

УДК 541.118.51:678.46

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТИОКОЛА И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С ПОМОЩЬЮ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Е. С. БРОДСКИЙ, И. М. ЛУКАШЕНКО, Т. П. МОРОЗОВА, Н. К. СКЛЕМИН,
Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, Р. Г. СТРОИТЕЛЕВА, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Широкое применение в машиностроении и других отраслях промышленности композиционных полимерных материалов в качестве покрытий, герметиков, клеевых составов, которые при эксплуатации могут испытывать тепловые нагрузки, невозможно без знания их термических свойств. Последние зависят как от структуры и термических свойств компонентов, так и от их взаимодействия. Использование пиролитической масс-спектрометрии позволяет не только оценивать термическую стабильность этих объектов, но и получать данные об их структуре, связях между компонентами и кинетике термического разложения [4].

В настоящей работе с помощью указанного метода изучена сложная эпокситиокольная композиция, используемая в качестве герметизирующего и клеевого состава,

и ее отдельные компоненты: тиокол НВВ-2 (содержание общей серы до 40 %, SH-групп — 3,0—4,3 %), эпоксидная смола ЭД-20, наполнитель — бакелитовая мука, представляющая собой отвержденную фенолформальдегидную смолу резольного типа (содержание свободного фенола около 8—14 %).

Для пиролиза использовалась масс-спектрометрическая пиролитическая установка на базе модифицированного масс-спектрометра МХ 1303 [1] с присоединенной к нему пиролизной ячейкой. Пиролиз проводился в условиях высокого вакуума с непосредственным вводом образующихся продуктов в ионный источник масс-спектрометра (количество образца 0,5—1 мг) при программированном увеличении температуры от 30 до 700 °С со скоростью 10° в 1 мин. Через каждые 3 мин снимался полный масс-спектр в диапазоне от 12 до 400 а. е. м. Анализ масс-спектров, полученных при разных температурах пиролиза, позволил идентифицировать состав продуктов деструкции полимерных материалов, а также получить масс-термограммы, характеризующие кинетику процессов образования отдельных продуктов [2].

Термограммы полного ионного тока (рис. 1) показывают, что характер деструкции композиции и компонентов различный. Наряду с максимумами, соответствующими таким же максимумам на термограммах компонентов, термограмма композиции имеет основной максимум в области 180—200°, отсутствующий у всех компонентов. Это свидетельствует о наличии химического взаимодействия ингредиентов и образовании новых связей.

При пиролизе тиокола прежде всего выделяются летучие примеси, содержащиеся в полимере. Это главным образом продукты с молекулярными массами 60, 64, 90, 92, 94, 122 и 166. Следов исходных соединений синтеза тиокола — ди-(β-хлорэтил)формаль, 1, 2, 3-трихлорпропана, тетрасульфида натрия — не обнаружено. По-видимому, соединения, выделяющиеся при низких температурах, представляют собой промежуточные или побочные продукты образования тиокола. Основные процессы его разложения происходят при сравнительно низ-

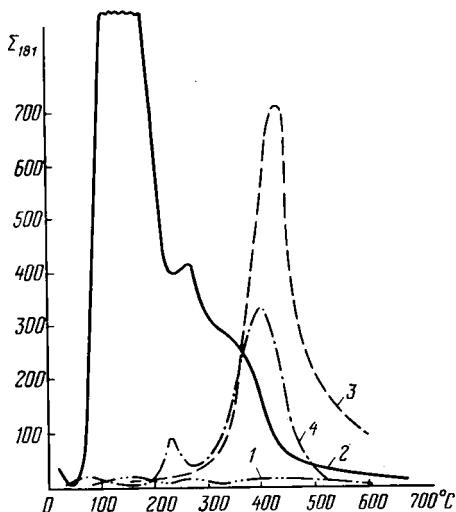


Рис. 1. Масс-термограммы полного ионного тока.

1 — для тиокола; 2 — эпоксидной смолы; 3 — бакелита; 4 — композиции.

