

<https://doi.org/10.3176/chem.1984.4.09>

УДК 678.632'523'21 : 543.422.23

Хелле ЛИППМАА, Т. ВЯЛИМЯЭ, П. КРИСТЬЯНСОН

ГПХ/ЯМР ^{13}C АНАЛИЗ ФЕНОЛРЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

(Представил О. Эйзен)

Резорцинформальдегидные смолы являются важным компонентом в производстве деревянных конструкций. Однако из-за высокой стоимости резорцина перешли к созданию более дешевых, но не уступающих ему по качеству сополиконденсационных фенолрезорцинформальдегидных смол путем синтеза оксиметилфенолов (фенолоспиртов) в первой стадии процесса и конденсации их с двухатомным фенолом во второй. Своеобразие такого синтеза состоит в том, что двухатомный фенол во второй стадии поликонденсации реагирует не со свободным формальдегидом, а с оксиметильными группами фенолоспиртов, реакционная способность которых определяет скорость поликонденсации двухатомного фенола и природу образующихся олигомеров. Спектроскопия ЯМР ^{13}C вместе с хроматографией представляет единственную возможность анализировать такие сложные смеси и определять основные структурные элементы сополиконденсатов.

В данной работе сопоставляются смолы, синтезированные поликонденсацией оксиметилфенолов с резорцином и с 5-метилрезорцином [1]. Последний выбран как основной компонент сланцевых двухатомных фенолов. Для сравнения представлены также результаты анализа образца производственной фенолрезорцинформальдегидной смолы ФРФ-50.

Экспериментальная часть

Оксиметилфенолы синтезировали из фенола и 37% формалина (из параформа) в молярном соотношении 1:1,5 в присутствии 0,14 моля гидроокиси натрия при 60°C в течение 6 ч и затем подвергали их конденсации с 1,2 молями соответствующего двухатомного фенола при 100—102° в течение 2 ч.

Хроматографическое фракционирование смол на полидекстрановом геле «Сефадекс ЛН-20» проводили по методике [2]. Спектры ЯМР ^{13}C суммарных смол и модельных соединений снимали при комнатной температуре в 5—10%-ных растворах метанола при 125,76 МГц (магн. поле 11,7 Т) на спектрометре АМ-500 («Bruker», ФРГ) со сверхпроводящим соленоидом с длительным накоплением сигнала (4000—8000 по 5 с). Спектры ЯМР ^{13}C фракций снимали при комнатной температуре в 2—10%-ных растворах пиридина при 90,55 МГц (магн. поле 8,5 Т) на спектрометре СХР-360 («Bruker», ФРГ) со сверхпроводящим соленоидом с накоплением сигнала (4000—15000 по 5 с). Химические сдвиги углерода-13 (^{13}C) измерены от внутреннего тетраметилсилана.

При интерпретации спектров использовали результаты изучения формальдегидных олигомеров двухатомных фенолов [1, 3, 4] и спектро-

Химические сдвиги углерода-13 в метиленовых группах

$\Phi-\text{CH}_2-\Phi$	$\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$	$\text{P}-\text{CH}_2-\Phi$	$\text{MP}-\text{CH}_2-\Phi$ [1]
n, n' -40,6	4,4'-29,6—30,9	4, n' -35,1—35,3	4, n' -31,7
o, n' -35,9	2,4'-23,1—23,9	4, o' -30,2—30,5	4, o' -27,0
o, o' -31,2	2,2'-17—18	2, n' -28,6—30,4	2, n' -29,8
		2, o' -23—25,7	2, o' -25,1

Обозначения: Φ — фенол, P — резорцин, MP — 5-метилрезорцин. Обозначение *орто-пара* относится к одноатомному фенолу, а нумерация положений — к двухатомному.

