

## **Povzetek**

Modificirane melaminske (M) smole so skupina aaminskih smol, ki se uporablja v kemijski industriji. Zaradi njihovih zamreževalnih lastnosti in kompleksnosti struktur predstavljajo modificirane melaminske smole v zadnjih dvajsetih letih izziv na področju karakterizacije in določevanja struktur.

V predstavljenem raziskovalnem delu je bila ena izmed nalog razvoj metod dela z velikostno izključitveno kromatografijo (SEC) za določitev hidrodinamskega volumna modificiranih melaminskih smol. Pri tem je bilo potrebno poiskati ustrezne separacijske pogoje, ustrezne kolone, standarde in mobilne faze za posamezne modificirane melaminske smole. Modificirane melaminske smole so nizkomolekularni oligomeri, kar oteži ločbo s SEC metodo, ki se uporablja za molekule večjega hidrodinamskega volumna. Separacijo modificiranih melaminskih smol sem dosegla z ustreznimi pogoji in z vezavo več zaporedno vezanih kolon. Za modificirane melaminske smole ni ustreznih standardov, zato sem pri SEC določitvi hidrodinamskega volumna za kalibracijo vodotopnih modificiranih melaminskih smol uporabljala polietilenglikolne standarde, pri topnih v organskih topilih pa polistirenske standarde.

Z izbiro ustreznih kromatografskih pogojev ter izbiro kolon, mobilnih faz in pogojev priprave vzorcev je bila možna HPLC separacija modificiranih melaminskih smol z uporabo PDA, RI in MS detektorjev. Osrednji namen in izziv raziskovalnega dela je bil razvoj in optimizacija metod s HPLC-MS za modificirane melaminske smole. Separacija je bila za popolno modificirane melaminske smole najbolj primerna pri HPLC-PDA-MS s kolono RP-C18, za delno modificirane s kolono RP-C8 in za nemodificirane s kolono Hypercarb. Tekom razvoja metod sem spreminjala vplive parametrov ionskega izvora, koncentracije vzorca in različnih sestav mobilnih faz ter preučevala njihov vpliv na kvaliteto masnega spektra. Študirala sem tudi pojav morebitnih neželenih procesov, kot sta razpad in polimerizacija smole med kromatografsko separacijo in detekcijo.

Osrednji del doktorske disertacije je namenjen spremljanju sinteze modificiranih melaminskih smol pri različnih pogojih. S SEC sem spremljala porazdelitev molskih mas visoko zaetrenih melaminskih smol pri različnih sinteznih pogojih, temperaturi in pH. Rezultati časovnega

spremljanja so pokazali, da pri povišani temperaturi dobimo modificirane melaminske smole z večjim hidrodinamskim volumnom, ki so posledično netopne v organskih topilih in vodi. Pri visoko modificiranih melaminskih smolah sem tekom sinteze časovno spremljala fazo etrenja z metanolom, ki sem ji s HPLC-MS in NMR določila strukture in njihov delež. Preverila sem tudi vpliv različnih sintez modificiranih melaminskih smol na njihov hidrodinamski volumen in strukturo. Sinteze so bile naslednje: melamin s karbonilnima skupinama formaldehida, melamin s polioksimetilenom (paraformaldehida) ter sinteza obeh z melaminom v ekvimolarnem razmerju. Rezultati so pokazali, da dosežemo večji hidrodinamski volumen modificiranih melaminskih smol pri sintezi melamina s formaldehidom.

S preparativno HPLC sem analizirala in izolirala 57 frakcij komercialne modificirane melaminske smole. Vsako od frakcij sem nadalje strukturno ovrednotila z visokoločljivostnim masnim spektrometrom Orbitrap. Za dodatno potrditev končnih skupin in struktur sem uporabila tudi  $^{13}\text{C}$  in  $^1\text{H}$  NMR ter FTIR. Pri MS sem uporabila elektrorazprševanje (ESI) in kemijsko ionizacijo pri atmosferskem tlaku (APCI) kot ionizacijski tehniki. Pri določitvi struktur sem si pomagala s tandemsko masno spektroskopijo MS/MS in s parametrom RDB (ang. *ring-double bond*). Izoliranim frakcijam sem potrdila temperaturno stabilnost pri segrevanju do temperature 70 °C. Ugotovila sem, da pride pri segrevanju frakcij do sprememb konformerov. Ta sprememba je reverzibilna, saj dobimo pri ohlajanju vzorca enak NMR spekter kot pred segrevanjem. Prav tako so MS rezultati potrdili termično stabilnost struktur do temperature 70 °C. Ko pa temperatura kapilare za prenos ionov preseže to vrednost, pride do razpada vzorca.

***Ključne besede:*** Modificirane melaminske smole, HR-MS, HPLC-MS, SEC.