

УДК 543.612.3

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В 3,3'-ДИХЛОР-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛ-МЕТАНЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

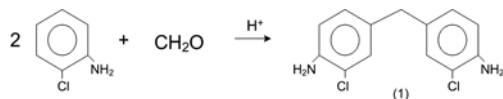
© А. М. Филиппов, Е. А. Монин, И. А. Быкова, П. О. Мартынов,
С. Л. Русаков, Т. И. Шулятьева, П. А. Стороженко

Статья поступила 8 июля 2016 г.

Выполнено сравнительное исследование состава образцов 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана различных торговых марок: Диамет Х (Россия), МОСА (Китай), Куралон и Куамин (Япония) методом хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что чистота продукта возрастает в ряду МОСА — Куамин — Куралон — Диамет Х. Идентифицированы основные примесные соединения (в том числе диазотирующиеся) в Диамет Х и его импортных аналогах. Предложены схемы фрагментации обнаруженных соединений в условиях электронной ионизации. Полученные данные использованы для разработки методики анализа 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана на содержание суммы диазотирующихся веществ и остаточного *o*-хлоранилина.

Ключевые слова: 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан; Диамет Х; МОСА; *o*-хлоранилин; диазотирующиеся вещества; хромато-масс-спектрометрия.

3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (1) представляет собой продукт, образующийся при взаимодействии формальдегида с избытком *o*-хлоранилина [1, 2]:



Ранее продукт (1) производили по ТУ 6-14-980–84 (позже ТУ 2491-030-35785061–2010) под торговым названием Диамет Х. В настоящее время производство этого продукта в России полностью отсутствует, а спрос удовлетворяется только за счет импорта из Китая, Японии и Италии.

Существуют различные торговые наименования для 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1): МОСА, Bisamine A; Bisamine S; CPP 100; Cuamine M; Cuamine MT; Curene 442; Ihara Cuamine MT; Isocross SM; Millionate M; Pandex E; Pandex M 3202; Quodrole; SL 4037.

3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (1) широко используют в качестве компонента жидких отвердителей для полимеров с концевыми изоцианатными группами для получения полиуретановых композиций различного назначения, которые применяют, например, при производстве по литьевой технологии крупногабаритных изделий и изделий сложного профиля, эксплуатируемых при больших нагрузках [3, 4]. Использование этого соединения в качестве отвердителя, сшивающего агента или удлинителя цепи позво-

ляет обеспечить определенные специфические свойства конечных изделий, такие как высокая прочность, устойчивость к абразивному износу, воздействию топлива или растворителя, термостойкость и высокая эластичность. Это находит широкое применение при производстве мембран, диафрагм, штампов, промышленных роликов, колес и горно-шахтного оборудования, амортизаторных подушечек и конвейерного бельтинга [5].

Кроме того, продукт (1) применяют при производстве слоистых стеклопластиков для радиотехники и изготовления печатных плат [6], в качестве отвердителя он входит в состав различных эпоксидных композиций для клеев и для производства высокопрочных и теплостойких конструкционных изделий из полимерных композиционных материалов [7, 8]. В лабораториях его иногда используют в качестве модельного соединения для оценки канцерогенной активности соединений [9].

Чистый 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (1) представляет собой бесцветное кристаллическое твердое вещество. Такой продукт не находит широкого применения в промышленности ввиду его малой доступности и высокой себестоимости.

На практике используют технические сорта 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1) в виде желтовато-коричневых или желтых плавленых гранул или пластинок с содержанием основного продукта около 98,5 – 99,8 % и примесью исходного *o*-хлоранилина.

В соответствии с ТУ 2491-030-35785061–2010 массовая доля суммы диазотирующихся веществ в продукте Диамет Х должна составлять не менее 98,5 %, а массовая доля остаточного *o*-хлоранилина —

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия; e-mail: amphil@yandex.ru

не более 1,2 %. Сумму диазотирующихся веществ определяют по ТУ титрованием предварительно приготовленного раствора Диамет Х в разбавленной соляной кислоте раствором нитрата натрия. При этом точку эквивалентности определяют потенциометрически или визуально с использованием йодкрахмальной бумаги в качестве внешнего индикатора. Остаточный *o*-хлоранилин определяют методом тонкослойной хроматографии в смеси циклогексан — хлороформ, нанося раствор исследуемого продукта определенной концентрации в спирте на пластинку Silufol (Чехия). Метод не удобен в применении, поскольку требует приготовления растворов сравнения, срок хранения которых не превышает 15 суток. Кроме того, метод является устаревшим, так как требует использования хроматографических пластинок, производство которых в настоящее время прекращено.

В связи с этим разработка современного точного и воспроизводимого метода определения примесей в образцах технического 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1) (Диамет Х, МОСА и др.) является важной и актуальной задачей.