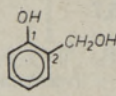
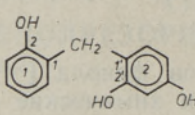
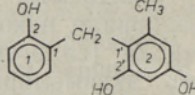
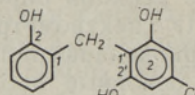
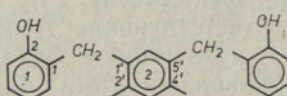
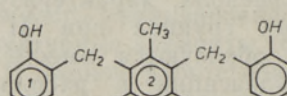
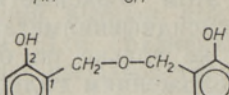
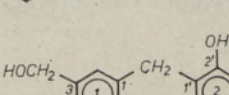
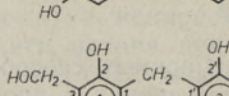
скопические данные изучения поликонденсатов фенола [5, 6]. В соответствии с правилом аддитивности рассчитали химические сдвиги ^{13}C в мостиковых метиленовых группах (табл. 1) ожидаемых соолигомеров (инкременты из [1]). Дополнительно синтезировали некоторые эталонные вещества конденсацией *о*-оксиметилфенола (салигенина) [7] с резорцином [8] и 5-метилрезорцином. Для этого эквимольные смеси реагентов нагревали при 98—100°. Протекание реакции определяли по исчезновению $-\text{CH}_2\text{OH}$ группы, применяя ИК-спектрометрию. Перекристаллизацией из воды получали 2,2',4'-триоксидифенилметан (1), 2,2',4'-триокси-6'-метилдифенилметан (2) как основные продукты и в следовых количествах — 2,2',6'-триокси-4'-метилдифенилметан (3); из маточного раствора дополнительно выделяли соответствующие тримеры (4), (5) с двукратно замещенным кольцом двухатомного фенола в середине молекулы (табл. 2). Наряду с сополиконденсатами образовывались также гомоолигомеры из оксиметилфенола, характеризующие резонансами ^{13}C в *о, о'*- и *о, n'*-метиленовых группах при 31 и 35 м. д. соответственно. Те же гомоолигомеры образуются вместе с 2,2'-диоксидибензиловым эфиром (6) при конденсации в расплаве салигенина при 98—100°. Образование при этом 3-оксиметил-4,2'-диоксидифенилметана (7) и 3-оксиметил-2,2'-диоксидифенилметана (8) показывает, что в расплаве конденсация идет не только по оксиметильным группам, но и по свободным *о*- и *п*-положениям салигенина. Аналогичные результаты получены в присутствии гидроксида натрия [9].

Результаты и обсуждение

Оксиметилфенолы. Из-за малой разницы в реакционных способностях фенола в *о*- и *п*-положениях соотношение *о/п*-замещения в продуктах реакции оксиметилирования становится чувствительным к количеству и природе катализатора и растворителя. Известно, что малые количества щелочи, прибавки окисей или гидроокисей щелочноеземельных металлов способствуют *о*-ориентации. Синтез через алкилмагниевые соли в растворе бензола [10] и некаталитическая конденсация в среде сухого ксилола, азеотропически связывающего воду [11], обеспечивают полную *о*-ориентацию. Высокая степень *о*-ориентации ускоряет отверждение смолы при склеивании, так как *п*- CH_2OH группы конденсируются быстрее *о*- CH_2OH групп, которые из-за стабилизирующей внутримолекулярной водородной связи сохраняются в смеси длительное время.

В примененных условиях получается смесь оксиметилфенолов, в которой распределение формальдегида (табл. 3) указывает на его преимущественное *о*-присоединение, а также на более высокую скорость

Структура и ЯМР ^{13}C характеристика синтезированных соединений
(5–10%-ные растворы в $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CD}_3\text{OD}$)

