

УДК 541.64 : 543.51

**ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКИХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ**

***И. М. Лукашенко, Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский,
Г. А. Калинкевич, Н. М. Ковалева, В. П. Батизат***

Предложена методика идентификации и количественного анализа состава летучих продуктов пиролиза высокомолекулярных соединений с использованием пиролитической масс-спектрометрии. Методика предусматривает проведение многократной съемки масс-спектров в процессе пиролиза. С помощью разработанной методики изучен состав летучих продуктов, образующихся при пиролизе эпоксидной смолы ЭД-20. Техническая смола ЭД-20 содержит 47,2% низкомолекулярных продуктов, из них 32% составляет фенилглицидиловый эфир. В предположении, что распределение полимеров по степени конденсации дифенилолпропана и эпихлоргидрина следует распределению Пуассона, найдено ММР компонентов эпоксидной смолы ЭД-20. Показано, что основную часть среди высокомолекулярной части смолы составляют компоненты с молекулярной массой 340, 624 и 908.

Пиролитическая масс-спектрометрия является одним из важнейших методов исследования структуры высокомолекулярных сложных объектов таких, как полимеры, смолы, каучуки, многие природные соединения. С помощью этого метода идентифицируют и устанавливают состав продуктов деструкции, отобранных при пиролизе и затем введенных в масс-спектрометр [1], а также определяют кинетические характеристики процесса деструкции [2, 3].

Наиболее информативным является проведение пиролиза непосредственно в ионном источнике масс-спектрометра или в ячейке, присоединенной к нему, при программированном изменении температуры и непрерывной регистрации полного ионного тока и всего масс-спектра. Этот метод был реализован с использованием время-пролетного масс-спектрометра [2–4], позволяющего осуществлять быструю запись масс-спектра. Однако сравнительно небольшая разрешающая способность такого масс-спектрометра ограничивает возможности метода исследования низкомолекулярных соединений.

Нами использован магнитный масс-спектрометр МХ-1303, и это позволило получить масс-спектры продуктов деструкции в режиме, обычном для анализа органических соединений. Пиролизная система и методика проведения эксперимента подробно описаны в работе [5].

Данным методом изучали термическую деструкцию технической жидкой эпоксидной смолы ЭД-20 со средней молекулярной массой 450, содержанием эпоксидных групп 21,0–21,07%, общего хлора 1%, летучих 1%. Масс-спектры летучих продуктов, полученные при различных температурах пиролиза, показаны на рис. 1. Для спектра, снятого при температуре 40°, характерно присутствие интенсивных пиков ионов в области массовых чисел до 150. При 120° появляются относительно интенсивные пики ионов с более высокими массовыми числами — вплоть до 340. Интенсивность пиков этих ионов в масс-спектре возрастает при температуре 290°,

одновременно уменьшаются интенсивности пиков ионов в области массовых чисел до 150. При дальнейшем повышении температуры масс-спектры летучих продуктов резко меняются. При температуре 370° происходит уменьшение интенсивности пиков ионов с большими массами, наряду с этим резко увеличивается интенсивность пиков ионов с массами 66, 94,

