле марки ЭД-20, повышает информативность хроматографического способа за счет увеличения количества регистрируемых аналитических сигналов. Наряду с параметрами хроматографического удерживания в идентификации учитываются интенсивности трех цветовых компонент R, G и B двух цветных реакций, которые зависят не только от концентрации фенола, но и от его природы.

Предлагаемая методика ТСХ отличается простотой приемов подготовки пробы, низкой стоимостью единичного анализа, экспрессностью, в отличие от колоночной газовой или жидкостной хроматографии при пробоподготовке не требуется отделять смолу от раствора аналита с помощью экстракционных или сорбционных способов, так как смола остается на старте на пластине, применяемой одноразово, что сокращает время анализа на 40-50 минут.

Данные, полученные методом ТСХ хорошо дополняют ИК-спектроскопическую информацию о процессе отверждения, демонстрируют высокую специфичность методики по отношению к группам –ОН фенольного типа, что позволяет контролировать содержание свободного БФА в образцах эпоксидных смол.

### Литература

1. Глазков С.С. Методология создания наполненных композитов из вторичных полимеров на основе моделей совмещения компонентов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06. Бийск, 2010. 40 с.
2. Глазков С.С. Стабилизация торцевой паркетной шашки с использованием эпоксидной смолы // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 7(59). С. 57-65.

3. Хроматография в контроле качества и безопасности строительных материалов / О.Б. Рудаков [и др.] // Аналитика и контроль. 2016. № 4. С. 254-265.
4. Жолдакова З.И., Сеницына О.О., Харчевникова Н.В. Современное состояние вопроса о токсичности бисфенола А при воздействии в дозах, близких к признанным безопасными // Токсикологический вестник. 2012. № 4. С. 19-25.
5. Чан Хай Данг, Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола А в пластиковой таре // Научный Вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015. № 11. С. 94-98
6. Определение бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах и экстрактах методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией / О.Б. Рудаков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 5. С. 686-694.
7. Определение бисфенола А в эпоксидной смоле методом тонкослойной хроматографии / Е.А. Хорохордина [и др.] // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 9. С. 94-99.
8. Рудакова Л.В., Кудухова И. Г. Усовершенствование способа определения аминокислот по цветным реакциям с применением цифровых технологий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 12. С. 20-25.
9. Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий / О.Б. Рудаков [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 4. С. 570-579.
10. Tran Hai Dang, Rudakov O.B., Khorokhordina E.A. Realization of the digital technologies in determination of phenols in water solutions by a method of a thin-layer chromatography // Tap chi khoa hoc & cong nghe (Journal of Science and Technology). 2014. V. 16. P. 167-170.
11. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2011. Т. 52, № 1. С. 36-42.
12. Дятлов В.А., Филатов С.Н. Применение ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием для исследования полимеров. М.: РХТУ, 2011. 60 с.
13. González M. G., Cabanelas J. G., Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins - identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology. T. Theophanides, InTech, 2012. 284 p.
14. Определение массовой доли эпоксидных групп в эпоксидных смолах марок ЭД-20 и ЭД-16 методом спектрометрии в ближнем ИК-диапазоне / Е.В. Вострокнутова [и др.] // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 4. С. 463-469.
15. Комар Л.А., Свистков А.Л., Кондюрин А.В. Молекулярно-массовое распределение промежуточных продуктов реакции отверждения эпоксидного композита // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2014. Т. 6, № 3. С.17-28.
16. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // Композитный мир. 2006. №4. С. 20-24.
17. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). В 2-х томах. М.: Наука, 1999. 753 с.

