

УДК 541(24+64):543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ
ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Вахтина И. А., Широкова Г. В., Емелина Ч. М.,

Тараканов О. Г.

Изучена возможность фракционирования по ММ фенолформальдегидных смол методом ГПХ на сефадексах разных марок и стирогеле. При фракционировании в этиловом спирте на сефадексах разделение происходит по адсорбционному механизму, а при фракционировании в ДМФА на обоих типах насадок – по принципу ГПХ.

Фенолформальдегидные смолы резольного типа в настоящее время все шире применяют для получения пенопластов. Качество же последних, их морфологические и физико-механические свойства в решающей мере зависят от степени конденсации исходной смолы, содержания относительно высоких и низкомолекулярных олигомерных продуктов, количества непрореагировавших мономеров.

Данная работа имела целью изучение молекулярно-массовых характеристик фенолформальдегидной резольной смолы типа ФРВ-400. Проверена возможность разделения разных образцов смолы методом ГПХ на сефадексах G-15, G-25, G-50, LH-20 и стирогеле с проницаемостью 500 Å с использованием в качестве растворителя ДМФА. На сефадексе LH-20 в качестве растворителя был также опробован этиловый спирт.

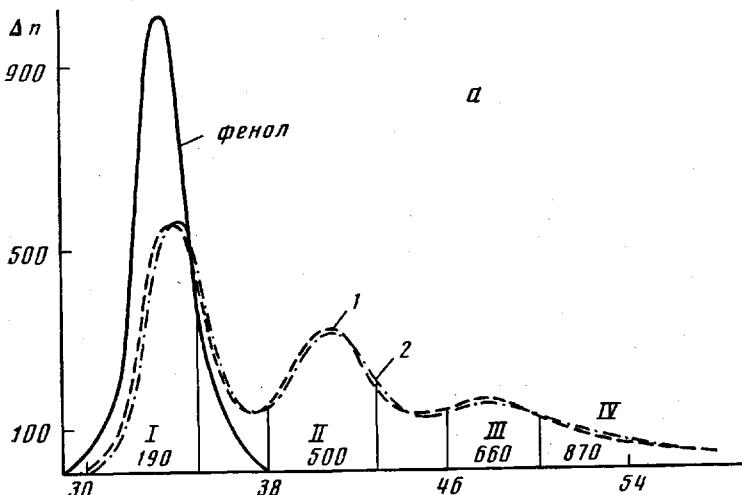


Рис. 1. Гель-хроматограммы фенолформальдегидных смол: *а* – сефадекс LH-20, элюент – этиловый спирт (свободный фенол удален из фракции I до измерения ММ); *б* – сефадекс LH-20 (сплошная кривая), G-25 (пунктир), элюент – ДМФА; *в* – сефадекс G-15 (сплошная), G-50 (пунктир), элюент – ДМФА. Номера кривых элюирования здесь и на рис. 2 и 3 соответствуют номерам образцов в табл. 2. Для свободного фенола, имеющего узкий пик, указан объем элюирования в максимуме. Цифры над абсциссой – ММ фракций I–IV