Перспективными для этих целей являются методы газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии [9]. Сочетание возможностей хроматографии, обеспечивающей получение на выходе из разделительной колонки индивидуальных соединений, содержащихся в исходной смеси, с масс-спектрометрическим детектированием, позволяющим сразу идентифицировать эти соединения без использования дорогостоящих стандартов, резко сокращает трудозатраты на контроль качественного и количественного состава целевого продукта.

Цель настоящей работы заключалась в идентификации примесей в продукте Диаметр Х и его импортных аналогах и разработке хроматографической методики анализа образцов технического 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1) на содержание суммы диазотирующихся веществ и остаточного *o*-хлоранилина для включения методики в новые технические условия.

Согласно ТУ продукт Диаметр Х должен содержать не менее 98,5 % диазотирующихся веществ, включая примеси. Последние изначально могут содержаться как в исходном *o*-хлоранилине, так и образовываться в процессе синтеза. В составе примесей в *o*-хлоранилине могут присутствовать его *m*- и *n*-изомеры, анилин, аминифенол и другие соединения, содержащие в бензольном кольце хлор, метильные или аминогруппы. В связи с этим нельзя исключить участие перечисленных примесей в образовании аминозамещенных дифенилметанов с иным, чем в целевом продукте (1), характером, числом и расположением заместителей.

Для идентификации примесей и разработки метода анализа чистоты исходных веществ и конечных продуктов мы использовали высокоинформативные методы — газожидкостную хроматографию и хро-

мо-масс-спектрометрию. Совокупность этих методов позволяет достаточно надежно идентифицировать неизвестные соединения, количество которых исчезающе мало или которые не могут быть синтезированы. Результатом работы явилась разработка методики количественного анализа с использованием газожидкостной хроматографии, которая может быть легко внедрена в производственных лабораториях.

Обнаружение и идентификацию диазотирующихся примесей осуществляли в образцах, представленных торговыми марками Диаметр Х (Россия), МОСА (Китай), Куралон и Куамин (Япония).

Подготовка образцов и проведение хромато-масс-спектрометрического анализа. Идентификацию примесей проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 240 Ion Trap GC/MS с функцией электронной ионизации (ХМС). Чувствительность спектрометра достигает 10^{-12} г. Для проведения анализа готовили 0,5 – 1 % раствор анализируемого продукта в толуоле (осч). Для повышения точности анализа при очень малых количествах вещества в отдельных случаях готовили 10 %-ный раствор продукта.

Для разделения компонентов использовали кварцевую капиллярную колонку VF-5ms 30 мм × 0,25 мм × 0,25 мкм. Ввод в испаритель 1 мкл пробы осуществляли с помощью автоматического дозатора. Температура испарителя составляла 300 °С, а начальная температура колонки — 120 °С. Через 1 мин после внесения пробы в испаритель температуру колонки поднимали до 300 °С со скоростью 20 °С/мин, а затем выдерживали изотермический режим в течение 25 мин. Скорость газа-носителя (гелия) через колонку составляла 1 мл/мин с разделением потока в испарителе 30:1. Для увеличения чувствительности по микропримесям разделение потока снижали до соотношения 1:1, отключая при этом ионизацию 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1). Температура трансферного отрезка капиллярной колонки между хроматографом и масс-спектрометром составляла 280 °С.

Идентификацию соединений проводили сопоставлением полученных данных с данными библиотеки масс-спектров NIST11 [10].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование качества образцов, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, представленных торговыми марками Диаметр Х (Россия), МОСА (Китай), Куралон и Куамин (Япония). Анализ количества обнаруженных хроматографических пиков на полученных хроматограммах показал, что наибольшее количество примесей находится в образце МОСА. Возрастание чистоты продукта прослеживается в ряду МОСА — Куамин — Куралон — Диаметр Х. Поскольку времена удерживания в минутах ($t_{уд}$) для компонентов всех пяти образцов совпадают, в табл. 1 приведены результаты анали-

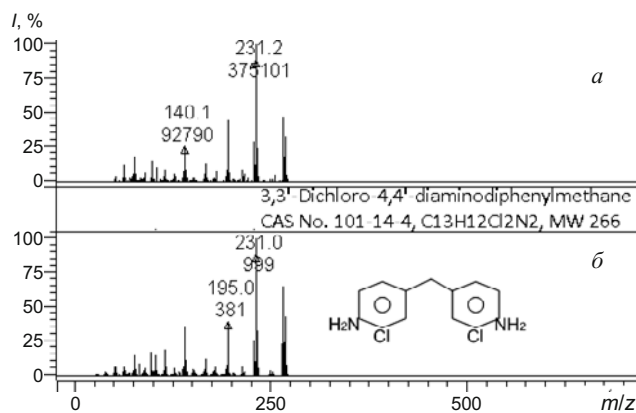


Рис. 1. Масс-спектры основного соединения (1) в образце Диамет X (а) и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана из библиотеки NIST11 [10] (б)

за лишь для образцов с максимальным (МОСА) и минимальным содержанием примесей (Диамет X).

