

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИН- ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

В.М. Богатырев, А.В. Мисчанчук, М.В. Галабурда, В.А. Покровский, В.М. Гунько

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: vbogat@ukr.net*

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследован процесс пиролиза резорцин-формальдегидной смолы с добавками пирогенного оксида алюминия и модифицированного пирогенного кремнезема. Термическое разрушение углеводородных структур полимера в инертной атмосфере или в вакууме сопровождается образованием летучих соединений и полициклических структур аморфного углерода через процессы конденсации. Установлено, что в диапазоне 10-100 а.е.м. основными летучими продуктами при термопрограммированном пиролизе полимера до 800 °С являются CO, CO₂, H₂O и CH₄. Величина тока появления бензола, толуола и фенола в летучих продуктах была менее 2% величины наиболее интенсивного пика выделения CO. Присутствие наполнителей способствует образованию метанола и муравьиной кислоты в области 50 – 250 °С.

Ключевые слова: *масс-спектрометрия, резорцин-формальдегидная смола, пиролиз, летучие продукты.*

Введение

Продукты конденсации резорцина (1,3-дигидроксибензола) и формальдегида широко используются в промышленности для изготовления клеевых композиций холодного и горячего отверждения, пропиточных составов для повышения адгезии шинного корда и в качестве герметизирующих составов [1]. В последние десятилетия широкое развитие получили пористые резорцин-формальдегидные материалы для производства ионно-обменных смол, как эффективных поглотителей ионов цезия [2, 3], для создания полимерных аэрогелей с низкой плотностью (менее 0.1 г/см³), а также, как исходные полимеры для получения углеродных материалов [4 – 6]. Синтез пористых углеродных материалов и композитов на основе резорцин-формальдегидных смол рассматривается как перспективное направление в создании новых адсорбентов, катализаторов, суперконденсаторов, электродных материалов для топливных элементов и поглотителей для хранения газов [7 – 11]. Интенсивно исследуются способы получения и свойства таких пористых углеродных материалов. В частности, возможность направленного регулирования морфологических и структурно-адсорбционных характеристик кислотно-основными катализаторами, подбором условий высушивания полимерного золь-гель предшественника и микроволновой обработки [12 – 15]. Важным методом получения пористых функциональных углеродных материалов является карбонизация резорцин-формальдегидных композитов на основе полимера в присутствии оксидов металлов или полимер-солевых систем [16 – 23].

Структурные характеристики пористого углерода во многом определяются составом и структурными характеристиками полимера-предшественника и условиями пиролиза. Термическая деструкция углеводородных структур полимера в инертной атмосфере или вакууме сопровождается образованием летучих соединений, которые

удаляются из зоны реакции, и конденсационными процессами, приводящими к образованию полициклических структур аморфного углерода. В исследованиях пиролиза фенол-формальдегидных смол, к которым относятся и резорцин-формальдегидные системы, предложено множество схем протекания химических превращений. С одной стороны, рассматривается роль метиленовых групп в реакциях расщепления полимерных цепей и присоединения метиленовых групп к ароматическому ядру с образованием летучих производных фенола. С другой – участие кислорода гидроксильных групп фенола в окислении метиленовых групп с образованием CO и CO₂. Отмечено также влияние керамической подложки на состав летучих продуктов пиролиза [24, 25]. Наличие двух гидроксильных групп, связанных с ароматическим ядром молекулы резорцина, и присутствие неорганических добавок в полимерном композите также влияют на термические превращения при карбонизации резорцин-формальдегидных композитов.

Целью данной работы являлось исследование пиролиза резорцин-формальдегидной смолы с добавками пирогенного оксида алюминия и модифицированного пирогенного кремнезема методом термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии.

Материалы и методы

В работе использованы: резорцин, «фарм» (Химлаборреактив, Украина); формалин, 37%-й водный раствор формальдегида (Химлаборреактив, Украина); пирогенный оксид алюминия марки «AerioxideAluC» (Degussa, Evonik); пирогенный кремнезем марки Орисил-380 (Украина), модифицированный ацетатом магния по методу, подробно описанному в работе [26]. Ацетат магния Mg(CH₃COO)₂•4H₂O (чда, ГОСТ 10829-78) в количестве 1 ммоль на 1 г SiO₂ адсорбировали на пирогенном кремнеземе из водного раствора. Композит сушили, затем прокачивали на воздухе при 600 °С. Полученный продукт Mg_xO_y/SiO₂ состоял из рентгено-аморфных оксидных структур магния на поверхности частиц кремнезема.