Соединение	Кольцо	Химические сдвиги ^{13}C							
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	CH_2	CH_3
	*	156,2	128,4	129,3	120,5	129,3	116,4	61,4	—
		156,5	129,2	128,9	120,1	128,9	116,1	61,3	—
(1) 	1	129,3	155,4	116,2	128,0	121,0	131,3	30,3	—
	2	120,0	157,5	103,8	156,2	108,1	131,9	—	—
(2) 	1	128,5	155,9	115,9	127,5	120,5	130,1	26,1	—
	2	117,9	156,9	101,4	156,9	110,1	140,4	—	20,1
(3) 	2	114,1	156,9	108,7	137,3	108,7	156,9	24,5	21,3
(4) 	1	129,3	155,2	116,7	128,0	121,0	131,2	30,4	—
	2	120,3	154,4	103,8	154,4	120,3	133,3	—	—
(5) 	1	128,7	155,8	115,8	127,5	120,7	130,3	26,6	—
	2	118,6	154,9	101,4	154,9	118,6	139,6	—	16,1
(6) 		125,3	156,8	116,1	130,0	120,5	130,5	69,6	—
(7) 	1	133,3	129,6	128,5	154,8	116,2	128,0	35,7	CH_2OH
	2	129,8	156,0	116,3	127,9	120,5	131,4	—	61,1
(8) 	1	130,2	154,2	128,4	128,0	120,3	130,3	30,6	61,6
	2	129,7	156,0	116,3	127,9	120,5	131,4	—	—

* В пиridине.

конденсации $n\text{-CH}_2\text{OH}$ групп в соответствующие n,n' - и o,n' - CH_2 -группы. Полное отсутствие o,o' - CH_2 - групп объясняется высокой стабильностью $o\text{-CH}_2\text{OH}$ групп. Результаты хроматографирования смеси оксиметилфенолов и их сополиконденсатов с резорцинами также отражают стабильность $o\text{-CH}_2\text{OH}$ групп, которые в малом количестве сохраняются во всех олигомерных фракциях.

При $+7^\circ$ состав смеси оксиметилфенолов медленно изменяется: за счет прореагировавших $n\text{-CH}_2\text{OH}$ групп увеличивается содержание

Характеристика сополиконденсатов

Смола	Молярное соотношение	Катализатор	Непрореагировавшие фенолы, %		Количество смолы, %	Распределение формальдегида								Соотношение <i>o/p</i> -замещенный фенола	Количество ФА в сополимерах, %	
			Ф	Р, МР		—CH ₂ OH		—CH ₂ —				4, <i>o'</i> —				
						<i>n</i> —	<i>o</i> —	<i>n, n'</i> —	<i>o, n'</i> —	4, <i>n'</i> —	<i>o, o'</i> —					
Фенолрезорциформальдегидная Ф-Р-ФА	1:1,2:1,5	NaOH	3	23	74	1	2	18	12	12	12	16	9	31	1,46	47
			2			15	15	15	20	11	39					
Фенолрезорциформальдегидная ФРФ-50	1:1:1	<i>o</i> -ориентирующий [14]	12	25	63	1	*	33	13	15	14	7	18	1,45	32	
			2			19	23	22	10	26						0,83
Фенол-5-метилрезорцинформальдегидная Ф-МР-ФА	1:1,2:1,5	NaOH	5	26	69	1	2	20	13	8	15	3	34	1,47	54	
			2			16	11	19	4	2, <i>o'</i> -5 43 2, <i>o'</i> -7						1,12
Фенолформальдегидная (фенолоспирты)	1:1,5	"	11	—	—	—	22	64	10	4			1,48			

* Химический сдвиг *n*-CH₂OH совпадает с резонансом этиленгликоля при 64,4 м. д., который в количестве 10—12% присутствует в смеси.