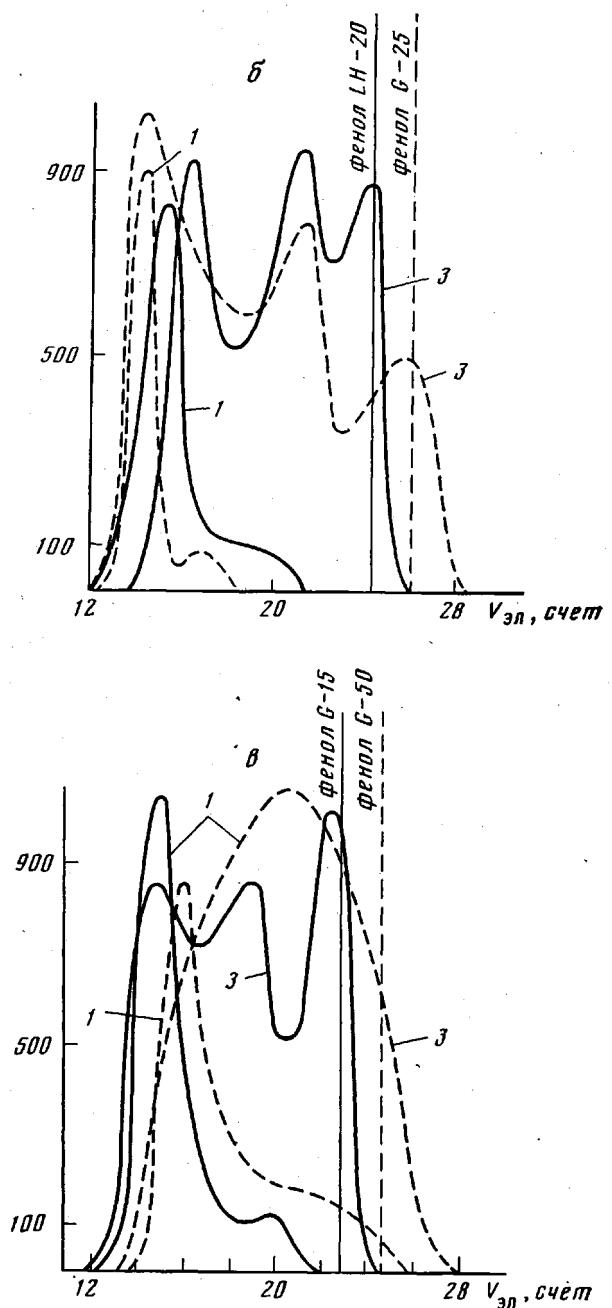


Рис. 1 б, в

Фракционирование на сефадексах осуществлялось на лабораторной установке со стеклянной колонкой высотой 70 см, с внутренним диаметром 1 см. Заполнение колонки предварительно набухшим в ДМФА (или этиловом спирте в случае его использования) сефадексом и подготовку к опыту проводили, как описано [1]. Навеску анализируемого образца 0,1 г растворяли в 1 мл ДМФА и вводили в колонку. Скорость 2 мл/мин; детектирующий прибор – интерферометр ИТР-1. Разделение на стирогеле проводили на стандартном гель-хроматографе «Вотерс-200», используя препаративную колонку высотой 120 и диаметром 2,5 см. Навеску 0,033 г вводили в виде раствора в 2 мл ДМФА. Скорость элюирования 1 мл/мин, детектор – дифференциальный рефрактометр, использовали двукратное усиление сигнала, рабочая температура 303 К. Хроматограммы анализируемых веществ получали в координатах концентраций (изменяемая в относительных единицах – по изменению инкремента показателя преломления Δn) – объем элюирования $V_{эл}$, который на всех рисунках приведен в номерах счетов. При работе на колонках с сефадексами 1 счет = 1,3 мл, на гель-хроматографе «Вотерс-200» – 1 счет = 5 мл. Использовали растворители квалификации х.ч.

Таблица 1

Качество разделения образца 3 на сефадексах разных марок

Сефадекс	Коэффициенты разделения K_p хроматографических пиков	
	I и II	II и III
LH-20	0,90	0,60
G-15	0,61	0,68
G-25	0,93	0,60
G-50	Полностью неразделенные пики	

Из приведенных на рис. 1, а гель-хроматограмм двух образцов смолы видно, что при попытке разделения на сефадексе LH-20 в этиловом спирте, свободный фенол выходит первым, и для всех образцов нисходящие ветви кривых элюирования не выходят на нуль. Весовым методом показано, что при хроматографировании образцов смолы выходит всего 50% введенного вещества. Полный выход достигается за 2 сут. Препаративное выделение фракций на этой колонке и измерение их ММ эбуллиоскопией показало, что ММ возрастает с увеличением V_{el} . На рис. 1, а указаны зоны отбора и измеренные ММ фракций. По всей вероятности, при использовании в качестве элюента этилового спирта наблюдается специфическое взаимодействие между сефадексной матрицей и ароматическим ядром фенолформальдегидной смолы, и разделение осуществляется по адсорбционному механизму. Адсорбционные эффекты при работе на сефадексах обычно проявляются в процессе разделения водорастворимых веществ [2].