Масс-спектрометрические измерения проводили на приборе МХ-7304А (Украина) с приставкой для термодесорбционных экспериментов. Скорость нагрева образца составляла 10 град/мин до температуры 800 °С. Регистрировали летучие продукты разложения от 10 до 100 а.е.м.

Синтезы резорцин-формальдегидного полимера и композитов проводили по следующей схеме. Резорцин растворяли в формалине с перемешиванием магнитной мешалкой. После полного растворения добавляли дистиллированную воду или суспензию порошка пирогенного неорганического компонента в дистиллированной воде. Суспензию предварительно гомогенизировали на ультразвуковом диспергаторе «УЗДН-А». Смесь компонентов в пластиковом контейнере с крышкой после дополнительного перемешивания в течение 5 мин помещали в сушильный шкаф при температуре 85 °С. Соотношение компонентов и условия синтеза приведены в табл. 1. После гелирования и получения твердого материала продукт дробили и сушили на воздухе при 85 °С в течение 18 ч.

Таблица 1. Компоненты, использованные в синтезе резорцин-формальдегидного полимера и композитов.

Образец	Резорцин, г	Формалин, г	H ₂ O дист., г	5 % сусп. Al ₂ O ₃ , г	9 % сусп. Mg _x O _y /SiO ₂ , г
РФ	10,00	15,01	10,01	–	–
РФ-А	10,00	15,02	–	20,17	–
РФ-МК	10,00	15,02	–	–	20,18

Образец резорцин-формальдегидной смолы без наполнителя обозначен как РФ. Образцы полимерных композитов с оксидом алюминия и модифицированным кремнеземом – РФ-А и РФ-МК, соответственно. Для масс-спектрометрических измерений использовали навески 1,5 – 2 мг.

Результаты и обсуждение

Синтез пространственно сшитого резорцин-формальдегидного полимера для последующего получения пористого угля наиболее часто проводят при мольном соотношении резорцин/формальдегид равным 1/2 [5, 7]. Процесс идет через формирование промежуточного метилольного соединения, образованного присоединением формальдегида к резорцину. Высоко-реакционное метилольное соединение конденсируется с образованием полимерного золя, который далее сшивается в гелевую структуру. В твердом полимерном геле ароматические кольца резорцина соединяются метиленовыми мостиками $-\text{CH}_2-$ или группами $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ [4, 27]. Схема образования геля и фрагмент полимерной структуры представлены на рис. 1.

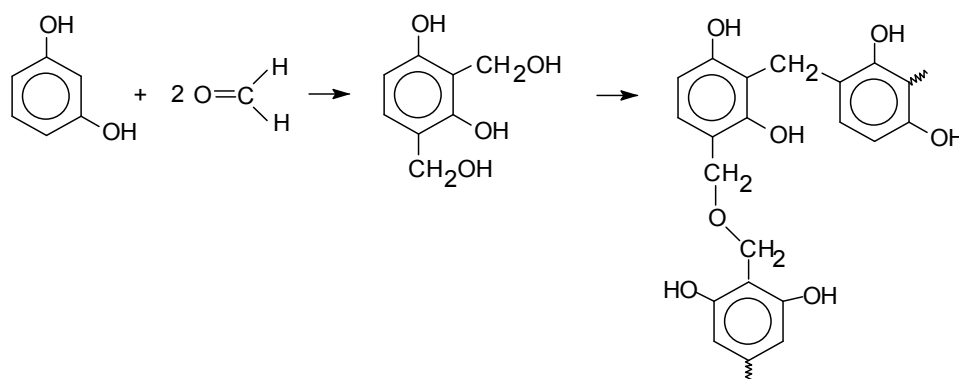


Рис. 1. Схема формирования резорцин-формальдегидного полимера.

По условиям масс-спектрометрических измерений образец предварительно вакуумируется при 30 – 40 °С. При этом удаляется вода, физически адсорбированная в порах материала. На рис. 2 представлены зависимости величины ионного тока от температуры для основных летучих продуктов термической деструкции образца РФ.

