

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют принять, что олигомеризация 1,6-ГМДИ в присутствии ТАФ подчиняется закономерностям параллельных реакций и приводит к получению олигомера, состав которого (соотношение циклов ИЦ и УД равно 1 : (1,53–1,61)) не зависит от температуры и концентрации катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Iwakura Y., Uno K., Ichikawa E. J. Polymer Sci., 1964, v. 2, № 8, p. 3387.
2. Постникова В. А., Спирин Ю. Л., Благонравова А. А. В кн.: Новые проблемы химии ВМС. Киев: Наукова думка, 1975, с. 58.
3. Житинкина А. К., Тараканов О. Г., Толстых Н. А., Денисов А. В., Медведев З. Н. Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 21, с. 3.
4. Тигер Р. Й., Бадаева И. Г., Бондаренко С. П., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 419.
5. Dabi S., Zilkha A. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 9, p. 831.
6. Buckles R. E., McGrew L. A. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 15, p. 3582.
7. Бахитов М. И., Голов В. Г., Попова Н. А., Кузнецов Е. В. Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, вып. 18, с. 36.
8. Жарков В. В., Бахитов М. И., Матаева Г. А., Хайруллина Ф. З. В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань: КХТИ, 1972, вып. 1–2, с. 126.
9. Muller P., Wagner K., Muller R., Quiring B. Die Ang. Makr. Chem., 1977, v. 65, p. 23.
10. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. В кн.: Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
11. Kosolapoff G. M. Organophosphorus compounds. N. Y.: John Wiley and Sons, 1950. 460 р.
12. Кесслер Й. В кн.: Методы ИК-спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964. 257 с.
13. Беллами Л. В кн.: ИК-спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
10.IX.1982

УДК 541.64:543.51

#### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ СЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ДИЭПОКСИДА И АЛИФАТИЧЕСКОГО АМИНА

Зархина Т. С., Зеленецкий А. Н., Зархин Л. С.,  
Кармилова Л. В.

Результаты исследования термической деструкции сетчатого полимера на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана и триэтилентетрамина, а также низкомолекулярных соединений, моделирующих его строение, методом полевой масс-спектрометрии изложены в работах [1, 2]. В работе [3] методами ДТА и ДТГ было исследовано влияние ацетатов Ni, Mn и Ce на термическую и термоокислительную деструкцию указанного полимера. Показано, что Ce и Mn снижают температуру начала термоокислительной деструкции и изменяют стадийность процесса. Введение в полимер Ni приводит к повышению температуры всех основных стадий термоокислительной деструкции полимера. В настоящей работе исследовано влияние ацетатов Ni, Mn и Ce на состав продуктов термической деструкции того же полимера методом полевой масс-спектрометрии.

Исследуемый полимер получали по реакции диглицидилового эфира дифенилолпропана с триэтилентетрамином по методике [3]. Металлы переменной валентности

вводили в виде ацетатов:  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При изучении термической деструкции полимер помещали в золотом тигле в масс-спектрометр «Varian MAT 311» в непосредственной близости от ионного источника с полевой ионизацией. Температуру повышали ступенчато с интервалом  $30^\circ$  от  $50$  до  $360^\circ$ . Время снятия масс-спектров при каждой температуре составляло  $5$ – $10$  с; время перехода от одной температуры к другой  $2$ – $5$  с. Такой режим позволял наблюдать первичные продукты деструкции.

Особенностью масс-спектров продуктов деструкции являются значительные флуктуации интенсивностей пиков при различных температурах. С целью снижения роли этих флуктуаций и получения усредненных масс-спектров для каждого полимера было проведено сложение по интенсивностям всех масс-спектров, снятых при различных температурах и получен суммарный спектр продуктов деструкции. Сравнение таких суммарных масс-спектров позволило наглядно выявить различия в составе продуктов деструкции полимеров, содержащих  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  или  $\text{Ce}$ . При термической деструкции полимеров с добавками ацетатов  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  или  $\text{Ce}$  образуется большое число тяжелых продуктов с массами вплоть до  $1000$ , в то время как у полимера без добавок во всем изученном интервале температур отсутствуют продукты с  $M > 400$ .

При введении в полимер ацетата  $\text{Ni}$  наряду с тяжелыми продуктами образуются все продукты термической деструкции полимера без добавок, но при более высоких температурах. Так, у полимера, не содержащего металла в качестве добавки, пики с  $m/e = 29$  ( $\text{HN}=\text{CH}_2$ ),  $44$  ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ ) и  $60$  ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ) имеются в масс-спектрах уже при  $50^\circ$ , а у полимера с  $\text{Ni}$  – лишь при  $275^\circ$ ; появление фенола ( $m/e = 94$ ) наблюдается при  $300^\circ$ , а при деструкции полимера с  $\text{Ni}$  –  $330^\circ$ .

Мы полагаем, что продукты с  $m/e = 29$ ,  $44$  и  $60$ , пики которых присутствуют в масс-спектрах полимера уже при  $50^\circ$ , образуются при деструкции, сопровождающей синтез полимера, так как в масс-спектрах исходных мономеров они отсутствуют [2].

В масс-спектрах продуктов деструкции полимера, содержащего ацетаты  $\text{Mn}$  или  $\text{Ce}$ , нет пики легких продуктов с  $m/e$  до  $179$  во всем изученном интервале температур. Отсутствие таких продуктов, как ацетальдегид ( $m/e = 44$ ),  $\text{HN}=\text{CH}_2$  ( $m/e = 29$ ), фенол ( $m/e = 94$ ) и дифенилолпропан ( $m/e = 228$ ), являющихся «конечными» продуктами предложенного в работах [1, 2] радикально-цепного процесса деструкции, связано, по-видимому, с тем, что  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  снижают глубину деструкции полимера.

Обрыв кинетической цепи в присутствии  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  происходит как за счет диспропорционирования (в масс-спектрах имеются пики продуктов с ММ, уменьшенной на  $2$ ,  $4$  и  $6$  единиц массы по сравнению с пиком молекулярного иона), так и рекомбинации, что подтверждается наличием в масс-спектрах пики тяжелых продуктов с  $m/e$  вплоть до  $1000$ , в то время как у полимера без добавок обрыв кинетической цепи происходит главным образом по реакции диспропорционирования [2].

Приведенные данные свидетельствуют об изменении термической деструкции исследуемого полимера в присутствии  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зархина Т. С., Зеленецкий А. Н., Зархин Л. С., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 584.
2. Зархина Т. С., Зеленецкий А. Н., Зархин Л. С., Кармилова Л. В., Прут Э. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2429.
3. Зархина Т. С., Кармилова Л. В., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 690.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14.IX.1982