На хроматограмме образца Диамет X по полному ионному току (ПИТ) проявляется один основной пик. Пики большинства примесей на базовой шкале практически не видны, что свидетельствует о высокой чистоте продукта.

Сопоставление масс-спектра основного вещества с библиотекой масс-спектров NIST 11 [10] подтвердило присутствие в продукте Диамет X основного соединения 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1) (рис. 1) с молекулярной массой 266 Да (см. табл. 1, соединение 1).

Анализ масс-спектра соединения (1) показывает наличие в нем двух атомов хлора. На рис. 2 показаны два возможных направления фрагментации 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1). Основная фрагментация включает последовательное элиминирование атома хлора и молекулы хлороводорода. Менее интенсивно протекает элиминирование радикала с молекулярной массой 126 Да с последующим отщеплением от образовавшихся фрагментов HCl и HCN.

В условиях электронной ионизации происходит не только отрыв молекул или радикалов 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, но и рандомизация отдельных атомов и групп, вследствие чего мы не можем знать их точное расположение в продуктах фрагментации. Поэтому, если при фрагментации иона с m/z 231 мы еще можем утверждать, что отрывается молекула HCl, наблюдая отсутствие изотопов хлора в фрагментном ионе с m/z 195, то при дальнейшей

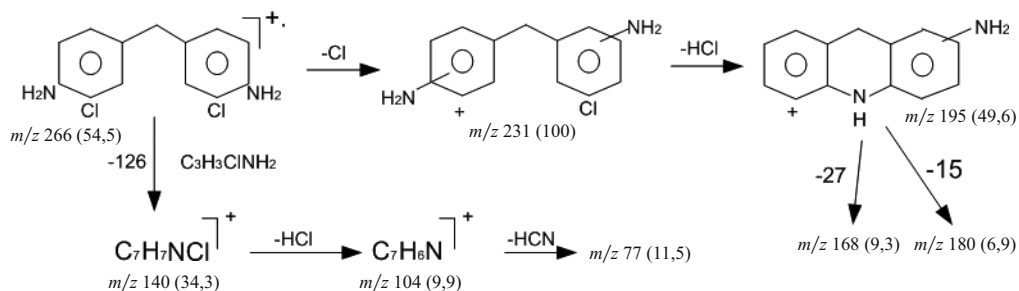


Рис. 2. Фрагментация 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1)

Таблица 1. Хроматографические и масс-спектрометрические данные для образцов МОСА и Диамет X

Номер соединения	$t_{уд.}$, мин		Мол. масса M , Да	Соотношение $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ в молекулярном ионе**	Идентифицированные соединения
	МОСА	Диамет X			
1*	10,074	10,074	266	3/2	3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан
2*	2,653	2,656	127	3/1	о-, м-, п-хлоранилин
3*	3,248	—	141	3/1	2-хлор-4-метиланилин
4*	4,561	—	143	3/1	2-хлор-4-гидроксианилин
5	5,083	5,084	157	3/1	Метилхлоргидроксианилин
6	9,119	9,114	266	3/2	Дихлордиаминодифенилметан, изомер 1
7	9,258	9,256	232	3/1	Монохлордиаминодифенилметан
8	9,552	9,551	266	3/2	Дихлордиаминодифенилметан, изомер 2
9	9,674	9,669	266	3/2	Дихлордиаминодифенилметан, изомер 3
10	10,286	—	280	3/2	Метилдихлордиаминодифенилметан
11	10,527	—	300	3/3	Трихлордиаминодифенилметан
12	24,461	24,187	405	3/3	«Триамет-1»
13	27,090	26,982	405	3/3	«Триамет-2»

* Соединения идентифицированы по библиотеке масс-спектров NIST11 [10].

** $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ — соотношение интенсивностей пиков, содержащих стабильные изотопы хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl (соотношение 3/1, 3/2 и 3/3 означает, что в молекулярном ионе или фрагменте присутствует 1, 2 или 3 атома хлора).

фрагментации можно только догадываться о природе отрывающихся радикалов и возможных перегруппировках.

На хроматограмме нами обнаружено четыре соединения, имеющих молекулярные ионы с m/z 266: основное соединение (1) и три примесных (6), (8) и (9) (табл. 2). Интересно, что для соединений (1) и (9) наблюдается образование ионов с m/z 231 и 195. Ионы с m/z 180 и 168 образуются только для основного соединения (1), видимо, в силу большого его количества. Представленные данные свидетельствуют о том, что соединения с молекулярной массой 266 Да могли образоваться при участии не только *орто*-, но также *мета*- и *пара*-изомеров хлоранилина.