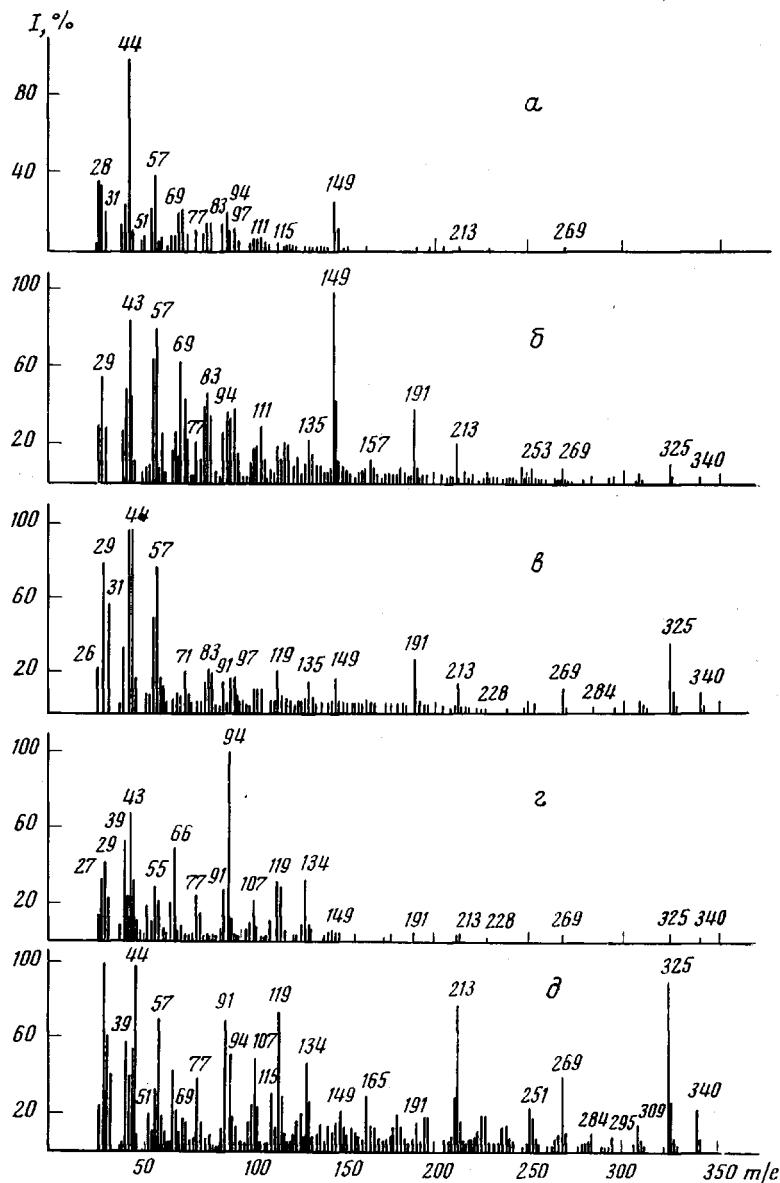


Рис. 1. Масс-спектры летучих продуктов пиролиза, полученных при температурах: α – 40, β – 120, γ – 290, δ – 370, δ' – 500°

134 и др. При еще более высокой температуре пиролиза (500°) вновь возрастают интенсивность пиков ионов с большими массами, которые являются доминирующими в масс-спектре.

Идентификация продуктов деструкции представляет значительные трудности, так как молекулярные и осколочные ионы разных веществ могут иметь одинаковые массы. Поэтому прежде всего необходимо выделить вероятные пики молекулярных ионов. Поскольку, по данным эле-

ментного анализа, исследуемый объект не содержит азота, молекулярными могут быть только ионы с четными массами. Начиная с ионов с наиболее высокими массами, все ионы с четными массами проверяли на вероятную принадлежность к молекулярным по следующим признакам:

- 1) относительная интенсивность пиков этих ионов увеличивается при

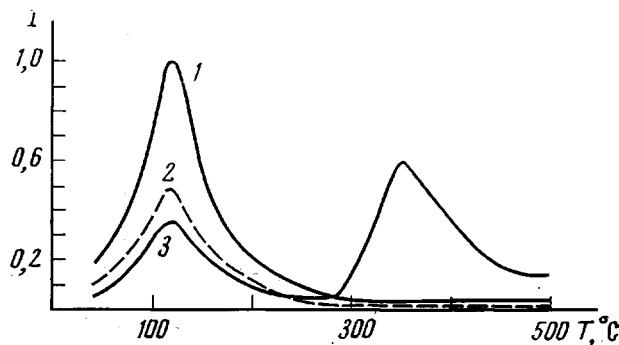


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивностей (усл. ед.) некоторых пиков ионов в масс-спектрах продуктов пиролиза эпоксидной смолы ЭД-20: 1 – 149, 2 – 150, 3 – 94 m/e

понижении энергии ионизирующих электронов, 2) они не являются изотопными, 3) интенсивность их пиков больше, чем соответствующих осколочных ионов с такими же массами в масс-спектрах уже идентифицированных соединений. Окончательная принадлежность этих ионов к молекулярным устанавливается, если удается определить одну или несколько структур, соответствующих каждому из них, и найти осколочные ионы, подтверждающие их распад под действием электронного удара в соответствии с известными спектро-структурными корреляциями.