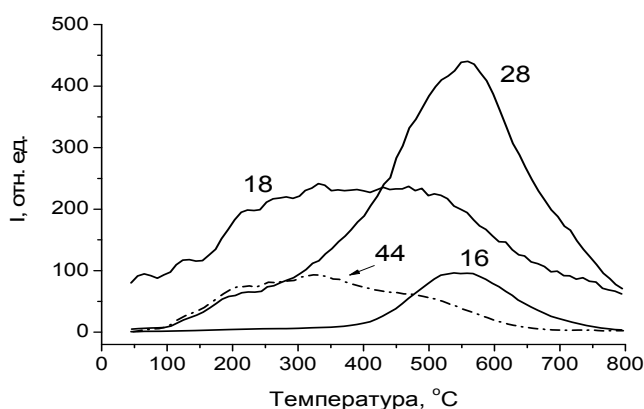


Рис. 2. Термограммы основных летучих продуктов термического разложения образца РФ: CO (28), H₂O (18), CO₂ (44) и CH₄ (16 а.е.м.).

Основными продуктами разложения считаем такие, величина ионного тока появления которых в максимуме составляет более 10 % величины наиболее интенсивного пика в спектре данного образца. С повышением температуры в масс-спектре

регистрируются продукты разложения, которые определены как CH_4 (16), H_2O (18), CO (29) и CO_2 (44 а.е.м.). Кроме основных продуктов разложения полимера, в масс-спектрах зарегистрированы молекулярные ионы формальдегида (30), бензола (78), фенола (94) и ион-радикал толуола (91 а.е.м.). Относительные величины ионного тока появления для всех зарегистрированных молекул приведены в табл. 2.

Термограммы разложения всех трех образцов на основные летучие продукты имеют идентичный характер. Существенным отличием является интенсивность величины ионного тока появления H_2O при температуре 70°C у образца РФ-МК (рис. 3 а). Такой характер выделения воды в данном образце проверен повторными измерениями. Объяснить этот факт можно повышенной способностью модифицированного пирогенного кремнезема $\text{Mg}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, по сравнению с Al_2O_3 , удерживать адсорбированную воду как в поверхностных структурах, так и текстурных микропорах, вклад которых изменяется при модифицировании кремнезема. Поэтому, при расчете соотношения величин образования CO и H_2O интенсивность пика 18 а.е.м. при 70°C для образца РФ-МК не учитывали.

Таблица 2. Соотношения между величинами ионного тока появления продуктов пиролиза и характеристика термодесорбционных кривых.

Молекулярный ион, а.е.м.	Интенсивность пика при $T_{\text{макс}}$, %			Температурный интервал $T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$	Полуширина пика $W_{1/2}$
	РФ	РФ-А	РФ-МК		
16	28	26	36	520-570	170-180
18	44	65	83	330-470	460-485
28	100	100	100	530-570	250-310
30	9,5	6,8	8,5	170-185	85-115
44	21	15	32	280-370	360-360
78	>1	>1	1,0	470-490	140-200
91*	>1	1,4	>1	470-520	110-135
94	>1	1,4	2,0	490-520	110-160

* 91 а.е.м. – ион-радикал толуола.

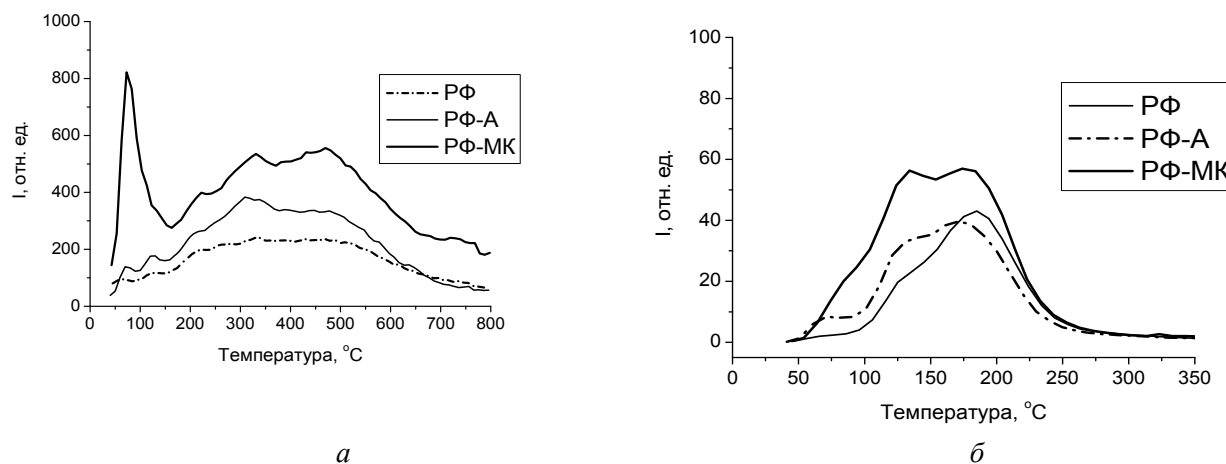
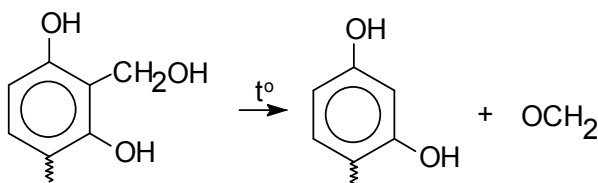


Рис. 3. Термограммы: а – H_2O (18) и б – CH_2O (30 а.е.м.).

