

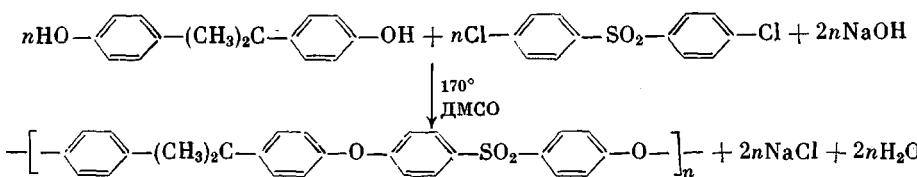
**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ
ПОЛИСУЛЬФОНОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Плещкова А. П., Матвелашивили Н. Г., Наркен А. Л., Рейтбурд Л. И.,
Болотина Л. М., Файдель Г. И.

Методом масс-спектрометрии электронного удара и полевой десорбции впервые установлен состав низкомолекулярных фракций трех ароматических полисульфонов. Показаны преимущества масс-спектрометрии полевой десорбции перед масс-спектрометрией электронного удара при исследовании труднолетучих олигомерных соединений. Показано, что реакции гидролиза и циклизации имеют общий характер при синтезе изученных полисульфонов и что последняя, вероятно, является одной из основных побочных реакций.

Полисульфоны (ПСФ) – термопластичные материалы, обладающие комплексом ценных физико-механических, теплофизических, диэлектрических и химических свойств, что определяет их широкое применение в различных областях [1].

Ароматические ПСФ на основе бисфенолов и бис-(галогенарил)сульфонов обычно получают по реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре в среде ДМСО по схеме [2]



Низкомолекулярные фракции (НМФ), содержащие остаточные мономеры, растворители, олигомерные и побочные продукты реакции поликонденсации, ухудшают свойства ПСФ при переработке [3, 4].

Для идентификации компонентов таких смесей методом ИК- и ЯМР-спектроскопии необходимо предварительное разделение и выделение их на жидкостном хроматографе. Однако и в случае жидкостной хроматографии возникают серьезные трудности, связанные с идентификацией исследуемых соединений [5]. Масс-спектрометрия с использованием различных методов ионизации – эффективное средство для решения задач такого рода [6].

Знание состава НМФ – необходимый этап в изучении механизмов и закономерностей синтеза полимеров. Эти исследования представляют также самостоятельный научный интерес в плане дальнейшего развития методических подходов масс-спектрометрического исследования труднолетучих (нелетучих) соединений с $M < 3000$ [7].

В настоящей работе методом масс-спектрометрии электронного удара и масс-спектрометрии полевой десорбции впервые исследованы НМФ трех ароматических полисульфонов: I – на основе дифенилопропана (ДФП) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС); II – на основе ДФП и ДХДФС, в котором реакционноспособные протоны в концевых ОН-группах замещены на CH_3 ; III – на основе смеси ДФП – фенол-фталеин и ДХДФС.

Масс-спектры электронного удара и полевой десорбции получены на хроматомасс-спектрометре M-80A с системой обработки данных МООЗ («Хитачи», Япония) с комбинированным источником ионов (электронный удар – полевая десорбция – полевая ионизация). Спектры электронного удара ПСФ I и III сняты при энергии ионизирующих электронов 12 эВ, токе эмиссии электронов 100 мА, при температуре камеры ионизации 150°, при программировании температуры ввода от 100 до 300° со скоростью 4 град/мин, а спектры ПСФ II получены при тех же условиях ионизации и при программировании температуры от 150 до 400° со скоростью 5 град/с (флеш-нагревание). При съемке спектров полевой десорбции использовали вольфрамовый эмиттер диаметром 10 мк, активированный бензонитрилом. На эмиттер наносили микрощипцем менее 10 мкг образца ПСФ, растворенного в хлороформе. Ток эмиттера изменяли от 0 до 50 мА со скоростью 5 мА/мин. Масс-спектры регистрировали при потенциале на эмиттере 6,2 кВ, ускоряющем напряжении 3 кВ, разрешении $M/\Delta M$ (10% перекрытия) 2000 и при температуре источника ионов 100°.