Из табл. 2 видно, что основная фрагментация соединений (6), (8), (9) проходит в направлении образования иона с m/z 140.

Для молекул соединений (6), (8) и (9) соотношение интенсивностей масс-спектральных линий составляет $I_{266}/I_{268} = 3:2$. Это доказывает наличие в каждом соединении двух атомов хлора [11, 12]. Максимальным по интенсивности (100 %) является пик иона с m/z 140 ($I_{140}/I_{142} = 3:1$). Интенсивность пика молекулярного иона с m/z 127 меняется от 5 до 60 %, что указывает на различия в строении молекул (6), (8), (9) и целевого соединения (1). Тем не менее судя по наличию в молекуле двух атомов хлора и образованию в условиях электронной ионизации катиона с m/z 140 и молекулярного иона хлоранилина с m/z 127, обнаруженные примеси с m/z 266 с большой вероятностью можно отнести к изомерам соединения (1), имеющим общую формулу $C_{13}H_{12}N_2Cl_2$.

В качестве примера на рис. 3 приведен фрагмент хроматограммы образца МОСА с нумерацией диазотирующихся примесей (2 – 11). Пики соединений (10) и (11) проявляются на хвосте пика соединения (1), ионизацию основной части которого отключали ввиду большой концентрации. Времена удерживания всех диазотирующихся соединений, включая соединения (12), (13), приведены в табл. 1.

Результаты хромато-масс-спектрометрической идентификации соединений в образцах МОСА и Диамет Х представлены в табл. 1 и 2 и на схемах фрагментации исследуемых соединений (рис. 2, 4 – 8). Сопоставление масс-спектров образцов с данными библиотеки [10] позволило идентифицировать соединения (2 – 5),

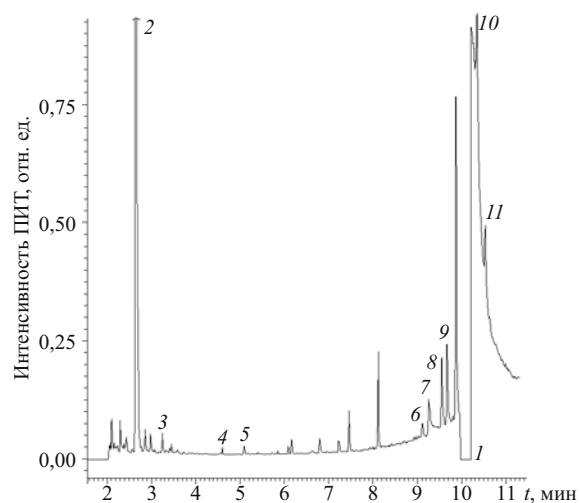


Рис. 3. Фрагмент хроматограммы по полному ионному току диазотирующихся примесей (2 – 11) в образце МОСА

которые представляют собой метил-, хлор-, метил-хлор- и гидроксихлоранилины.

Все эти соединения в процессе синтеза 3,3'-ди-хлор-4,4'-диаминодифенилметана (1) могут вступать в реакцию с формальдегидом с образованием ряда производных, содержащих разное число заместителей в ароматическом кольце, отличных от входящих в состав основного продукта.

Например, результатом взаимодействия соединения (1) с примесью анилина может быть образование монохлорзамещенного диаминодифенилметана с молекулярной массой 232 Да. На хроматограмме действительно наблюдается пик соединения, масса которого меньше массы соединения (1) на 34 Да и в молекуле которого присутствует только один атом хлора (см. табл. 1, соединение 7). Основным направлением фрагментации этого соединения является элиминирование единственного атома хлора из молекулярного иона с образованием иона с m/z 197 (рис. 4), которому соответствует наиболее интенсивный пик в наблюдаемом спектре. Последующее элиминирование из иона с m/z 197 молекулы аммиака заканчивается образованием иона с m/z 180. В масс-спектре также присутствуют пики ионов с m/z 140 (содержит один атом хлора) и 106.

Для второго направления фрагментации отрыв от молекулярного иона атома водорода и последующее элиминирование HCl приводят к образованию фраг-

Таблица 2. Относительные интенсивности пиков молекулярных и фрагментных ионов (%) для четырех соединений с молекулярной массой 266 Да

Номер соединения по табл. 1	$t_{уд}$, мин	m/z							
		266	231	195	180	168	140	127	104
1	10,074	54,5	100	49,6	6,9	9,3	34,3	—	9,9
6	9,119	12,5	—	—	—	—	100	23,0	14,0
8	9,552	4,8	—	—	—	—	100	5,6	7,2
9	9,674	93,8	91,6	54,5	—	—	100	59,4	18,4