Обращает на себя внимания характер кривой выделения иона 18 а.е.м. во всем температурном диапазоне. Форма кривой позволяет установить несколько стадий выделения H_2O (рис. 3 а), характерных для всех образцов. К первой стадии (до 250°C) можно отнести три пика с температурными максимумами в области 70 , 130 и $210 - 230^\circ\text{C}$. Вторая стадия характеризуется увеличением выделения воды в области $250 - 350^\circ\text{C}$. На третьей стадии продолжается интенсивное образование и выделение воды до 500°C . Затем наблюдается уменьшение величины ионного тока, которая не достигает нуля и при

800 °С. Интересно, что на первой температурной стадии появление сигнала 30 а.е.м. из образца РФ совпадает по температурам с выделением воды (18 а.е.м.) (рис. 3 б).

Одновременное появление в спектре ионов 28 и 29 а.е.м. (рис. 4 а) позволяет отнести пик, соответствующий 30 а.е.м., к молекулярному иону формальдегида [28]. Источником появления формальдегида может быть остаток реагента или термодеструкция свободных метилольных групп по схеме:



Для образцов РФ-А и РФ-МК в температурном интервале до 250 °С наблюдается появление ионов 28, 29, 30, 31 и 32 а.е.м. (рис. 4 б). Такой характер изменения в масс-спектрах связан с дополнительным образованием метанола и муравьиной кислоты. Метанол при электронной ионизации фрагментирует с образованием ионов 31, 32, 29 и 15 а.е.м. Для муравьиной кислоты характерно появление ионов 29, 45, 46, 28 и 17 а.е.м. [28]. Однако, величина ионного тока для этих фрагментов составляет менее 10 % интенсивности выделения молекулярного иона СО (28 а.е.м.) при $T_{\text{макс}}$.

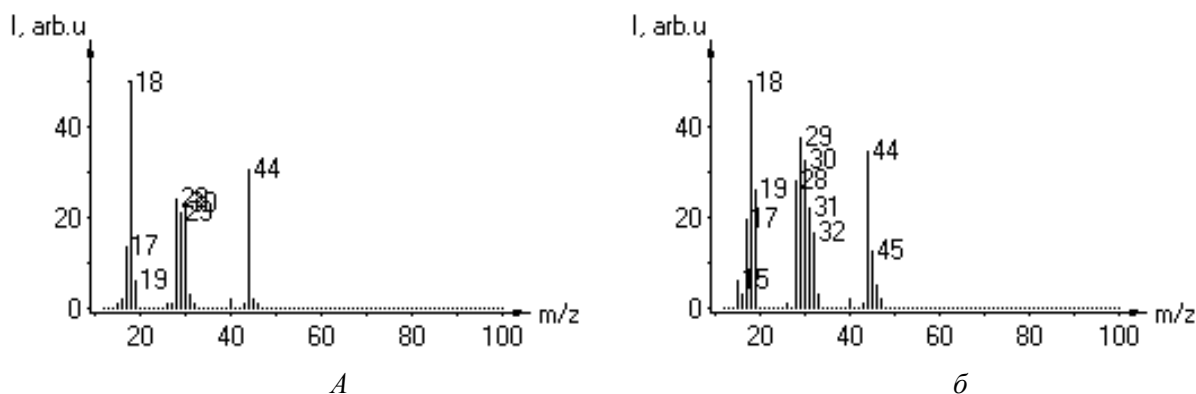
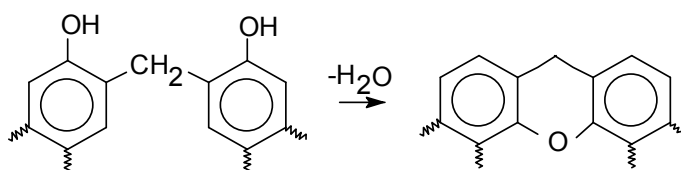


Рис. 4. Масс-спектры образцов РФ (а) и РФ-А (б) при 138 °С.