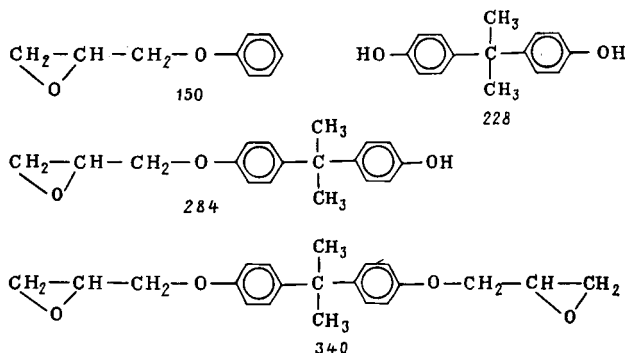
Продукты деструкции тиокола

m/e	Предполагаемая структура ионов	m/e	Предполагаемая структура ионов	m/e	Предполагаемая структура ионов
64	S_2^+	34	$(H_2S)^+$	44	$(CH_2CH_2O)^+$
78	$(CH_2S_2)^+$	46	$(S=CH_2)^+$		$(CH_3CHO)^+$
92	$(CH_2CH_2S_2)^+$	48	$(CH_3SH)^+$	42	$(CH_2=C=O)^+$
94	$(OCH_2S_2)^+$	76	$(CH_2CH_2OS)^+$, $(CH_2OCH_2S)^+$	60	$(OCH_2CH_2O)^+$
106	$(CH_2S_2CH_2CH_2)^+$	90	$(CH_2CH_2OCH_2S)^+$	30	$(HCHO)^+$
122	$(CH_2CH_2OCH_2S_2)^+$	106	$(CH_2CH_2OCH_2OS)^+$	58	$(CH_3COCH_3)^+$
136	$(CH_2CH_2OCH_2S_2CH_2)^+$	104	$(CH_2CH_2OCH_2CH_2S)^+$	72	$(CH_3CH_2COCH_3)^+$
166	$(CH_2CH_2OCH_2S_2CH_2CH_2O)^+$	120	$(CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S)^+$	70	$(CH_2=CHCOCH_3)^+$
196	$(OCH_2CH_2OCH_2S_2CH_2CH_2O)^+$	134	$(CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2CH_2S)^+$		

ких температурах —150—200°. Соединения, образующиеся в результате разложения тиокола, можно разделить на три группы: содержащие дисульфидную группировку; содержащие один атом серы; не содержащие атомов серы (таблица). При температурах пиролиза выше 280° общая интенсивность пиков в масс-спектрах продуктов пиролиза уменьшается, на заключительном этапе в масс-спектрах выделяются пики ионов с массами 78, 91, 105, 128, 141, ха-

рактерные для ароматических углеводородов, а также 41 и 69, характерные для циклических и олефиновых структур. Это свидетельствует о сильной перестройке структуры молекул тиокола в процессе пиролиза с образованием двойных связей и ароматических колец.

Результаты пиролиза эпоксидной смолы [3] показали, что в области температур 40—170° выделяются низкомолекулярные эфиры:

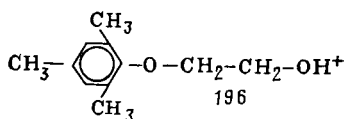


Вероятно, наличие этих продуктов в технических смолах связано с неполным превращением исходных соединений, а также с образованием при синтезе побочных продуктов.

При температурах 170—350° происходят основные процессы разложения. В продуктах деструкции установлено около 20 компонентов, главными из них являются глицидиловый эфир дифенилолпропана (масса 284), дифенилолпропан (масса 228), фенол (масса 94), изопропенилфенол (масса 134). При температурах выше 650° масс-спектр становится малоинтенсивным.

Деструкция бакелитовой муки проходит преимущественно в области 200—500°. При этих температурах начинается выделение продуктов с массами 94, 107 и 108, специфичных для фенолов, причем наблюдается две стадии данного процесса с максимумами выделения для фенола 280 и 340°, для метилфенола 310 и 360°. В указанной же области обнаружены продукты с массами 121, 122, 135 и 136, характерные для двухатомных фенолов.