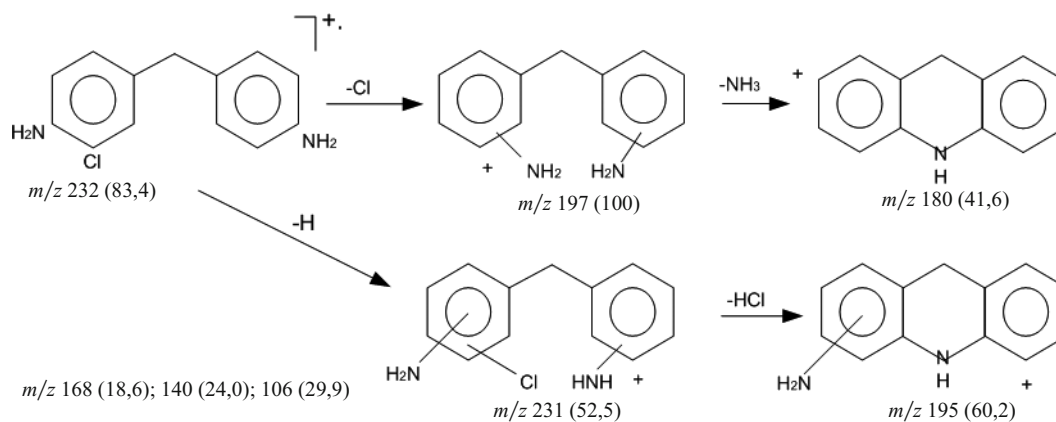


Рис. 4. Фрагментация монохлордиаминодифенилметана (7)

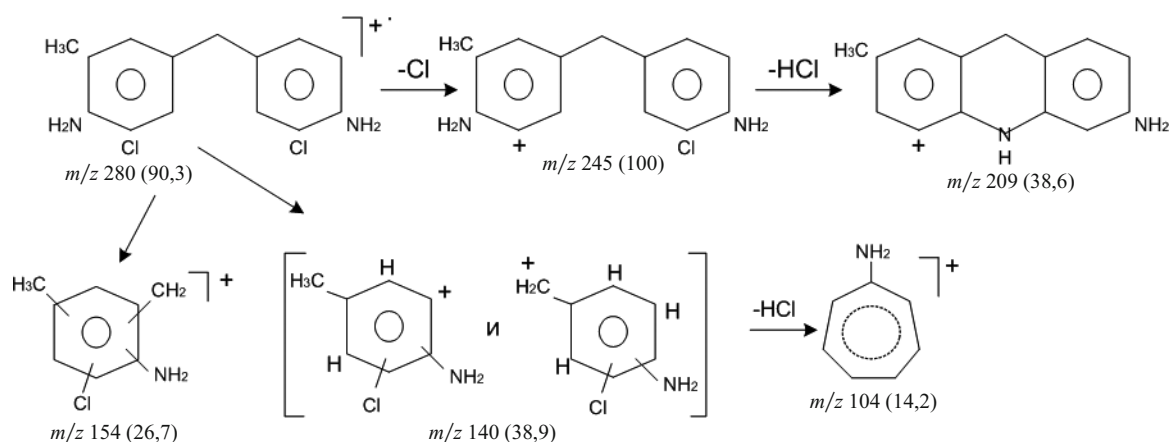


Рис. 5. Фрагментация метилдихлордиаминодифенилметана (10)

ментов с m/z 231 и 195, что имеет место и для соединения (1) (см. рис. 2).

Присутствие в реакционной смеси хлорметиланилина и хлоргидроксианилина (см. табл. 1, соединения 3, 4), подтвержденное совпадением полученных масс-спектров с масс-спектрами библиотеки [10], могло стать причиной образования ряда соединений, имеющих дополнительные заместители в ароматическом кольце. Действительно, при изучении масс-спектров образцов были обнаружены более тяжелые, чем 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (1) соединения с молекулярными массами 280, 300 и 405.

Масс-спектры показывают, что соединение с m/z 280 (см. табл. 1, соединение 10) содержит два атома хлора ($I_{280}/I_{282} = 3:2$, $I_{245}/I_{247} = 3:1$) и отличается по массе от соединения (1) на 14 Да. Оно могло образоваться при взаимодействии *o*-хлоранилина и примесного метилхлоранилина (3) в среде формальдегида. Соединение, имеющее молекулярный ион с m/z 280, приоритетно распадается с элиминированием атома хлора, хлороводорода и более сложных фрагментов (рис. 5). Для второго пути фрагментации можно предположить, что по ионному механизму образуются фрагменты с m/z 140 из левой и правой частей молекулы (1). Эти фрагменты могут перегруппировываться

в одну из наиболее устойчивых форм, которая при отрыве молекулы HCl дает ион с m/z 104, предполагаемое строение которого представлено на рис. 5. Полученные данные доказывают, что соединение с молекулярной массой 280 представляет собой метилдихлордиаминодифенилметан (10).