В случаях, когда продукты деструкции содержат несколько компонентов, масс-спектры которых не полностью накладываются друг на друга, их идентификацию можно осуществить обычным приемом по массам характерных ионов. При взаимном наложении масс-спектров продуктов деструкции молекулярные и соответствующие им распаду под электронным ударом осколочные ионы определяются сравнением масс-спектров, полученных в разные моменты времени и при различных температурах. Все ионы, принадлежащие одному и тому же продукту деструкции, связаны между собой постоянными отношениями интенсивностей их пиков. При изменении скорости выделения данного продукта соотношения интенсивностей пиков всех этих ионов сохраняются постоянными, если они соответствуют масс-спектру одного и того же продукта. В дальнейшем анализировали разности масс этих ионов, относительные интенсивности их пиков, изотопные соотношения и т. д. Таким образом, многократная съемка масс-спектров в процессе пиролиза преследует цель не только определения кинетических характеристик деструкции, но и возможности идентификации продуктов деструкции в сложной смеси.

В качестве примера на рис. 2 показана температурная зависимость интенсивностей пиков ионов с массами 150, 149 и 94 в масс-спектрах продуктов пиролиза эпоксидной смолы ЭД-20. Видно, что для ионов с массами 150 и 149 характер кривых практически одинаков во всем диапазоне температур пиролиза. Изменение интенсивности пика иона с массой 94 в области температур 40–120° происходит аналогично изменению интенсивностей пиков ионов с массами 150 и 149; в интервале температур выше 120° характер изменения интенсивности пика иона с массой 94 иной, что указывает на наличие конкурирующих процессов его образования. Ион

с массой 150 — наиболее «тяжелый» в масс-спектре продуктов деструкции в интервале 40—120° и, по-видимому, является молекулярным, что подтверждает увеличение его интенсивности при уменьшении энергии ионизирующих электронов.

Наличие характерных осколочных ионов $[(M-H)^+]$ — масса 149, $(M-C_2H_5)^+$ — масса 107, $(M-C_3H_6O)^+$ — масса 94 и др., соотношения ин-

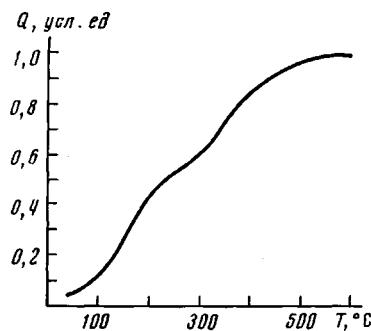


Рис. 3

Рис. 3. Интегральная кривая газовыделения при пиролизе эпоксидной смолы ЭД-20
Рис. 4. Скорость образования некоторых продуктов деструкции в зависимости от температуры пиролиза (% к максимальному выходу):

а: 1 — фенилглицидиловый эфир, 2 — изопропилфенилглицидиловый эфир, 3 — дифенилолпропан, 4 — диглицидиловый эфир дифенилолпропана; б: 1 — окись этилена + CO_2 , 2 — CO , 3 — акролеин, 4 — ацетон + пропионовый альдегид; в: 1 — фенол, 2 — этилфенол, 3 — изопропенилфенол; г: 1 — толуол, 2 — изопропилфенол, 3 — крезол, 4 — бензол; д: 1 — дифенилолпропан, 2 — диглицидиловый эфир дифенилолпропана, 3 — моноглицидиловый эфир дифенилолпропана

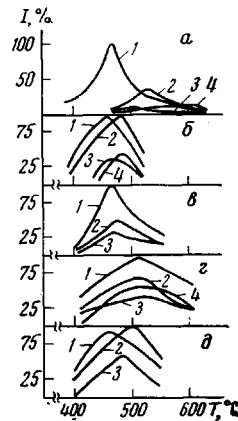
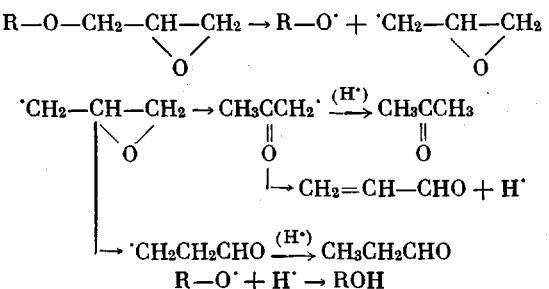