** 1 — на суммарную смолу, 2 — на олигомеры.

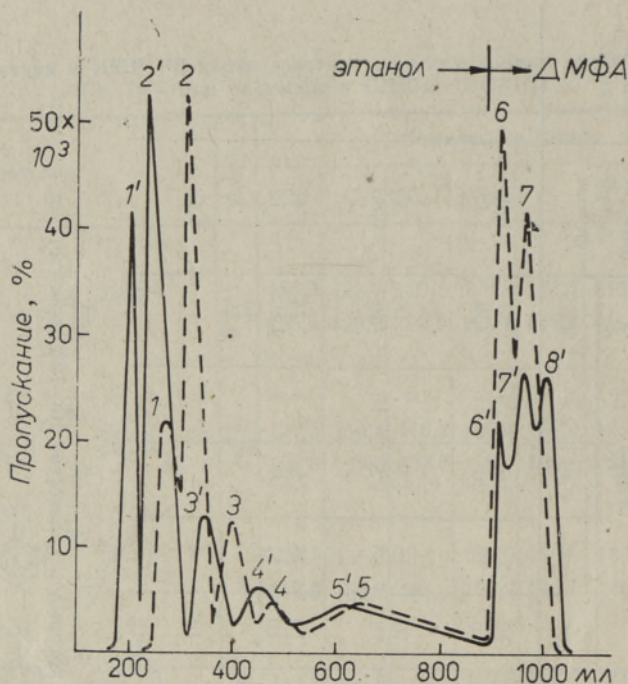


Рис. 1. Хроматограммы двух смол: ФРФ-50 (сплошная линия) и Ф-Р-ФА (пунктир). ФРФ-50=2 (1), 25 (2), 7,5 (3), 3 (4), 11,5 (5), 17 (6) и 17% (7); потери 17%. Ф-Р-ФА=3 (1'), 26 (2'), 9 (3'), 4,5 (4'), 11 (5'), 6 (6'), 20 (7') и 10% (8'); потери 10,5%.

ДМФА — N,N-диметилформамид.

олигомеров с o,n' - CH_2 - группами. Олигомеры с o,o' -метиленами и диоксидбензиловые эфиры не образуются в этих условиях, хотя эфиры легко появляются либо в процессе хроматографирования, либо в течение последующей вакуумной откачки элюента. Интересно отметить, что на присутствие в составе фенолформальдегидной смолы (1/1,5; гидроксид натрия) не только $-\text{CH}_2\text{OH}$, n,n' - и o,n' - CH_2 - групп, но и диметиленэфирных указывалось в [12], но там спектры ЯМР ^{13}C смолы снимали после дистилляции, а в ее ходе, по всей вероятности, и произошло образование эфиров.

Соотношение $\text{CH}_2\text{OH}/-\text{CH}_2- = 6$ в полученной смеси указывает на низкую степень поликонденсации и на значительное количество мономерных оксиметилфенолов. Судя по интегральным интенсивностям сигналов гидроксилзамещенных углеродов, содержания одно-, дву- и трехкратно замещенных фенольных колец относятся как 8:5:1. Так, в количестве не более 7% могут присутствовать соединения с трехкратно замещенным фенольным кольцом: 3,5,3',5'-тетраоксиметил-4,4'-диоксидифенилметан, возникающий, например, при автоконденсации 2,4,6-триоксиметилфенола, 3,3',5'-триоксиметил-2,4'-диоксидифенилметан и 3,5,3'-триоксиметил-2,4'-диоксидифенилметан, образующиеся из 2,6-диоксиметилфенола и 2,4-диоксиметилфенола соответственно [13].

Соотношение $o/n = 1,5$ и 64% o - CH_2OH групп в оксиметилфенолах предопределяют характер образующихся структур в стадии сополиконденсации их с двухатомным фенолом.

Сополиконденсаты. Общий характер хроматографирования и природа разделяющихся компонентов фенолрезорцинформальдегидных смол Ф-Р-ФА и ФРФ-50 (рис. 1) сходны с обнаруженными в случае сополиконденсата из 5-метилрезорцина [1]. Многофункциональность фенола

