

УДК 541(64+127)

Пиролитическая масс-спектрометрия ряда жидких каучуков, полученных радикальной полимеризацией

Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий, В.П. Бойко, В.К. Грищенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев 02160 Украина

*Методом пиролитической масс-спектрометрии оценена термостабильность ряда жидких каучуков, полученных радикальной полимеризацией с использованием как инициатора пероксида водорода (ОРД) в изопропиловом и *n*-бутиловом спиртах, и с азоинициаторами, содержащими концевые нитрильную или гидроксильную группы. Установлено, что термостабильность олигоизопрена, полученного с пероксидом водорода, по температурам начала газовой выделения и максимума, а также составу летучих продуктов соответствует показателям олигоизопрена на основе инициатора азо-бис-изобутиронитрила. Проведено отнесение летучих продуктов, включая кислородсодержащие группы. Несмотря на высокую окислительную способность пероксида водорода и наличие кислородсодержащих групп в самих олигомерах ОРД, их термическая стабильность не снижается. В образце, полученном в *n*-бутиловом спирте, появляется низкотемпературный пик, обусловленный появлением в олигомере некоторого количества слабых связей. Образец олигобутадиена имеет более высокую термостабильность, чем олигоизопрен, очевидно, вследствие стабилизации радикала изопрена, образующегося при пиролизе, метильной группой.*

Ключевые слова: жидкие каучуки, инициаторы, термостабильность.

Олигодienes (жидкие каучуки), получаемые радикальной полимеризацией диенов с использованием пероксида водорода (ПВ) в качестве инициатора (ОРД – олигомеры радикальные диеновые) [1], являются наиболее приемлемыми с экономической точки зрения ввиду дешевизны и экологической безвредности ПВ. В других олигодиенах радикальной полимеризации с концевыми гидроксильными группами стоимость инициаторов составляет значительную, иногда большую часть стоимости олигомера [2]. Учитывая высокую химическую активность ПВ, прежде всего в реакциях окисления [3], в работе была поставлена задача определить термостабильность олигомеров ОРД и сравнить ее с термостабильностью олигодиенов радикальной полимеризации, полученных с другими инициаторами. Для сравнения также использован олигоизопрен, полученный с инициатором *азо-бис-изобутиронитрилом* (АИБН, порофор), и олигобутадиен, полученный с *азо-бис-изо-изоцианпентанолом* (АЦП) (табл. 1).

Образцы 1 – с инициатором АИБН и 2 – с инициатором АЦП, содержащим первичные гидроксильные группы, получены в растворе ацетона при температуре 70 °С. Каучуки, полученные на азонитрильных инициаторах, практически бифункциональны, то есть имеют две концевые группы, соответствующие остаткам инициаторов. Образцы с ПВ в качестве инициатора

получали при температуре 90 °С в растворе изопропилового спирта (ИПС) или *n*-бутилового спирта (*n*-БС) [4]. Эти образцы содержат концевые гидроксильные группы, из них не менее 75 % первичных, источником которых являются гидроксильные радикалы, иницирующие полимеризацию. Они присоединяются непосредственно к звеньям диена разной микроструктуры. Остальные гидроксильные группы в образце 2, полученном с ИПС, могут быть третичными вследствие участия спирта в иницировании полимеризации [5]. При использовании *n*-БС его фрагменты могут вводить как первичные, так и вторичные гидроксильные группы, в зависимости от места отрыва атома водорода гидроксильным радикалом. Ввиду большого количества атомов водорода в *n*-БС его реакция с гидроксильными радикалами протекает интенсивнее, чем в ИПС [6], что приводит к большей разветвленности и появлению большого количества слабых связей. Основная цепь имеет микроструктуру, практически одинаковую для всех радикальных продуктов [7], а именно 15–25 % 1,4-цис-звеньев, 40–60 % 1,4-транс-звеньев и 20–25 % винильных звеньев. В общем случае строение олигодиенов (в данном случае олигоизопрена) представляется формулой (звенья в цепи расположены статистически):

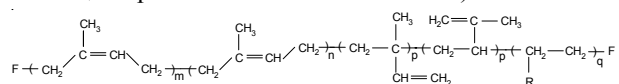


Таблица 1. Олигодienes радикальной полимеризации, полученные с разными инициаторами

Номер	Марка	Мономер	Инициатор	Концевой фрагмент	Содержание функц. групп, % масс.
1	ГОД-П	Изопрен	<i>Азо-бис-изобутиронитрил</i> (АИБН, порофор)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—
2	ОРД-ИПС	Изопрен	ПВ (в изопропанолe)	$\begin{array}{c} -\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,81
3	ОРД-нБС	Изопрен	ПВ (в <i>n</i> -бутанолe)	$\begin{array}{c} -\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	2,45
4	СКД-ГТР	Бутадиен	<i>Азо-бис-изоцианпентанол</i> (АЦП)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{OH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	1,10

где: *F* – фрагмент инициатора с функциональной группой.

Таким образом, различия в термостабильности должны определяться видом мономера (бутадиен, изопрен) и концевыми фрагментами олигомеров.