Рис. 4

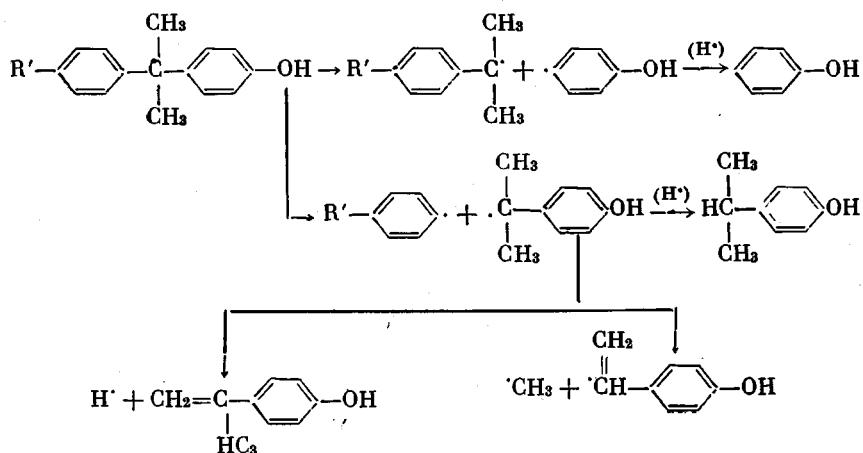
тенсивностей пиков этих ионов и изотопного иона с массой 151 позволили идентифицировать соответствующий продукт деструкции ($M=150$) как фенилглицидиловый эфир. Масс-спектр модельного соединения, полученный при аналогичных условиях, близок к масс-спектру продуктов деструкции эпоксидной смолы в указанном температурном интервале. Аналогичным образом в интервале температур 100—250° были идентифицированы: дифенилолпропан ($M=228$), глицидиловый эфир дифенилолпропана ($M=284$), диглицидиловый эфир дифенилолпропана ($M=340$). По масс-спектрам продуктов деструкции эпоксидной смолы ЭД-20, полученным в области температур 250—400°, идентифицировали ряд сравнительно низкомолекулярных компонентов: CO ($M=28$), CO_2 и окись этилена ($M=44$), акролеин ($M=56$), ацетон и пропионовый альдегид ($M=58$), бензол ($M=78$), толуол ($M=92$), фенол ($M=94$) и др. При более высоких температурах в продуктах пиролиза были установлены и более высокомолекулярные компоненты с $M=228$, 284, 340, идентифицированные по массам молекулярных и характеристических осколочных ионов, как дифенилолпропан, глицидиловый и диглицидиловый эфиры дифенилолпропана.

Выделение сравнительно «тяжелых» продуктов деструкции на ранних этапах процесса пиролиза, по-видимому, обусловлено испарением низкомолекулярной части эпоксидной смолы. Вероятно, наличие этих продуктов в технической смоле связано с неполным превращением исходных соединений, а также с образованием при синтезе эпоксидной смолы сравнительно низкомолекулярных побочных продуктов. На интегральной кривой газовыделения имеется характерная точка перегиба при температуре ~250° (рис. 3). Первый температурный интервал, по-видимому, соответствует испарению из эпоксидной смолы низкомолекулярной части, вто-

рой — деструкции эпоксидной смолы. Скорость образования некоторых продуктов деструкции в зависимости от температуры пиролиза показана на рис. 4. Деструкция компонентов, входящих в состав эпоксидной смолы, начинается при температуре 220—250°. Сначала по алифатической эфирной связи отщепляются концевые группы с образованием ацетона, пропионового альдегида, акролеина (рис. 4, б):



При температурах пиролиза 300–400° имеет место более глубокое разрушение основной цепи макромолекул, сопровождающееся выделением фенола, этилфенола, изопропенилфенола, а при более высоких температурах – крезола, толуола и бензола (рис. 4, в, г).