Исследовали ПСФ I, полученный по методике [1], ПСФ III, полученный по методике [8], и ПСФ II марки Udel P-1700 (фирмы «Union Carbide», США). Низкомолекулярные фракции выделены упариванием досуха маточного раствора, полученного после переосаждения полимера из 3%-ного раствора в хлороформе равным объемом изопропанола.

Для подтверждения наличия в НМФ компонентов с гидроксильными группами и для повышения летучести получены их trimetilsilyльные производные обработкой НМФ полисульфонов I и III N,O-бис-(trimetilsilyl)трифторметилацетатом [9].

В соответствии с имеющимися представлениями о закономерностях синтеза ПСФ [10] в случае I–III можно ожидать образования следующих продуктов: ли-

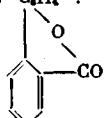
Таблица 1

Пики характеристических ионов в масс-спектрах электронного удара низкомолекулярных фракций ПСФ I – III
(I – интенсивность, % от максимального пика в спектре)

2006

Соединение №	Формула *	R	Ионы		I		II ****		III	
			M+(a) (M-CH ₃)+(b)		I _a	I _b	I _a	I _b	I _a	I _b
			m/z	m/z						
1	RO-Ar-OH	H	228	213	21,9	72,8	25,2	56,3	5,8	7,8
1a	RO-Ar-OH	Me ₃ Si	372	357	17,5	56,3	—	—	—	—
2	RO-Ar-OH	Me	256	241	—	—	55,0	100,0	—	—
3	RO-Ar''-OR	H	318 **	—	—	—	—	—	2,9	—
3a		Me ₃ Si	462 **	447	—	—	—	—	19,2	—
4	Cl-Ar'-Cl		286 ***	—	—	—	—	—	44,6	3,7
			288	—	—	—	—	—	35,9	—
			290	—	—	—	—	—	6,8	—
5	RO-Ar-O-Ar'-Cl	H	478	463	19,4	48,5	—	—	4,0	1,0
			480	465	7,8	19,4	—	—	0,3	0,3
5a	RO-Ar-O-Ar'-Cl	Me ₃ Si	550	535	9,7	17,5	—	—	4,5	7,6
			552	537	2,9	7,8	—	—	1,5	2,5
6	RO-Ar-O-Ar'-Cl	Me	492	477	—	—	31,0	54,3	—	—
			494	479	—	—	9,7	33,0	—	—
7	RO-Ar-O-Ar'-O-Ar-OR	Me	698	683	—	—	89,2	100,0	—	—
8	Cl-Ar'-O-Ar-O-Ar'-Cl		728	713	1,9	3,9	—	—	8,7	12,6
			730	715	1,4	1,9	—	—	5,8	5,7
			732	717	0,6	3,4	—	—	2,9	1,9
9	RO-Ar'-Cl	H	268	—	100,0	—	—	—	32,0	—
			270	—	38,8	—	—	—	7,8	—
9a	RO-Ar'-Cl	Me ₃ Si	340	325	100,0	89,2	—	—	24,1	44,4
			342	327	45,6	38,8	—	—	11,6	7,8
10	RO-Ar-O-Ar'-OR	H	460	—	—	—	—	—	—	—
10a		Me ₃ Si	604	589	9,7	12,6	—	—	—	—
11	[Ar-O-Ar'-O-Ar-O-Ar''-O-]		884	869	3,9	8,7	78,6	77,6	2,9	2,9

* Ar=—C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄—, Ar'=—C₆H₄-SO₂-C₆H₄—, Ar''=—C₆H₄-C-C₆H₄—.



** Для соединений 3 и 3а имеются пики характеристических ионов (M-CO₂)+ m/z 274 (7,2), m/z 418 (60,0) соответственно.

*** Имеется пик характеристического иона (M-ClC₆H₄)⁺ m/z 159/161 (100/43,6).

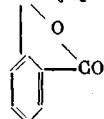
**** Спектры электронного удара получены только в условиях флеш-нагревания.