Соединение с m/z 300 имеет соотношение интенсивностей пиков ионов $I_{300}/I_{302} = 3:3$, характерное для молекулы с тремя атомами хлора (рис. 6). Его молекулярная масса превышает молекулярную массу соединения (1) на 34 Да и может соответствовать продукту замещения одного атома водорода в соединении (1) на атом хлора, т.е. трихлордиаминодифенилметану (11). Его образование возможно при взаимодействии в среде формальдегида хлоранилина с дихлоранилином. Последний нами не был обнаружен, возможно, по причине его полного вступления в реакцию. Элиминирование одного атома хлора из соединения (11) приводит к наблюдаемому соотношению интенсивностей спектральных линий $I_{265}/I_{267} = 3:2$ для иона с m/z 265. В масс-спектре также наблюдаются пики фрагментных ионов с m/z 140 и 104. Направление фрагментации показано на рис. 6. При выбивании одного электрона из молекулы с неизвестным расположением аминогрупп и хлора в образовавшемся ионе происхо-

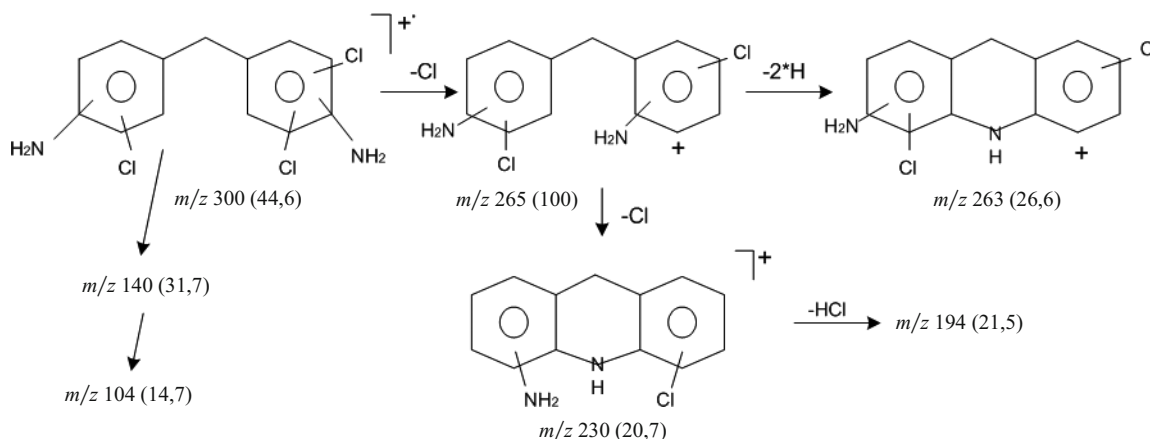


Рис. 6. Фрагментация трихлордиаминодифенилметана (11)

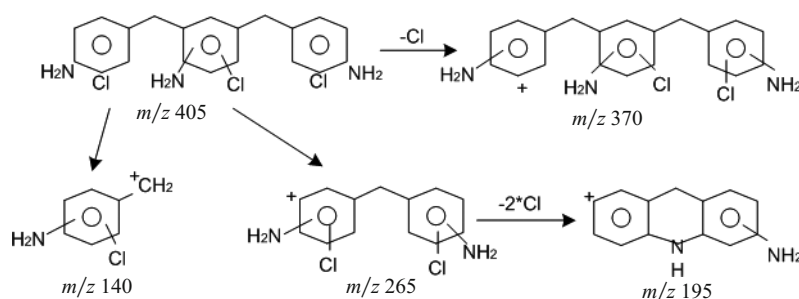


Рис. 7. Фрагментация соединения (12)

дит рандомизация заместителей, что облегчает перегруппировку в ионах. По этой причине вполне возможно образование второго иминного мостика между ароматическими кольцами в ионе с m/z 194 после элиминирования молекулы HCl из иона с m/z 230.

При фрагментации диазотирующихся соединений (1–4), (6–13) во всех масс-спектрах присутствует пик иона с m/z 140. Мы предположили, что этот ион может иметь один из вариантов строения, представленных на рис. 5.

Во всех исследованных образцах нами обнаружены два соединения (12), (13) с молекулярной массой 405 Да (см. табл. 1), содержащие по три атома хлора ($I_{405}/I_{407} = 3:3$). Можно предположить, что эти соединения являются изомерами бис-(3-хлор-4-аминобензил)-2-хлоранилина («Триамет-1» и «Триамет-2»). Отличие их фрагментации заключается в образовании иона с m/z 265 только для соединения (12) и молекулярного иона с m/z 266 только для соединения (13). При этом для соединения (12) в масс-спектре отсутствуют пики фрагментных ионов с m/z 231 и 233.