Процесс термической деструкции шитого твердого резорцин-формальдегидного полимера при постоянном повышении температуры сопровождается непрерывными изменением структурных фрагментов, обусловленными химическими превращениями в полимерных цепях. Развивающиеся процессы расщепления метиленовых групп, а также конденсация и удаление воды, уменьшают подвижность полимерных цепей, способствуют образованию разнообразных и неравноценных структур, что предопределяет широкий температурный интервал выделения H_2O , CO_2 и CO . Возможные химические реакции образования летучих продуктов при пиролизе фенол-формальдегидных смол постоянно уточняются и обсуждаются [4, 24, 27, 29]. Рассматриваются в литературе и реакции конденсации двух ароматических колец с участием метиленового мостика для образования трехчленных ароматических соединений, приводящих в итоге к полициклическим структурам, например [24]:

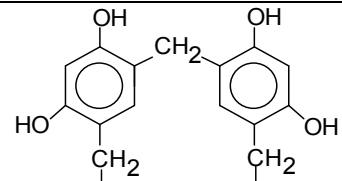
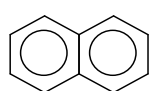
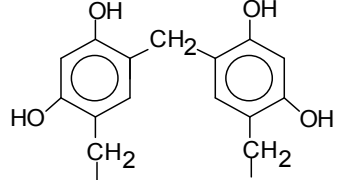
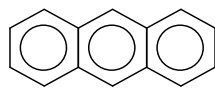
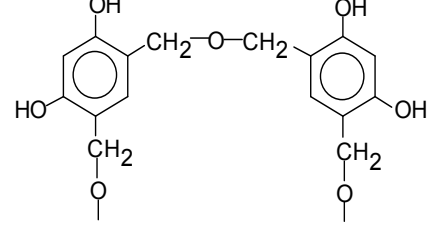
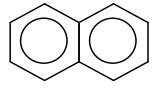
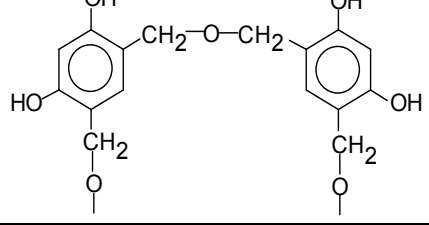
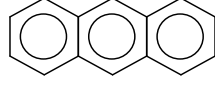


Полученные масс-спектрометрические результаты показывают, что основными летучими продуктами пиролиза резорцин-формальдегидного полимера являются CO , CO_2 , H_2O и CH_4 , источником которых могут быть метиленовые группы и кислород резорцина. Интересно было оценить полноту удаления метиленовых групп. В табл. 3 приведены два типа двухъядерных фрагментов резорцин-формальдегидного полимера и расчет коксового остатка после полного пиролиза при образовании из них двух- или трехчленных углеродных фрагментов.

Пиролиз трех образцов в атмосфере аргона в пиролитическом реакторе был проведен по методике, описанной ранее [30]. Скорость повышения температуры составляла 10 град/мин до 800°C и удерживалась при этой температуре 2 ч. После охлаждения и выгрузки продукта определяли остаток. Для образцов РФ, РФ-А и РФ-МК выход остатка составил 50,9, 55,8 и 49,7 % соответственно.

Сопоставляя полученные экспериментальные результаты с данными табл. 3, можно предположить, что мостиковые метиленовые группы принимают участие в формировании полиядерных углеродных структур.

Таблица 3. Расчет влияния преобразования структур полимера и конечных углеродных структур на выход остатка после пиролиза.

Структурная единица полимера	Фрагмент углеродной структуры	Остаток после пиролиза, %
		46,5
		65,1
		37,5
		52,5

Выводы

Таким образом, методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что основными летучими продуктами при пиролизе резорцин-формальдегидного полимера являются CO , CO_2 , H_2O и CH_4 . Интенсивность ионного тока для формалина, метанола и муравьиной кислоты составляла менее 10 % от максимума интенсивности

выделения СО. Присутствие пирогенного оксида алюминия и модифицированного кремнезема способствуют образованию метанола и муравьиной кислоты в области 50 – 250 °С. Появление бензола, толуола и фенола в летучих продуктах составляло менее 2 %. Рассмотрено участие метиленовых мостиков между резорциновыми фрагментами полимерных цепей в образовании полиядерных углеродных структур.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № М/118-2018).