Таблица 2

Основные ионы в масс-спектрах полевой десорбции низкомолекулярных фракций ПСФ (I – III)
(I – интенсивность, % от максимального пика в спектре)

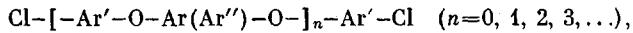
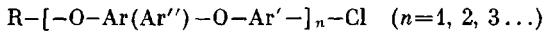
Соединение, №	Формула *	M+					
		I		II		III	
		m/z	I	m/z	I	m/z	I
1	HO-Ar''-OH	—	—	—	—	318	3,9
2	RO-Ar-O-Ar'-O-Ar-OR	R=H 670	11,8	R=Me 698	7,8	—	—
3	Cl-Ar'-O-Ar-O-Ar'-Cl	—	—	—	—	728	14,0
		—	—	—	—	730	9,8
		—	—	—	—	732	2,0
4	HO-Ar-O-Ar'-O-Ar-O-Ar'-Cl	920 922	4,9 2,0	—	—	—	—
5	RO-Ar-O-Ar'-O-Ar-O-Ar'-O-Ar-OR	R=H 1112	17,6	R=Me 1141	2,0	—	—
6	HO-Ar-O-Ar'-O-Ar-O-Ar-OH	902	2,0	—	—	902	2,0
7		442	33,2	442	25,5	442	6,9
8		884	100,0	884	100,0	884	100,0
9		—	—	—	—	974	98,0
10		—	—	—	—	1064	8,8
11		1326 **	12,6	1326 **	11,6	1326 **	15,5
12		—	—	—	—	1418	11,8

*. Ar=—C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄—, Ar'=—C₆H₄-SO₂-C₆H₄—, Ar''=—C₆H₄-C-C₆H₄—.



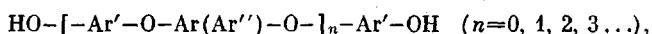
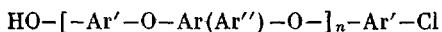
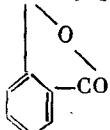
** Сопровождается образованием кластерного иона (M+Na)⁺ m/z 1349, для ПСФ I – III интенсивность 3,9, 3,9 и 4,9% соответственно.

нейных соединений, которые в дальнейшем будем называть продуктами нормального строения



(R=H для ПСФ I и III, R=H, CH₃ для ПСФ II; Ar=—C₆H₄-CMe₂-C₆H₄—, Ar'=—C₆H₄-SO₂-C₆H₄— для ПСФ I–III,

Ar''=—C₆H₄-C-C₆H₄— для ПСФ III дополнительно); линейных соединений типа



образование которых можно объяснить в соответствии с [11] протеканием побочной реакции гидролиза хлорароматических групп при наличии в реакционной смеси следов влаги (из продуктов этого типа ранее был идентифицирован только 4-окси-4'-хлордифенилсульфон [11]).

Кроме того, для ПСФ I методом масс-спектрометрии установлено ранее наличие

в НМФ циклического соединения $\text{—Ar—O—Ar'—O—Ar—O—Ar'—O—}$ с $M=884$, однако метод ионизации и условия получения масс-спектров не сообщались [4, 12]. Является ли реакция циклизации общей для синтеза полисульфонов различного типа или это характеристика особенность только ПСФ I? Ответ на этот вопрос могут дать масс-спектрометрические исследования НМФ-полисульфонов различного состава и строения.

При ионизации электронным ударом (табл. 1) при нагревании НМФ I, III в программированном температурном режиме в системе прямого ввода масс-спектрометра удалось получить только масс-спектры соединений с $M < 800$ и обладающих достаточной летучестью: мономеров – ДФП (соединения 1, 1а), фенолфталеина (соединения 3, 3а), ДХДФС (соединение 4), линейных продуктов нормального строения (соединения 5, 5а, 8) и линейных продуктов побочной реакции гидролиза (соединения 9, 9а, 10, 10а). Наличие в НМФ соединений с гидроксильными группами (соединения 1, 3, 5, 9, 10) подтверждено появлением в масс-спектрах образцов, обработанных силипирующим агентом, пиков, соответствующих M^+ и характеристичным ионам (M—CH_3)⁺ (соединения 1а, 3а, 5а, 9а, 10а) (табл. 1).