Различные интенсивности сигналов для двух молекулярных ионов изомеров с m/z 405 могут быть вызваны их разным содержанием и пространственной изомерией (табл. 3).

Полученные результаты позволяют предположить, что соединения с молекулярной массой 405 Да представляют собой изомеры, образующиеся в результате присоединения изомеров хлоранилина к 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметану (1) через второй метиленовый мостик. Возможное направление фрагментации молекулярных ионов с m/z 405 для изомера (12) представлено на рис. 7.

Соединение (5) из табл. 1, молекулярная масса которого отличается от массы соединения (4) на 14 Да, отсутствует в библиотеке NIST11 [10], но может представлять собой метилхлоргидроксианилин (см. табл. 1). В масс-спектре этого соединения наблюдается пик иона с m/z 156, интенсивность которого составляет 1/2 интенсивности пика молекулярного иона с m/z 157 (89,6 %), что свидетельствует о легком отрыве атома водорода от молекулярного иона. Из рас-

Таблица 3. Относительные интенсивности (%) пиков молекулярных и фрагментных ионов соединений с молекулярной массой 405 Да

Номер соединения по табл. 1	Молекулярная масса соединения	m/z												
		407	405	372	370	268	267	266	265	233	231	195	142	140
12	405	87,6	100	14,1	45,7	—	38	—	57,2	—	—	21,8	25,9	73,8
13	405	19,6	22,9	16,8	16,8	35,8	—	49	—	13,8	47,5	27,8	32,3	100

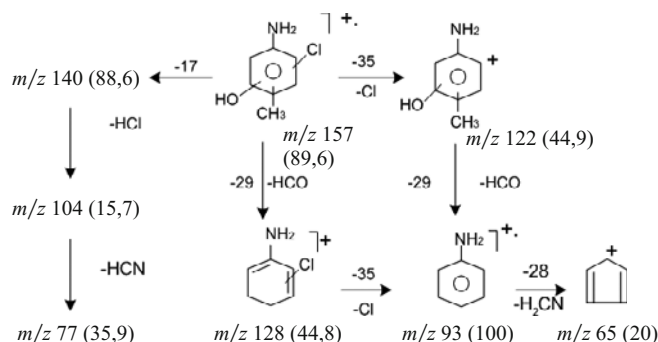


Рис. 8. Фрагментация метилхлоргидроксианилина (5)

смотренных масс-спектральных линий самые интенсивные принадлежат ионам с m/z 157 (89,6), 140 (88,6) и 93 (100). Последний ион может образовываться двумя равновероятными путями: либо с отрывом от молекулярного иона с m/z 157 радикала СНО через образование иона с m/z 128 и последующим элиминированием атома хлора, либо с первоначальным отщеплением атома хлора через образование иона с m/z 122 и последующим отрывом радикала СНО.

Возможные пути фрагментации соединения (5) представлены на рис. 8.

Изучение фрагментации (рис. 2, 4 – 8) 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (1) и обнаруженных хлорсодержащих примесей показывает, что независимо от наличия других групп в молекуле фрагментация в условиях электронной ионизации начинается с элиминирования атома хлора. Практически для всех соединений, образовавшихся в условиях реакции хлоранилинов с формальдегидом, при электронной ионизации в масс-спектре наблюдается пик иона с m/z 140. Полученные данные доказывают, что исследованные соединения в основном содержат три вида заместителей — хлор, метильную и аминогруппу. Эти соединения являются диазотирующимися. Глубина фрагментации, проходящей вплоть до образования ионов бензола и цикlopentадиенила, зависит от количества попадающего в ионизационную камеру вещества, лабильности молекулы и устойчивости образующихся фрагментов.

В результате проведенных исследований хромато-масс-спектрометрическим методом и методом газожидкостной хроматографии было проведено соотношение сигналов для диазотирующихся примесей, присутствующих в целевом продукте 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметане. Это позволило разработать методику определения суммы диазотирующихся веществ и остаточного *o*-хлоранилина в этом продукте для включения в ТУ 2491-154-00209013–2015.

Таким образом, проведено сравнительное хромато-масс-спектрометрическое исследование состава образцов 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана различных торговых марок: Диамет Х (Россия), МОСА (Китай), Куралон и Куамин (Япония). Установ-

лено, что продукт Диамет Х российского производства является наиболее чистым.

С привлечением библиотеки масс-спектров NIST11 проведена идентификация основных соединений в Диамет Х и его импортных аналогах. Обнаружено и идентифицировано 9 соединений, не представленных в библиотеке масс-спектров NIST11.

Предложены возможные схемы фрагментации соединений в условиях электронной ионизации, согласующиеся с полученными масс-спектрометрическими данными.