Авторы работы [3] наблюдали адсорбцию при хроматографировании на сефадексах ароматических соединений, что приводило к нарушению линейности калибровочной зависимости между V_{el} и ММ. Адсорбция приводит к увеличению времени элюирования вещества из колонки, к уширению хроматографических пиков. В случае растворов в ДМФА, имеющем большое термодинамическое средство к гелю, адсорбционное взаимодействие резко снижается и разделение осуществляется по принципу ГПХ (рис. 1, б, в): в первых фракциях элюируются высокомолекулярные компоненты, последним выходит свободный фенол. Но в какой-то степени адсорбция наблюдается и здесь: фенол элюируется на стирогеле после элюирования воздуха, растворенного в ДМФА (рис. 2). Сравнивая кривые элюирования, полученные на колонках с разными марками сефадекса в ДМФА, приведенные на рис. 1, можно видеть, что на G-15 оба образца дали большие пики в области выхода высокомолекулярных компонентов (счеты 13–16), причем образец 3 имеет три четко выраженных пика, один из которых (низкомолекулярный) совпадает с выходом

Таблица 2

Молекулярные характеристики фенолформальдегидных смол

Образец, №	Молекулярные характеристики, рассчитанные из данных ГПХ *						Количество свободного фенола, вес. %	
	сефадекс LH-20			стирогель				
	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n		
1	1130	944	1,19	917	447	2,05	3,0	
3 **	503	354	1,42	1940	1220	1,59	5,4	
4	547	311	1,47	555	450	1,23	4,0	
5	713	392	1,82	691	480	1,44	4,1	
6	568	353	1,61	643	498	1,29	4,0	

* \bar{M}_w и \bar{M}_n рассчитаны без учета свободного фенола.

** Образец 3 фракционировался на стирогеле через 2,5 месяца после фракционирования его на сефадексе LH-20.

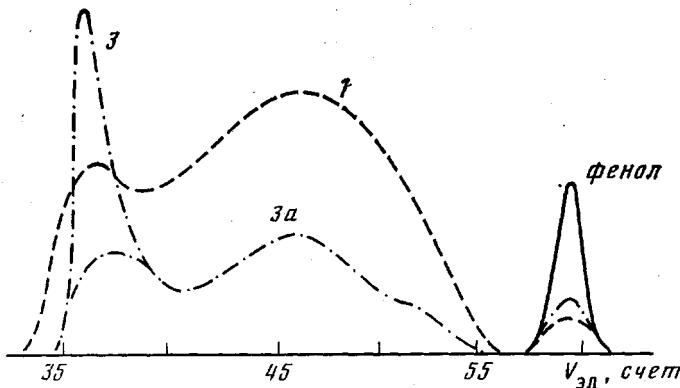


Рис. 2. Гель-хроматограммы фенолформальдегидных смол на стирогеле, элюент - ДМФА

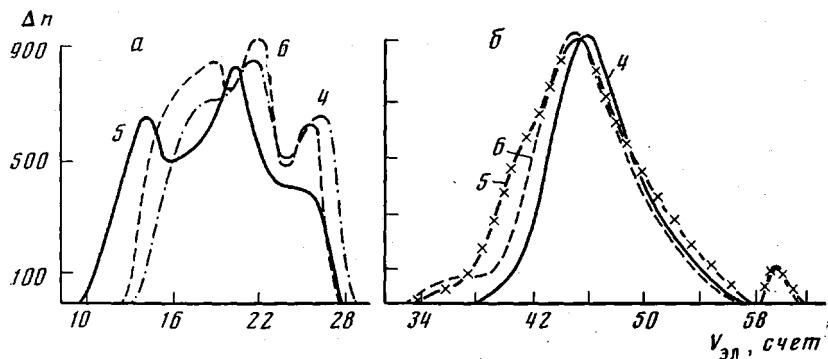


Рис. 3. Гель-хроматограммы лабораторной (4) и двух промышленных (5 и 6) партий фенолформальдегидных смол на сефадексе LH-20 (а) и стирогеле (б) в ДМФА