При температурах выше 450° в продуктах пиролиза смолы ЭД-20 появляются и более крупные осколки, такие как дифенилолпропан, глицидиловые эфиры и др.

Для основных продуктов пиролиза были рассчитаны энергии активации реакций образования этих компонентов по методике, описанной в работе [6]. Средняя энергия активации выделения фенола составляла 21,5 ккал/моль, дифенилолпропана — 36,5 ккал/моль, глицидилового эфира дифенилолпропана — 42,5 ккал/моль.

Для определения количественного состава продуктов деструкции необходимо определить вклад каждого компонента в полный ионный ток. Если в масс-спектрах летучих продуктов пиролиза имеются пики, свободные от наложения со стороны других компонентов, то часть полного ионного тока, приходящегося на долю данного соединения, определяется как

$$\alpha_i = I/K_i \cdot S,$$

где I_j — интенсивность j -го пика в масс-спектре продуктов, S — полный ионный ток, K_j — интенсивность j -го пика в масс-спектре данного компонента по отношению к полному ионному току, α_j — объемная доля данного компонента в смеси. Согласно работе [7], количество жидкого образца пропорционально полному ионному току.

Таблица 1

Состав продуктов, выделяющихся из смолы ЭД-20 при нагревании
в интервале 40–250°

Соединение	<i>M</i>	Мольная до- ля летучих продуктов, % *	Соединение	<i>M</i>	Мольная до- ля летучих продуктов, % *
Фенилглицидиловый эфир	150	32,0	Глицидиловый эфир дифенилолпропана	284	1,1
Изопропилфенилгли- цидиловый эфир	192	12,0	Диглицидиловый эфир дифенилол- пропана	340	2,1
Дифенилолпропан	228	1,2	Не расшифровано		1,2
					Всего: 49,6%

* Выделившихся при 40–250° и образовавшихся при пиролизе в интервале 250–550° (табл. 2).

В случае, если на пики, используемые для расчета, происходит наложение со стороны масс-спектров других компонентов, необходимо предварительно учесть его и получить истинные значения интенсивностей пиков характеристических ионов. Интенсивность данного пика в масс-спектре смеси складывается из соответствующих значений интенсивности этого пика в масс-спектрах компонентов:

$$I_j \geq \sum_k \alpha_k I_{jk} \quad (1)$$

$$\alpha_k \geq 0, \quad (2)$$

где I_j — интенсивность данного пика в масс-спектре продуктов деструкции, I_{jk} — интенсивность данного пика в масс-спектре k -го компонента; α_k — часть полного ионного тока, приходящаяся на долю k -го компонента. Неравенство в соотношении (1) имеет место в случае, если какие-либо компоненты в смеси продуктов деструкции остались неучтеными. Значения α_k можно определить из условия минимума функционала

$$L_i = \sum_j \left(I_j - \sum_k \alpha_k I_{jk} \right) \quad (3)$$

при условиях (1) и (2).

Таким образом, методами линейного программирования было определено содержание отдельных компонентов в каждый момент времени. Общее содержание каждого компонента в продуктах пиролиза устанавливали интегрированием по времени значений полных токов, приходящихся на долю этих компонентов.

По описанной методике расчета определяли содержание основных летучих компонентов в исследуемых продуктах.

В табл. 1 приведены результаты анализа состава продуктов, выделяющихся из смолы ЭД-20 в диапазоне температур 40–250°. Как следует из полученных результатов, основным компонентом летучих продуктов в этом диапазоне температур является фенилглицидиловый эфир. В табл. 2 приведен состав летучих продуктов деструкции в диапазоне температур 250–550°. Основными компонентами в этом температурном интервале являются фенол, толуол и окись этилена, в заметных количествах присутствуют акролеин, ацетон и более высокомолекулярные продукты, такие как этилфенол, изопропилфенол, дифенилолпропан и глицидиловый эфир дифенилолпропана. К неидентифицированным продуктам пиролиза относятся, в первую очередь, вода — один из основных продуктов