## References

1. Glazkov S.S. Metodologiya sozdaniia napolnennykh kompozitov iz vtorichnykh polimerov na osnove modelei sovmeshcheniia komponentov. Avtoref. diss. dokt. tekhn. nauk [Methodology for creating filled composites from secondary polymers based on models of alignment of components. Author's abstract diss. dr. techn. sci.]. Biisk, 2010. 40 p. (in Russian).
2. Glazkov S.S. [Stabilization of the front parquet block using epoxy resin]. Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal [Magazine of Civil Engineering], 2015, no. 7(59), pp. 57–65. doi: 10.5862/MCE.59.6 (in Russian).
3. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Groshev E.N., Khorokhordin A.M. [Chromatography in the control of the quality and safety of building materials]. Analitika i kontrol' [Analysis and control], 2016, no. 4, pp. 254-265. doi: 10.15826/analitika.2016.20.4.008 (in Russian).
4. Zholdakova Z.I., Sinityna O.O., Kharchevnikova N.V. [The current state of the issue of the toxicity of bisphenol A when exposed to doses close to those recognized as safe]. Toksikologicheskii vestnik [Toxicological Herald], 2012, no. 4, pp. 19-25 (in Russian).
5. Tran Hai Dang, Khorokhordina E.A., Rudakov O.B. [Chromatography-mass spectrometric determination of bisphenol A in plastic tape]. Nauchnyi Vestnik Voronezhskogo GASU. Serii: Fiziko-khimicheskie problemy i vysokie tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniia [Scientific Herald of the Voronezh GASU. Series: Physical and chemical problems and high technology of building materials], 2015, no. 11, pp. 94-98 (in Russian).
6. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Tran Hai Dang, Rudakova L.V. [Determination of bisphenol A, nonylphenol and triclosan in materials and extracts by TLC, combined with digital colorimetry]. Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes], 2016, vol. 16, no. 5. pp. 686-694 (in Russian).
7. Khorokhordina E.A., Rudakov O.B., Tran Hai Dang, Khorokhordin A.M. [Determination of bisphenol A epoxy resin TLC]. Nauchnyi vestnik VGASU. Serii: Fiziko-khimicheskie problemy i vysokie tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniia [Scientific Bulletin VGASU. Series: Physical and chemical problems of building materials and high technology], 2014, no. 9, pp. 94-99 (in Russian).
8. Rudakova L.V., Kudukhova I.G. [Improvement of the method for determining amino acids by color reactions using digital technologies]. Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov [Factory laboratory. Diagnostics of materials], 2012, vol.78, no.12, pp. 20-25 (in Russian).
9. Rudakov O.B., Rudakova L.V., Kudukhova I.G., Golovinsky P.A., Khorokhordina E.A., Groshev E.N. [Improvement of the method for the determination of phenols by color reactions using digital technologies] Analitika i kontrol' [Analysis and control], 2012, vol. 16, no. 4, pp. 570-579 (in Russian).
10. Tran Hai Dang, Rudakov O.B., Khorokhordina E.A. Realization of the digital technologies in determination of phenols in water solutions by a method of a thin-layer chromatography. Tap chi khoa hoc & cong nghe (Journal of Science and Technology), 2014, vol.16, pp. 167-170.
11. Apyray V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. [Analytical possibilities of digital colorimetric technologies. Determination of nitrite ions using polyurethane foam]. Vestnik Moskovskogo universiteta. Serii 2: Khimiia [Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry], 2011, vol. 52, no. 1, pp. 36-42 (in Russian).
12. Dyatlov V.A., Filatov S.N. Primenenie IK-spektroskopii s Fur'e-preobrazovaniem dlia issledovaniia polimerov [Application

of Fourier transform IR spectroscopy for the study of polymers]. Moscow, RHTU, 2011. 60 p. (in Russian).

13. González M. G., Cabanelas J. G., Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins - identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*. T. Theophanides, InTech, 2012. 284 p.

14. Vostroknutova E.V., Golik V.M., Saprygin A.V., Yaburov M.A. [Determination of the mass fraction of epoxy groups in epoxy resins ED-20 and ED-16 by near-IR spectrometry]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2011, vol. 15, no. 4, pp. 463-469 (in Russian).

15. Komar L.A., Svistkov A.L., Kondyurin A.V. [Molecular weight distribution of intermediate products of the curing reaction of epoxy composite]. *Vestnik Iuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiia* [Bulletin of the South Ural State University. Series: Chemistry], 2014, vol. 6, no. 3, pp.17-28 (in Russian).

16. Bobylev V.A. [Hardeners of epoxy resins]. *Kompozitnyi mir* [Composite World], 2006, no. 4, pp. 20-24 (in Russian).

17. Geiss F. *Osnovy tonkosloinoi khromatografii (planarnaia khromatografiia)*. [Fundamentals of thin-layer chromatography (planar chromatography)]. Moscow, Nauka, 1999. 753 p. (in Russian).