При температурах выше 300° выделяют более крупные кислородсодержащие ароматические структуры, характеризующиеся наличием ионов с массами 181, 182, 195, 196, 209, 210 типа



А также ионов, характерных для полициклических ароматических углеводородов, с массами 152, 166, 165, 178, 191, 192, 205, 206.

В области температур 200—500° интенсивно выделяется вода при максимумах 280 и 370°. Освобождение воды до 250° связано с процессами доотверждения [5], процесс дегидратации в области выше 250° — с процессом деструкции.

В масс-спектрах продуктов деструкции композиции наблюдаются все характерные

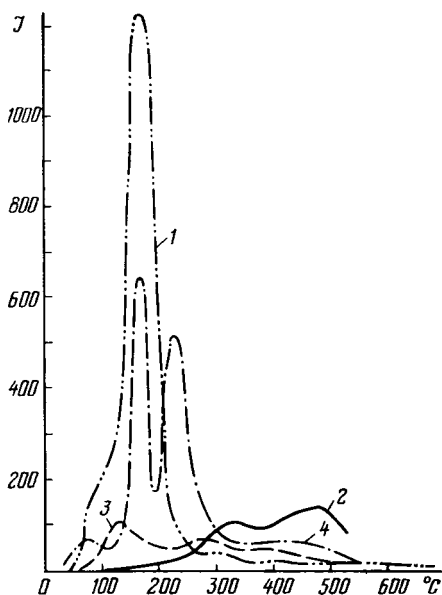
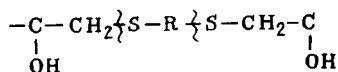


Рис. 2. Масс-термограммы пика иона с массой 76.
Обозначения те же, что на рис. 1.

фрагменты компонентов: тиокола, эпоксидной смолы и бакелитовой муки, выделяющихся в соответствующих температурных интервалах. Однако термограммы продуктов деструкции композиции, характерные для тиокола, содержащие один атом серы, имеют два максимума: при температуре 170°, как для чистого тиокола, и 230° (рис. 2). Последний, по-видимому, связан с разрушением связей между тиоколом и эпоксидной смолой. Продукты деструкции тиокола, содержащие один атом серы, могут образовываться двумя путями: при отщеплении концевых меркаптановых групп и из дисульфидных мостиков в середине молекулы. На термограммах, полученных при пиролизе чистого тиокола, пики, соответствующие выделению таких, например, продуктов, как H_2S (масса 34) или $S=CH_2CH_2=O$ (масса 76), имеют сложный характер, показывающий, что указанные соединения образуются в результате нескольких процессов с близкими энергиями активации. Термограммы этих же соединений, полученные при пиролизе композиции, свидетельствуют о наличии двух хорошо разделенных узких пиков, соответствующих двум основным реакциям (рис. 2). Одна из них, по-видимому, соответствует образованию этих продуктов при расщеплении дисульфидных групп, как и в исходном тиоколе, другая, проходящая при более высокой температуре, — расщеплению связей между тиоколом и эпоксидной смолой:



Энергии активации этих реакций, определенные по термограммам пика иона с мас-

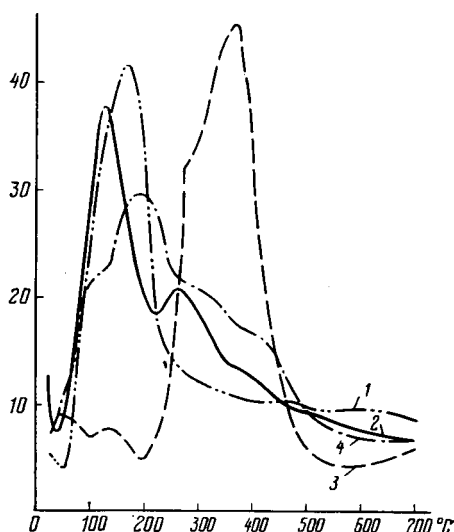


Рис. 3. Масс-термограммы суммы пиков ионов 181, 182, 195, 196, 209, 210.
Обозначения те же, что на рис. 1.