чистого фенола, имеющего $M=94$. Коэффициенты разделения соседних пиков были рассчитаны по формуле $K_p = \Delta V / (w_1 + w_{II})$ [4], где ΔV — разность удерживаемых объемов двух соседних пиков; w_1 — ширина пика I, w_{II} — ширина пика II.

Численные значения K_p приведены в табл. 1.

На G-25 коэффициент разделения I и II пика составил 0,93, что свидетельствует о лучшем разделении высокомолекулярных компонентов, чем на G-15. Используя G-50 в качестве насадки, получили гель-хроматограммы того же образца 3 в виде одного широкого пика (рис. 2, кризис 3, а), что свидетельствует о плохом разделении. G-50 можно использовать для разделения более высокомолекулярных смол. На сефадексе LH-20 образец 3 дал также три пика с коэффициентами разделения, близкими к K_p на G-25. Таким образом, лучшее разделение происходит на сефадексах LH-20 и G-25.

Для колонки на сефадексе LH-20 и колонки со стирогелем («Вотерс-200») построили калибровочные зависимости в координатах $V_{3\text{л}}$ — $\lg MM$, используя наработанные препаративно узкие фракции смол, MM которых были измерены эбулиоскопически. Рассчитали средние MM и индексы полидисперсности на ЭВМ ЕС-104 по программе, разработанной в ИВС АН СССР. Количество свободного фенола в образцах рассчитали по калибровочной зависимости, полученной для соответствующих колонок в координатах высота пика хроматограммы — количество фенола.

На рис. 3 приведены гель-хроматограммы образцов 4–6, снятые через 1 сут после синтеза смол одновременно на колонках с сефадексом LH-20 и со стирогелем. Как можно видеть, на сефадексе LH-20 разрешение лучше, чем на стирогеле. В табл. 2 приведены молекулярные характеристики образцов. Как видно, для образцов, проанализированных одновре-

менно (4–6), молекулярные характеристики вполне сравнимы. Сравнивать образцы, хранящиеся разное время, нельзя, так как в смоле при ее хранении продолжает протекать реакция поликонденсации, что приводит к увеличению доли высокомолекулярных фракций, которые со временем перестают растворяться в ДМФА (рис. 2, образец 3). На рис. 2 гель-хроматограмма 3а не содержит высокомолекулярных компонентов, так как они были отфильтрованы перед введением образца в колонку. Количество нерастворимой фракции ~10%. При анализе ряда других долго хранящихся партий (гель-хроматограммы не приводятся) обнаружено от 3 до 17% нерастворимой в ДМФА фракции.

Таким образом, показано, что метод ГПХ на сепадексе и стирогеле применим для анализа ММР фенолформальдегидных смол и изучения изменения их молекулярных характеристик во времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахтина И. А., Тараканов О. Г., Грачева Л. И. Пласт. массы, 1970, № 10, с. 58.
2. Дегерман Г. Гель-хроматография. М.: Мир, 1970, с. 128.
3. Кузаев А. И., Суслова Е. Н., Энтелис С. Г. Журн. физ. химии, 1974, т. 48, № 6, с. 1493.
4. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974, с. 60.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
15.II.1985

STUDY OF MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Vakhtina I. A., Shirokova G. V., Yemelina Ch. M.,
Tarakanov O. G.

Summary

The possibility of fractionation according MM of phenol-formaldehyde resins by GPC method using sephadexes of various brands and styrogel has been studied. For fractionation in ethanol on sephadexes the separation following the adsorption mechanism proceeds, while fractionation in DMFA both on sephadex and styrogel results in separation following the GPC principle.