В масс-спектре электронного удара низкомолекулярной фракции ПСФ II, полученным в условиях флеш-нагревания, наряду с ДФП имеются пики ионов, соответствующих аналогам с концевыми метоксигруппами (табл. 1, соединения 2, 6, 7).

При ионизации электронным ударом только в условиях флеш-нагревания удалось установить наличие в НМФ I–III циклического димера 11 по пикам молекулярного (M^+) m/z 884 и фрагментного (M—CH_3)⁺ m/z 869 ионов (табл. 1).

Использование масс-спектрометрии с полевой десорбией позволило расширить массовый диапазон исследуемых соединений и таким образом получить дополнительную информацию о составе НМФ-полисульфонов I–III (табл. 2). Так, в дополнение к идентифицированным ранее продуктам нормального строения 5, 8 и продуктам побочной реакции гидролиза 9, 10 (табл. 1) масс-спектры полевой десорбции показывают пики ионов, соответствующих гомологам с более высокой массой (табл. 2, соединения 2, 4, 5 и 6).

В отличие от данных масс-спектров электронного удара, полученных ранее в работе [4] и полученных нами (табл. 1), в спектрах полевой десорбции НМФ I–III максимальные пики отвечают молекулярному иону соединения 8 циклической структуры (табл. 2). В случае ПСФ III наряду с циклическим димером 8 имеется также его аналог иного состава 9 $\text{M}^+ m/z$ 974 (табл. 2). Максимальная интенсивность пиков ионов с m/z 884 и 974 в масс-спектре полевой десорбции полисульфонов I–III свидетельствует о том, что циклические димеры являются основными компонентами исследуемой смеси продуктов. Наряду с димером 8 для ПСФ I–III обнаружены другие общие компоненты циклической структуры (табл. 2, соединения 7, 11). Это позволяет сделать вывод о том, что побочная реакция циклизации имеет общий характер для исследованных полисульфонов и, по-видимому, является одной из основных при их синтезе.

В случае ПСФ III наличие бисфенолов двух типов (ДФП и фенолфталеина) определило образование широкого круга циклических продуктов (табл. 2, соединения 7–12), по составу которых можно предполагать статистическое распределение цепи фрагментов ДФП и фенолфталеина.

Таким образом, сочетание масс-спектрометрии электронного удара и полевой десорбции позволило нам впервые установить состав НМФ трех ароматических полисульфонов в диапазоне массовых чисел до 1500 для широкого круга летучих и трудно летучих соединений.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что побочная реакции гидролиза хлорароматических групп и реакция циклизации имеют общий характер при синтезе изученных ПСФ, причем последняя, по-видимому, является одной из основных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милицкова Е. А., Андрианова Н. В. Современные проблемы химии и химической технологии. М.: НИИТЭХИМ, 1977, вып. 3(42), с. 78.
2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. В кн.: Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972.
3. Наркон А. Л., Левантовская И. И., Котов Ю. И., Коновалова Б. Е., Рейтбурд Л. И., Болотина Л. М., Блюменфельд А. Б. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8.
4. Наркон А. Л., Морозова Т. П., Рейтбурд Л. И., Лукашенко И. М., Болотина Л. М., Коган М. С., Хмельницкий Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 616.
5. Прудскова Т. Н., Гурьянова В. В., Плещкова А. П., Павлов А. В., Адорова И. Е., Файдель Г. И. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 211.
6. Pleshkova A. P., Fajdel G. J. Acta Polymerica, 1986, v. 37, № 1, p. 43.
7. Fenselau C. Analyt. Chem., 1982, v. 54, № 1, p. 105A.
8. Булат А. Х., Слоним И. Я., Болотина Л. М., Урман Я. Г., Рейтбурд Л. И., Гольдер М. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 644.
9. Pierce A. E. In: Silylation of Organic Compounds. N. Y.: Pergamon Press, 1980, p. 98.
10. Сторожук И. П., Микитаев А. К., Коршак В. В. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкар. ун-та, 1976, с. 79.
11. Johnson R. N., Farnham A. G. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 9, p. 2415.
12. Wijmans J. G., Smolders C. A. Europ. Polymer J., 1983, v. 19, № 12, p. 1143.