сой 76, равны соответственно 110,8 и 190,6 кДж/моль. Энергия активации основной реакции выделения данных продуктов при пиролизе тиокола, определенная после выделения ее из общей суммы реакций, равна 117,5 кДж/моль.

Термограммы пиков ионов, типичных для эпоксидной смолы — массы 181, 182, 228, 213, 284, 269, 340, 325, 119 (рис. 3), указывают на наличие резких изменений в характере выделения соответствующих продуктов при пиролизе композиции. Их пики малоинтенсивны в масс-спектре продуктов деструкции композиции. Отсюда следует, что эпоксидная смола в композиции нахо-

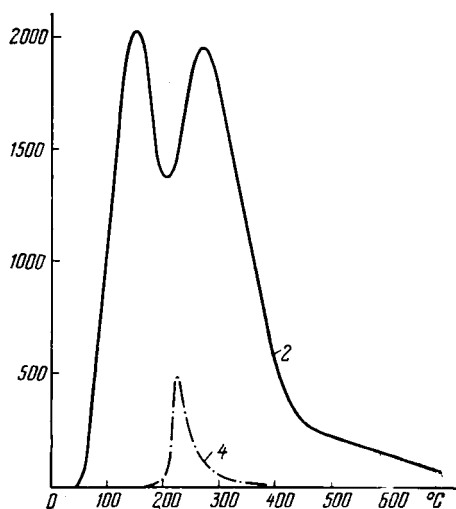


Рис. 4. Масс-термограммы суммы пиков ионов 228 и 213.
Обозначения те же, что на рис. 1.

дится в связанном состоянии. Это подтверждается и тем, что максимум термограммы пиков ионов 228 и 213 композиции смещается по сравнению с такой же термограммой эпоксидной смолы (рис. 4).

Термограммы выделения пиков ионов с массами 181, 182, 195, 196, 209 и 210 также указывают на сильное изменение характера выделения соответствующих продуктов при пиролизе композиции по сравнению с чистой эпоксидной смолой (рис. 3). Однако высокотемпературный пик на термограмме композиции, соответствующий пиролизу бакелитовой муки, сохраняется почти в таком же виде, как и для исходной бакелитовой муки.

Следует также отметить, что низкомолекулярные компоненты эпоксидной смолы, которые испаряются при сравнительно низких температурах и образуют низкотемпе-

ратурный пик на соответствующих термограммах (рис. 3 и 4), видимо, полностью связываются в композиции. Это подтверждается и полным исчезновением низкотемпературного соответствующего пика на термограммах композиции.

Продукты, которые бы свидетельствовали о взаимодействии тиокола и бакелитовой муки (для них можно было бы ожидать образования ионов с массами 138, 152, 166, 123, 124, 137 и 138), в масс-спектрах композиции не обнаружены. Таким образом, отсутствие этих пиков, а также сохранение профиля термограмм выделения характерных продуктов деструкции бакелитовой муки в соответствующих термограммах композиции указывают на то, что бакелитовая мука не вступает во взаимодействие с тиоколом и эпоксидной смолой и является только наполнителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Лебедевская В. Г., Золотухин В. Е., Волков Ю. В. Использование пиролитической масс-спектрометрии для исследования сложных объектов. — Журн. физической химии, 1975, т. 49, с. 792. — 2. Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Лебедевская В. Г. Об идентификации продуктов деструкции высокомолекулярных соединений с помощью пиролитической масс-спектрометрии. — Высокомолекулярные соединения, 1977, т. XIX, № 7, с. 1646. — 3. Лука-

шенко И. М., Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С., Калинин Г. А., Ковалева Н. М., Батизат В. П. Применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования жидких эпоксидных смол. — Высокомолекулярные соединения, 1976, т. XVIII, № 5, с. 1133. — 4. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980, с. 25. — 5. Shulman G. P., Lochte H. W. — J. Appl. Polymer Sci., 1966, vol. 10, p. 619.

Статья поступила 27 февраля 1981 г.

SUMMARY

The results of studying the process of pyrolysis of a complex epoxythiocol composition in order to evaluate its thermal stability are discussed. The data on the structure and connections among the components, as well as on thermal decomposition kinetics are obtained.