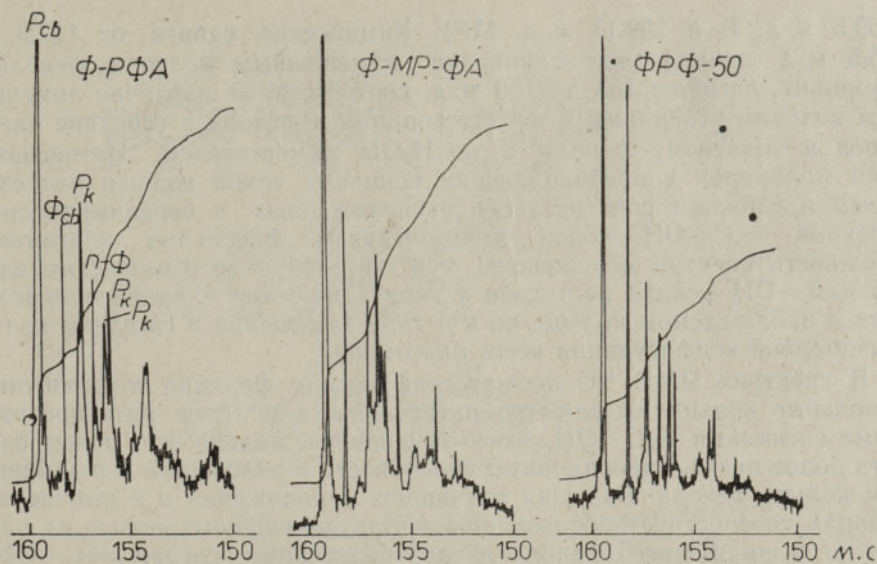


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C изученных смол в области гидроксилзамещенных углеродов (растворитель $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CD}_3\text{OD}$). Обозначения сигналов: P_{cb} , Φ_{cb} — свободные резорцины и фенол; P_k — концевой резорцин; $n-\Phi$ — n -замещенный фенол.

обуславливает образование очень большого числа изомеров, адсорбционные способности которых зависят от типа замещения в ароматическом кольце. Поэтому наблюдаются отклонения от строгого распределения по молекулярным массам, и часть димерных олигомеров вытесняется из колонки раньше непрореагировавших свободных фенолов или вместе с ними. Хотя первые хроматографические фракции составляют малую часть всей смолы, содержащиеся в них вещества являются промежуточными компонентами, структура которых помогает оценить ход дальнейших реакций в процессе поликонденсации. Первая фракция содержит o - и n -оксиметилфенолы, n,n' -диоксидибензиловый эфир, а также в нее начинают вытесняться $4,o'$ - и $4,n'$ -содимеры (рис. 3) и соединения (7) и (8) (табл. 2). Эти соединения в следовых количествах присутствуют также во фракции резорцина, за которой идет обычная димерная фракция, состоящая в основном из $4,n'$ - и $4,o'$ -содимера и $4,n'$ -содимера с o -оксиметильной группой. Преобладание $4,n'$ -содимера в этой фракции, очевидно, обусловлено большей активностью $4,o'$ -содимера вступать в дальнейшие реакции конденсации. С увеличением молекулярной массы в следующих хроматографических фракциях растет и число возможных изомеров.

Высокая доля последней фракции и заметные потери за счет оставшихся в колонке более высокомолекулярных олигомеров указывают на весьма высокую молекулярную массу сополиконденсационной смолы.

В спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 2) смол Ф-Р-ФА, ФРФ-50 и фенол-5-метилрезорцинформальдегидной (Ф-МР-ФА) типичное расположение сигналов гидроксилзамещенных углеродов (160—150 м. д.) дает вместе с участками спектров $-\text{CH}_2\text{OH}$ и $-\text{CH}_2-$ групп (65—60 и 40—30 м. д. соответственно) ценную информацию о распределении формальдегида в сополиконденсатах и о ряде других характерных параметров (табл. 3).

По интегральным интенсивностям сигналов гидроксилзамещенных углеродов $=\text{C}-\text{OH}$ в спектрах на рис. 2 рассчитали содержания непрореагировавших фенола (158,2 м. д.) и двухатомного фенола

(159,5 м.д. Р и 159,11 м.д. МР). Химические сдвиги от 157,5 до 155,5 м.д. принадлежат однократно замещенным кольцам фенола и резорцина, сигналы 155 до 150 м.д. соответствуют различно замещенным кольцам резорцина, 5-метилрезорцина и фенола в середине олигомеров и концевому фенолу с *o*-СН₂ОН заместителем. Интенсивные пики мономеров и преобладающих концевых групп хорошо распознаваемы в сложном спектре тесно расположенных и перекрывающихся сигналов =С—ОН колец многообразных фенольных олигомеров. Сложность спектра обусловлена чувствительностью химических сдвигов =С—ОН фенола не только к типу замещения и природе заместителя в наблюдаемом кольце, но и к типу замещения в соседнем кольце и изомерной конфигурации всего олигомера.