Литература

1. *Стальнова М.А., Матюхина О.С.* Резорцин-альдегидные смолы. Энциклопедия полимеров. Т.3. – Москва: Советская энциклопедия. – 1977. – 1152 с.
2. *Samanta S.K., Misra B.M.* Ion exchange selectivity of a resorcinol-formaldehyde polycondensate resin for cesium in relation to other alkali metal ions // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 1995. – V.13, Is.3. – P. 575–589.
3. *El-Gammal B., Ibrahim G.M., El-Naggar I.M.* Preparation of some resorcinol formaldehyde resins for the separation of ^{134}CS from acidic waste streams. *Desalination and Water Treatment.* – 2014. – V.52, Iss.25-27. – P. 4721 – 4733.
4. *Pekala R.W.* Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde // *J. Mater. Sci.* – 1989. – V.24. – P. 3221–3227.
5. *Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A.* Resorcinol–formaldehyde organic and carbon gels // *Adv. Mater.* – 2003. – V.15. – P. 101–114.
6. *Job N., Panariello F., Crine M. et al.* Rheological determination of the sol–gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol–formaldehyde resins // *Colloids Surf. A.* – 2007. – V.293. – P. 224–228.
7. *Elkhatat A.M., Al-Muhtaseb S.A.* Advances in tailoring resorcinol–formaldehyde organic and carbon gels // *Adv. Mater.* – 2011. – V.23. – P. 2887–2903
8. *Zhang L., Liu H., Wang M. et al.* Structure and electrochemical properties of resorcinol–formaldehyde polymer-based carbon for electric double-layer capacitors // *Carbon.* – 2007. – V. 45, No7 – P. 1439–1445.
9. *Lee Y.J., Jung J.C., Park S. et al.* Preparation and characterization of metal-doped carbon aerogel for supercapacitor // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – V.10, No 3. – P. 947–951
10. *Job N.* Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode // *Energy Convers. Manage.* – 2008. – V.49. – P. 2461–2470.
11. *Zubizarreta L., Menéndez J.A., Job N. et al.* Ni-doped carbon xerogels for H₂ storage // *Carbon.* – 2010. – V.48. – P. 2722–2733.
12. *Job N., Théry A., Pirard R. et al.* Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials // *Carbon.* – 2005. – V.43, No 12. – P. 2481–2494
13. *Zubizarreta L., Arenillas A., Pirard J.P. et al.* Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – V.115, No3. – P. 480–490.
14. *Calvo E.G., Juárez-Pérez E.J., Menéndez J.A. et al.* Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V.357, No 2. – P. 541–547.
15. *Zubizarreta L., Arenillas A., Domínguez A. et al.* Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2008. – V.354, No10-11. – P. 817–825.

16. Rojas-Cervantes M.L., Lopez-Peinado A.J., Martin-Aranda R.M. et al. Synthesis and characterisation of $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ -carbon composites // *Carbon*. – 2003. – V.41, No 1. – P. 79–86.
17. Jaroniec M., Gorka J., Choma J., et al. Synthesis and properties of mesoporous carbons with high loadings of inorganic species // *Carbon*. – 2009. – V.47, No 13. – P. 3034–3040.
18. Bobrowska M., Typek J., Zolnierkiewicz G. et al. Magnetic resonance study of carbon encapsulated Ni nanoparticles // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2012. – V.10, No 6. – P. 1963–1968.
19. Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O. et al. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – V.122, No 2. – P.553–561.
20. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W. et al. Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-, and NiCo-carbon composites: Application in solid phase extraction // *Colloids Surf., A*. – 2017. – V.529: – P. 950–958.
21. Богатырев В.М., Борисенко Н.В., Оранская и др. Синтез и свойства металл-углеродных нанокомпозитов Ni/C, Co/C и Cu/C с повышенным содержанием металла // *Поверхность*. – 2017. – Вып. 9(24).– С. 136–144.
22. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Oranska O.I. et al. Magneto-Sensitive Ni/C Adsorbents: Synthesis, Properties and Applications // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2015. – V.33, No 6-8. – P. 523–530.
23. Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O. et al. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – V.122, No 2. – P. 553-561.
24. Jiang H., Wang J., Wu S. et al. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin // *Polym. Degrad. Stab.* – 2012. – V. 97, No 8. – P. 1527-1533.
25. Lin J.-M., Ma C.-C.M. Thermal degradation of phenolic resin/silica hybrid ceramers // *Polym. Degrad. Stab.* – 2000. – V.69. – P. 229–235.
26. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И. и др. Нанокомпозиты $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ на основе ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2009. – Вып. 15.– С. 294–302
27. Rey-Raap N., Menendez J. A, Arenillas A.RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. –V.195.– P.266–275
28. <https://webbook.nist.gov>
29. Parker J.A., Winkler E.L. The effects of molecular structure on the thermochemical properties of phenolics and related polymers //NASA technical report TR-276. Washington, D. C. – 1967. – 39
30. Богатырев В.М., Галабурда М.В., Оранская Е.И. и др. Синтез и адсорбционные свойства магниточувствительных нанокомпозитов на основе системы C/Ni // *Поверхность*. – 2015. – Вып. 7(22). – С.196–204.