Проведено соотношение сигналов диазотирующихся примесей на хроматограммах для МОСА и Диамет Х, что позволило разработать методику ГЖХ определения суммы диазотирующихся веществ и остаточного *o*-хлоранилина в этом продукте для включения в ТУ 2491-154-00209013–2015.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторское св-во № 343974 СССР. Способ получения 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана / Уварова Н. Н., Купченко В. И., Типикин А. А.; заявл. 27.08.1965; опубл. 07.07.1972 / Бюл. открытий и изобретений. 1972. № 21.
2. Авторское св-во № 1016279 СССР. Способ получения 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана / Серикова Е. А., Шевцова И. Н.; заявл. 08.01.1982; опубл. 07.05.1983 / Бюл. открытий и изобретений. 1983. № 17.
3. Пат. 2122006 РФ. Жидкий отвердитель предполимеров с концевыми изоцианатными группами / Летунковский М. П.; Гришина Т. Д.; Шишов Б. Н.; заявл. 05.08.1996; опубл. 20.11.1998.
4. Пат. 2292358 РФ. Жидкий отвердитель для полиуретановых систем / Терешатов В. В., Терешатова Э. Н., Федченко В. В., Макарова М. А.; заявл. 01.08.2005; опубл. 27.08.2007.
5. Пат. 2043369 РФ. Жидкий отвердитель для полиуретановых систем / Терешатов В. В., Сусоров И. А., Аликин В. Н., Кузьмичев Г. Э.; заявл. 02.12.1992; опубл. 10.09.1995.
6. Пат. 1666491 А1 СССР. Эпоксидное связующее для стеклопластиков / Васнев В. А., Киян Н. Д., Васильев А. В. и др.; заявл. 01.07.1988; опубл. 30.07.1991 / Бюл. открытий и изобретений. 1991. № 28.
7. Еселев А. Д., Бобылев В. А. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол / Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 4. С. 2 – 8.
8. Бобылев В. А. Отвердители эпоксидных смол / Композитный мир. 2006. № 4. С. 20 – 24.
9. Garrigos M. C., Reche F., Marin M. L., Jimenez A. Determination of aromatic amines formed from azo colorants in toy products / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 976. P. 309 – 317.
10. Electron Ionization (EI) mass spectral library — NIST11.
11. Будзиевич Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. — М.: Мир, 1966. — 323 с.
12. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. — М.: Химия, 1986. — 312 с.

REFERENCES

1. USSR Inventor's Certificate No. 343974. Method of obtaining 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane / Uvarova N. N., Kupchenko V. I., Tipikin A. A.; appl. 27.08.1965; publ. 07.07.1972 / Byull. Otkryt. Izobret. 1972. N 21 [in Russian].
2. USSR Inventor's Certificate No. 1016279. Method of obtaining 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane / Serikova E. A., Shevtsova I. N.; appl. 08.01.1982; publ. 07.05.1983 / Byull. Otkryt. Izobret. 1983. N 17 [in Russian].
3. RF Pat. No. 2122006. Liquid hardener prepolymers with terminal isocyanate groups / Letunovskii M. P.; Grishina T. D.; Shishov B. N.; appl. 05.08.1996; publ. 20.11.1998 [in Russian].

4. RF Pat. No. 2292358. The liquid hardener for polyurethane systems / Tereshatov V. V., Tereshatova É. N., Fedchenko V. V., Makarova M. A.; appl. 01.08.2005; publ. 27.08.2007 [in Russian].
5. RF Pat. No. 2043369. The liquid hardener for polyurethane systems / Tereshatov V. V., Susorov I. A., Alikin V. N., Kuz'mitskii G. É.; appl. 02.12.1992; publ. 10.09.1995 [in Russian].
6. RF Pat. No. 1666491 A1. The epoxy binder for fibreglasses / Vasnev V. A., Kiyan N. D., Vasil'ev A. V., et al.; appl. 01.07.1988; publ. 30.07.1991 / Byull. Otkryt. Izobret. 1991. N 28 [in Russian].
7. **Eselev A. D., Bobylev V. A.** Hardeners based on epoxy resins / Klei. Germet. Tekhnol. 2005. N 4. P. 2 – 8 [in Russian].
8. **Bobylev V. A.** Hardeners of epoxy resins / Kompozit. Mir. 2006. N 4. P. 20 – 24 [in Russian].
9. **Garrigos M. C., Reche F., Marin M. L., Jimenez A.** Determination of aromatic amines formed from azo colorants in toy products / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 976. P. 309 – 317.
10. Electron Ionization (EI) mass spectral library — NIST11.
11. **Budzikevich G., Dzherassi K., Uil'yams D.** Interpretation of mass spectra of organic compounds. — Moscow: Mir, 1966. — 323 p. [in Russian].
12. **Vul'fson N. S., Zaikin V. G., Mikaya A. I.** Mass spectrometry of the organic compounds. — Moscow: Khimiya, 1986. — 312 p. [in Russian].