В спектрах ЯМР ¹³С хроматографических фракций *n*-замещенные фенольные кольца выделяются интенсивными и легче интерпретируемыми сигналами =С—ОН, чем *o*-замещенные кольца, что может означать более низкую реакционную способность *o*-положений в *n*-замещенном кольце фенола. Большая активность *n*-положений в *o*-замещенных кольцах способствует образованию *o,n*-двухзамещенных колец из однократно *o*-замещенного фенола. С другой стороны, сигнал =С—ОН в *n*-замещенном феноле относительно независим от положения заместителей соседнего кольца. В то же время химический сдвиг однократно *o*-замещенного фенола очень чувствителен к типу замещения в соседнем кольце, отчего сигналы *o*-концевых групп дают пики, с трудом поддающиеся расшифровке в спектрах суммарных смол и в спектрах хроматографических фракций.

Среди всевозможных комбинаций срединных и концевых фенольных и резорциновых звеньев во всех фракциях, начиная с тримеров, не удалось обнаружить 2-замещенного кольца резорцина. Известно, что в основном из-за пространственных препятствий это положение резорцинового кольца наименее активно в реакциях электрофильного замещения [15]. При поликонденсации резорцина с оксиметилфенолами реакционная способность последних определяет прореагировавшую долю как двухатомного фенола, так и низкомолекулярных фенольных гомоолигомеров. В реакциях с формальдегидом резорцин проявляет высокую активность, но в данных условиях значительная часть резорцина идет на образование концевых групп в олигомерах, в результате чего создаются благоприятные предпосылки для быстрой реакции свободных 4-положений с формальдегидом в стадии отверждения смолы. Понятно, что заметные количества непрореагировавших 4-положений резорцина еще больше подавляют реакцию сополиконденсации в 2-положении кольца.

Примеры отнесенных структур из спектров ЯМР ¹³С представлены на рис. 3.

Сравнение трех сополиконденсатов смеси оксиметилфенолов с двухатомными фенолами, охарактеризованных спектрами ЯМР ¹³С на рис. 2 и результатами анализа этих спектров в табл. 3, показывает, что резорцин и 5-метилрезорцин в равных условиях образуют одинаковое количество продуктов соконденсации. Это еще раз доказывает, что сущность реакции сополиконденсации зависит не от активности двухатомного фенола к электрофильному замещению, а от скорости образования реагирующего промежуточного состояния из оксиметильных групп фенола. Направляющее влияние метильной группы способствует образованию малого количества соолигомера, включающего 2-замещенное кольцо 5-метилрезорцина. По остальным показателям смолы Ф-Р-ФА и Ф-МР-ФА весьма сходны.

Производственная смола ФРФ-50 содержит меньше исходного формальдегида, чем смолы Ф-Р-ФА и Ф-МР-ФА, что проявляется в