Таблица 2

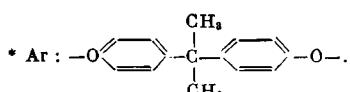
Состав летучих продуктов, образующихся при пиролизе смолы ЭД-20 в интервале температур 250–550°

Соединение	<i>M</i>	Мольная доля летучих продуктов, %	Соединение	<i>M</i>	Мольная доля летучих продуктов, %
CO ₂			Изопропенилфенол	134	1,0
Окись этилена	44	3,3	Изопропилфенол	136	1,6
Акролеин	56	1,2	Дифенилолпропан	228	2,0
Ацетон			Глицидиловый эфир дифенилолпропана	284	1,4
Пропионовый альдегид	58	1,3	Диглицидиловый эфир дифенилолпропана	340	3,1
Бензол	78	1,0	Не расшифровано		23,2
Толуол	92	2,9			
Фенол	94	5,8			
Крезол	108	1,0			
Этилфенол	122	1,6			
Всего: 50,4%					

Таблица 3

Состав эпоксидной смолы ЭД-20 (средняя мол. масса 450)

Соединение	<i>M</i>	Содержание, мол. %
Фенилглицидиловый эфир	150	32,0
Изопропилфенилглицидиловый эфир	192	12,0
Дифенилолпропан	228	1,2
Глицидиловый эфир дифенилолпропана	284	4,1
Эпоксиолимеры		
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2[\text{OArOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_n -$ $-[\text{OArOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n -]$ 		
$-[\text{OArOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n -]$ 		
со значениями <i>n</i> :		
<i>n</i> =0	340	15,2
<i>n</i> =1	624	18,9
<i>n</i> =2	908	11,9
<i>n</i> =3	1192	5,4
<i>n</i> =4	1476	1,1
<i>n</i> =5	1760	0,3



деструкции эпоксидных смол [8], а также метан и другие легкие углеводородные газы и некоторые неидентифицированные высокомолекулярные компоненты.

Качественно установлено присутствие в смоле ЭД-20 незначительного количества эпихлоргидрина и других хлорсодержащих соединений, образующихся в процессе синтеза. Из описанного выше следует, что техническая эпоксидная смола содержит заметное количество сравнительно низкомолекулярных соединений, представляющих собой непрореагировавшее сырье или побочные продукты конденсации, а также олигомеры, включающие одну или более молекул дифенилолпропана.

Зная среднюю молекулярную массу эпоксидной смолы, состав и количество содержащихся в ней низкомолекулярных продуктов, можно опре-

делить среднее значение степени поликонденсации n . В ряде случаев ММР полимеров, получаемых поликонденсацией, следует распределению Пуассона [9] $P(n) = \frac{\alpha^n}{n!} e^{-\alpha}$, $P(n)$ — функция распределения, α — параметр. Для смолы ЭД-20 средняя молекулярная масса, рассчитанная по данным табл. 1 и 2, равна 700, среднее значение $n=1,28$, а распределение по числу звеньев приведено ниже.

M	340	624	908	1192	1476	1760
n	0	1	2	3	4	5
$P(n), \%$	28,0	35,0	22,0	10,0	3,3	0,6

Общий состав эпоксидной смолы ЭД-20 приведен в табл. 3. Основную часть эпоксидной смолы, кроме фенилглицидилового эфира, составляют компоненты $M=340, 624$ и 908 .

Московская сельскохозяйственная
академия им. К. А. Тимирязева

Поступила в редакцию
29 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
2. H. L. Friedman, J. Macromolec. Sci., A1, 5779, 1967.
3. C. P. Shulman, J. Macromolec. Sci., A1, 107, 1967.
4. О. П. Коробейничев, Г. И. Аницифоров, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1974, № 9, 38.
5. Е. С. Бродский, И. М. Лукашенко, В. Г. Лебедевская, В. Е. Золотухин, Ю. А. Волков, Ж. физ. химии, 49, 792, 1975.
6. Р. А. Хмельницкий, И. М. Лукашенко, Г. А. Калинкевич, В. А. Кончиц, Е. С. Бродский, Изв. ТСХА, 1975, вып. 6, 170.
7. J. F. Kindor, Developm. Appl. Spectr., 9, 111, 1971.
8. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
9. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.