References

1. Stalnova M.A., Matyukhina O.S. *Resorcinol-aldehyde resins. Encyclopedia of polymers*. V. 3. (Moscow: Soviet Encyclopedia, 1977). [in Russian].
2. Samanta S.K., Misra B.M. Ion exchange selectivity of a resorcinol-formaldehyde polycondensate resin for cesium in relation to other alkali metal ions. *Solvent Extr. Ion Exch.* 1995. **13**(3): 575.
3. El-Gammal B., Ibrahim G.M., El-Naggar I.M. Preparation of some resorcinol formaldehyde resins for the separation of ^{134}CS from acidic waste streams. *Desalin. Water Treat.* 2014. **52**(25–27): 4721.

4. Pekala R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* 1989. **24**(9): 3221.
5. Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* 2003. **15**(2): 101.
6. Job N., Panariello F., Crine M., Pirard J.-P., Léonard A. Rheological determination of the sol–gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol–formaldehyde resins. *Colloids Surf. A.* 2007. **293**(1–3): 224.
7. Elkhatat A.M., Al-Muhtaseb S.A. Advances in tailoring resorcinol–formaldehyde organic and carbon gels. *Adv. Mater.* 2011. **23**(26): 2887.
8. Zhang L., Liu H., Wang M., Chen L. Structure and electrochemical properties of resorcinol–formaldehyde polymer-based carbon for electric double-layer capacitors. *Carbon.* 2007. **45**(7): 1439.
9. Lee Y.J., Jung J.C., Park S., Seo J.G., Baeck S.H., Yoon J.R., Yi J., Song I.K. Preparation and characterization of metal-doped carbon aerogel for supercapacitor. *Curr. Appl. Phys.* 2010 **10**(3): 947.
10. Job N. Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode. *Energy Convers. Manage.* 2008. **49**(9): 2461.
11. Zubizarreta L., Menéndez J.A., Job N., Marco-Lozar J.P., Pirard J.P., Pis J.J., Linares-Solano A., Cazorla-Amorós D., Arenillas A. Ni-doped carbon xerogels for H₂ storage. *Carbon.* 2010. **48**(10): 2722.
12. Job N., Théry A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzard J.N., Béguin F., Pirard J.P. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon.* 2005. **43**(12): 2481.
13. Zubizarreta L., Arenillas A., Pirard J.P., Pis J.J., Job N. Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. **115**(3): 480.
14. Calvo E.G., Juárez-Pérez E.J., Menéndez J.A., Arenillas A. Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. **357**(2): 541.
15. Zubizarreta L., Arenillas A., Domínguez A., Menendez J.A., Pis J.J. Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions. *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. **354**(10–11): 817.
16. Rojas-Cervantes M.L., Lopez-Peinado A.J., Martín-Aranda R.M., Gómez-Serrano V. Synthesis and characterisation of xTiO₂(1-x)SiO₂–carbon composites. *Carbon.* 2003. **41**(1): 79.
17. Jaroniec M., Gorka J., Choma J., Zawislak A. Synthesis and properties of mesoporous carbons with high loadings of inorganic species. *Carbon.* 2009. **47**(13): 3034.
18. Bobrowska M., Typek J., Zolnierkiewicz G., Wardal K., Guskos N., Pelech I., Podsiadly M., Narkiewicz U. Magnetic resonance study of carbon encapsulated Ni nanoparticles. *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. **10**(6): 1963.
19. Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O., Gun'ko V., Skubiszewska-Zięba J., Urubkov I. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. **122**(2): 553.
20. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W., Oranska O.I., Borysenko M.V., Skubiszewska-Zięba J., Gun'ko V.M. Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-, and NiCo-carbon composites: Application in solid phase extraction. *Colloids Surf. A.* 2017. **529**: 950.
21. Bogatyrov V.M., Borysenko M.V., Oranska O.I., Galaburda M.V., Makhno S.N., Gorbik P.P. Synthesis and properties of metal-carbon nanocomposites Ni/C, Co/C and Cu/C with a high metal content. *Surface.* 2017. **9**(24): 136.

22. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Oranska O.I., Skubiszewska Zieba J., Gun'ko V.M., Sternik D. Magneto-Sensitive Ni/C Adsorbents: Synthesis, Properties and Applications. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2015. **33**(6–8): 523.
23. Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O., Gun'ko V., Skubiszewska-Zięba J., Urubkov I. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. **122**(2): 553.
24. Jiang H., Wang J., Wu S., Yuan Z., Hu Z., Wu R., Liu Q. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin. *Polym. Degrad. Stab.* 2012. **97**(8):1527.
25. Lin J.-M., Ma C.-C.M. Thermal degradation of phenolic resin/silica hybrid ceramers. *Polym. Degrad. Stab.* 2000. **69**(2): 229.
26. Bogatyrov V.M., Borysenko L.I., Oranska O.I., Galaburda M.V. Nanocomposites M_xO_y/SiO_2 based on acetates of Ni, Mn, Cu, Zn, Mg. *Chemistry, Physics and Surface Technology.* 2009. **15**: 294. [in Russian].
27. Rey-Raap N., Menendez J.A., Arenillas A. RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. **195**: 266.
28. <https://webbook.nist.gov>
29. Parker J.A., Winkler E.L. *The effects of molecular structure on the thermochemical properties of phenolics and related polymers.* (Washington: D.C. NASA technical report TR-276., 1967). P. 39.
30. Bogatyrov V.M., Galaburda M.V., Oranska O.I., Borysenko M.V., Vasilyeva E.A., Voitko I.I. Synthesis and adsorption properties of magneto-sensitive nanocomposites based on C/Ni system. *Surface.* 2015. **7**(22): 196. [in Russian].

ТЕРМОДЕСОРБЦІЙНА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ РЕЗОРЦИН- ФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ

В.М. Богатирьов, О.В. Місчанчук, М.В. Галабурда, В.А. Покровський, В.М. Гунько

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: vbogat@ukr.net*

Методом термодесорбційної мас-спектрометрії досліджено процес піролізу резорцин-формальдегіду з добавками пірогенного оксиду алюмінію і модифікованого пірогенного кремнезему. Термічне руйнування вуглеводневих структур полімеру в інертній атмосфері або у вакуумі супроводжується утворенням летких сполук і поліциклічних структур аморфного вуглецю через процеси конденсації. Встановлено, що в діапазоні 10–100 а.о.м. основними леткими продуктами при термопрограмованому піролізі полімеру до 800 °С є CO, CO₂, H₂O і CH₄. Величина струму появи бензолу, толуолу і фенолу в летких продуктах була менше 2% величини найбільш інтенсивного піку виділення CO. Присутність наповнювачів сприяє утворенню метанолу та мурашиної кислоти в області 50–250 °С.

Ключові слова: мас-спектроскопія, резорцин-формальдегідна смола, піроліз, леткі продукти.

THERMODESORPTION MASS-SPECTROMETRY OF COMPOSITES BASED ON RESORCINOL-FORMALDEHYDE RESIN

V.M. Bogatyrov, O.V. Mischanchuk, M.V. Galaburda, V.A. Pokrovskiy, V.M. Gun'ko

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: vbogat@ukr.net

The process of pyrolysis of a resorcinol-formaldehyde resin doped with fumed alumina and modified fumed silica (Mg_xO_y/SiO_2) has been investigated using thermodesorption mass-spectrometry. The structural characteristics of porous carbon are largely determined by the composition, structural characteristics of the precursor polymer and pyrolysis conditions. Thermal destruction of hydrocarbon structures of the polymer in an inert atmosphere or vacuum accompanied by the formation of volatile compounds removed from the reaction zone and polycyclic structures of amorphous carbon via condensation processes. It has been shown that during the pyrolysis of the polymer the main volatile products are CO, CO₂, H₂O, and CH₄. The appearance of benzene, toluene and phenol in volatile products was less than 2%. The presence of fillers contributes to the formation of methanol and formic acid. The mechanism of the formation of polynuclear structures in the carbon residue was analyzed.

Keywords: mass spectroscopy, resorcinol-formaldehyde resin, pyrolysis, volatile products.