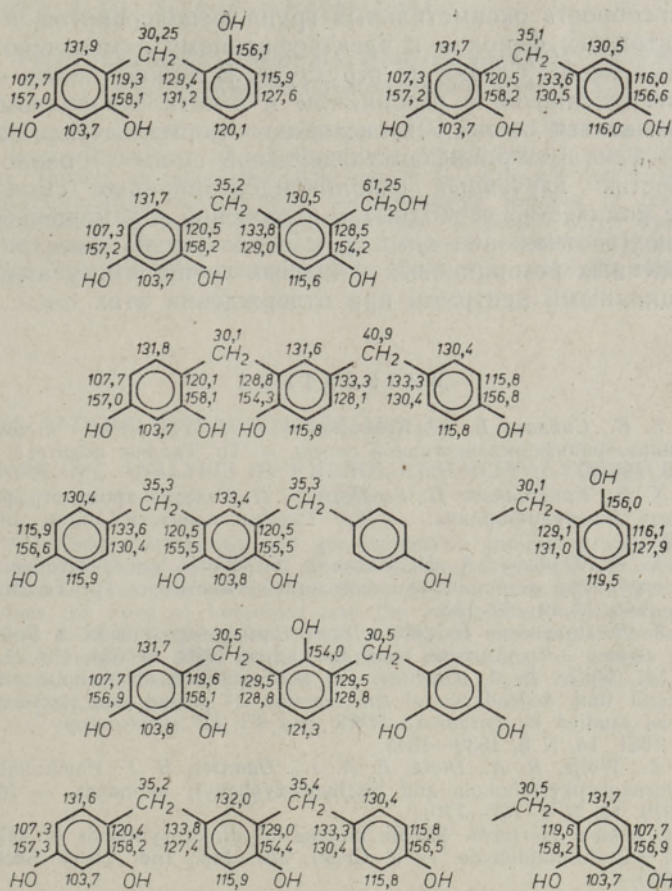


Рис. 3. Примеры сополимеров, определенных из спектров ЯМР ^{13}C хроматографических фракций (растворитель пиридин).

более низкой степени поликонденсации и в большем количестве непро-реагировавшего фенола. По данным хроматографии, ФРФ-50 имеет больше низкомолекулярных компонентов, чем Ф-Р-ФА. ФРФ-50 создавалась как смола повышенной скорости отверждения с высоким содержанием *o*-замещенного фенола и 2-замещенного резорцина с применением *o*-ориентирующего катализатора [14]. Однако гидроокись натрия способствует образованию более благоприятного *o/n*-соотношения в замещенных фенольных кольцах. Олигомеров же с 2-замещенными резорциновыми кольцами практически не наблюдается. В смоле ФРФ-50 относительно меньше 4,0'-олигомеров, чем в смолах Ф-Р-ФА и Ф-МР-ФА (табл. 3).

Выводы

1. Методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и гельпроникающей хроматографии изучены структурные особенности сополиконденсационной фенол-резорцинформальдегидной смолы.
2. Сравнены сополиконденсаты фенолоспиртов с резорцином и 5-метил-резорцином.
3. Определяющим фактором при сополиконденсации является реак-

ционная способность оксиметильных групп фенолоспиртов, а не активность двухатомных фенолов к электрофильному замещению.

4. Изученные смолы близки по структуре. В лабораторных сополиконденсатах фенолоспиртов с резорцином и 5-метилрезорцином в сополигомеры связывается около 50% исходного формальдегида, а в производственной фенолрезорцинформальдегидной смоле — около 32%.

5. Особенностью изученных сополиконденсационных смол является достаточное количество свободных n -положений в замещенных фенольных кольцах (соотношение $o/n > 1$) и относительно высокое содержание 4-замещенных резорциновых концевых групп, выступающих активными реакционными центрами при отверждении этих смол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липпмаа Х. В., Сийлатс В. Х., Кристьянсон П. Г. ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ фенол-5-метилрезорцинформальдегидной смолы. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1981, № 513, 15—27.
2. Липпмаа Х. В., Кристьянсон П. Г., Пехк Т. И. Гелевая хроматография поликонденсатов 5-метилрезорцина. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1978, № 459, 49—59.
3. Липпмаа Х. В., Оливсон А. И. Влияние различных катализаторов на химическую структуру резорцинформальдегидной смолы. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1980, № 491, 45—53.
4. Липпмаа Х. В. Сравнение состава и структуры резорциновых и 5-метилрезорциновых смол. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1982, № 534, 13—21.
5. Sojka, S. A., Wolfe, R. A., Guenther, G. D. Formation of phenolic resins: mechanism and time dependence of the reaction of phenol and hexamethylenetetramine as studied by carbon-13 NMR and FT IR spectroscopy. — *Macromolecules*, 1981, 14, N 5, 1539—1543.
6. Sojka, S. A., Wolfe, R. A., Dietz, E. A. Jr., Dannels, B. F. Positional isomers of bis(hydroxybenzyl)phenols and bis(hydroxyphenyl) methanes. — *Macromolecules*, 1979, 12, N 4, 767—770.
7. Shoji Seto, Hikaru Horiuchi. Simple method of direct synthesis of saligenin from phenol and formaldehyde. — *J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect.*, 1954, 57, 689—690.
8. Sprung, M. M., Gladstone, M. T. A study of some condensations of *o*-methylolphenol. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, N 8, 2907—2913.
9. Yeddanapalli, L. M., Francis, D. J. Kinetics and mechanism of the alkali catalysed condensation of *o*- and *p*-methylol phenols by themselves and with phenol. — *Makromol. Chem.*, 1962, 55, N 1, 74—86.
10. Dradi, E., Casiraghi, G., Sartori, G., Casnati, G. The design of a versatile synthesis of *o-o'* methylene-bridged polyphenols. — *Makromol. Chem.*, 1978, 11, N 6, 1295—1302.
11. Casiraghi, G., Casnati, G., Cornia, M., Sartori, G., Bigi, F. A convenient synthesis of *alla-ortho* novolac resins. — *Makromol. Chem.*, 1981, 182, N 11, 2973—2980.
12. deBreet, A. J. J., Dankelman, W., Huysmans, W. G. B., de Wit, J. ^{13}C NMR analysis of formaldehyde resins. — *Angew. Makromol. Chem.*, 1977, 62, N 877, 7—33.
13. Francis, D. J., Yeddanapalli, L. M. Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed condensations of di- and tri-methylol phenols by themselves and with phenol. — *Makromol. Chem.*, 1969, 125, N 3070, 119—125.
14. Силинг М. И. Физико-химические основы синтеза феноло-формальдегидных олигомеров. Докт. дис. М., 1978, 301—302.
15. March, J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure.* New York, 1977.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
3/V 1984

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Helle LIPPMAA, T. VÄLIMÄE, P. CHRISTIANSON

**FENOOLRESORTSIINFORMALDEHUÜDVAIKUDE ¹³C TMR
JA GEELIKROMATOGRAAFILINE ANALÜÜS**

Kombineerides preparatiivset geelikromatograafiat ja ¹³C TMR sepkroskoopiat, on analüüsitud fenoolalkoholidest ja kahealuselistest fenoolidest sünteesitud kopolükondensatsioonivaike. Ilmneb, et fenoolalkoholide koostis ja aktiivsus määravad resortsiiniga või 5-metüül-resortsiiniga moodustuvate kooligomeeride koostise ja tekkekiiruse. Ligi 50% formaldehüüdist on seotud kooligomeeridesse. Suhteliselt kõrge fenooli vabade *p*-asendite (asendussuhe *o/p* > 1) olemasolu ja 4-asendatud resortsiini (lõppgrupid) sisaldus on käsitletavate kopolükondensaatide kiire kõvenemise peamiseks eelduseks.

Helle LIPPMAA, T. VÄLIMÄE, P. CHRISTIANSON

**¹³C NMR/GPC ANALYSIS OF PHENOL-RESORCINOL-FORMALDEHYDE
RESIN**

High field ¹³C NMR spectroscopy and gel permeation chromatography have been used to study structural characteristics of phenol-resorcinol-formaldehyde copolycondensates. It appears that the composition and reactivity of the intermediate hydroxymethylphenols determines the rates of formation and the composition of the copolycondensates with resorcinol or 5-methylresorcinol. Nearly 50% of the formaldehyde is bound in co-oligomers. A relatively high content of free *p*-positions of phenol (ratio *o/p* > 1) and 4-substituted resorcinol end-groups are the main cause of the favourable curing rates of these polycondensates.