Исследование термостабильности жидких каучуков проводили методом пиролитической масс-спектрометрии [8], позволяющей оценить особенности их термического распада из состава продуктов их разложения.

Исследование проводили на масс-спектрометре МХ-1321, который позволяет определять летучие продукты в диапазоне массовых чисел 1–4000. Перед про-

ведением исследований образцы вакуумировали в ячейке масс-спектрометра в течение 30 мин. при температуре 25 °С. Откачивание пиролитической ячейки проводили до давления $1,33 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. через источник ионов масс-спектрометра. Нагрев образцов осуществляли до температуры 400 °С при скорости 6 ± 1 °С/мин. Точность определения температуры составляла ± 1 °С.

Регистрировали температурную зависимость изменения интенсивности выделения летучих продуктов (ионный ток *I*) в зависимости от температуры, состав и индивидуальную интенсивность ионных фрагментов, образующихся в процессе пиролиза [9].

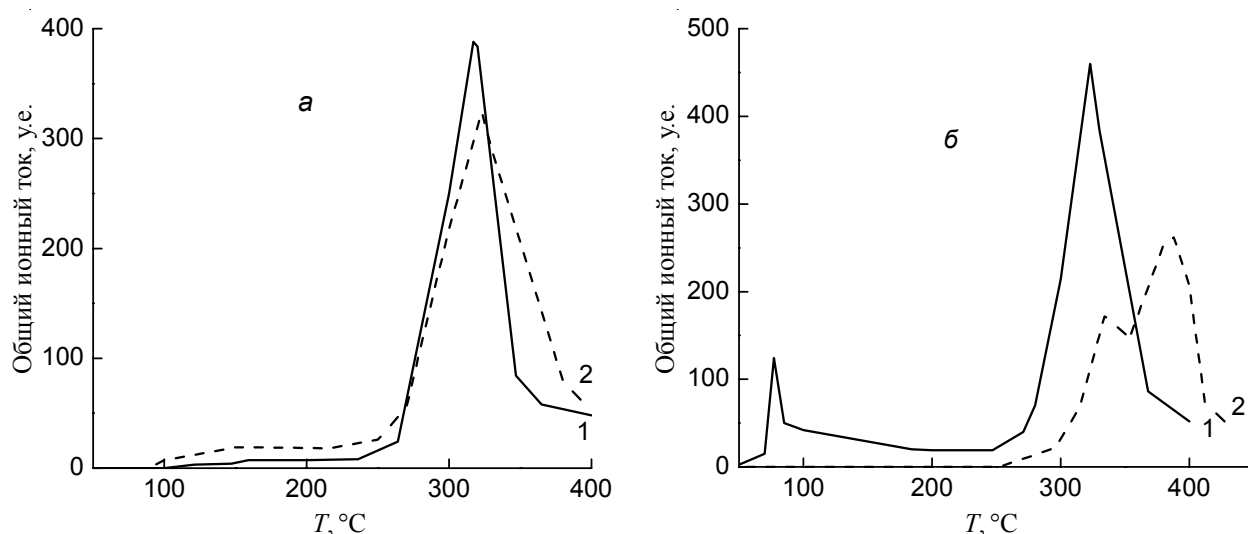


Рис. 1. Температурная зависимость общего ионного тока (*I*) выделения летучих продуктов термодеструкции жидких каучуков, полученных с инициаторами: а – АИБН (1) и ПВ в изопропанолe (2); б – ПВ в *n*-бутанолe (1) и АЦП (2)

Таблица 2. Показатели термодеструкции при пиролизе жидких каучуков

Номер	Мономер	T , °C	J , усл. ед.	K , ед.	Макс. m/z
1	Изопрен	321	388	77	205
2	Изопрен	321	324	85	204
3	Изопрен	78; 322	124; 460	35; 88	214; 204
4	Бутадиен	342; 387	172; 262	58; 93	147; 175

Результаты измерения термостабильности образцов 1–4 в координатах общий ионный ток – температура приведены на рис. 1, а состав и индивидуальная интенсивность фрагментов, образующихся в процессе пиролиза, – в табл. 2.

Термодеструкция образца 1 (рис. 1а, кривая 1) начинается примерно при температуре 100 °C и медленно нарастает до 250 °C, а затем наступает подъем общего ионного тока с максимумом при 321 °C и интенсивностью (J), равной 388 у.е. Количество ионных фрагментов, образующихся на этой стадии (рис. 2а), составляет 77 ед.

Термодеструкция образца 2 (рис. 1а, кривая 2) аналогична образцу 1 и проходит с максимумом при температуре 321 °C и $J = 324$ у.е. Количество ионных фрагментов составляет 85 ед. с $max\ m/z$ 204.

Термодеструкция образца 3 (рис. 1б, кривая 1) проходит в две стадии с максимумами при температуре 78 и 322 °C и J , равными 124 и 460 у.е. соответственно. При этом температура максимума второго пика и $max\ m/z$ 204 соответствуют таковым в образцах 1 и 2.

Термодеструкция образца 4 проходит в две стадии (рис. 1б, кривая 2; табл. 2) с максимумами при температуре 342 и 387 °C и J 172 и 262 у.е. соответственно.

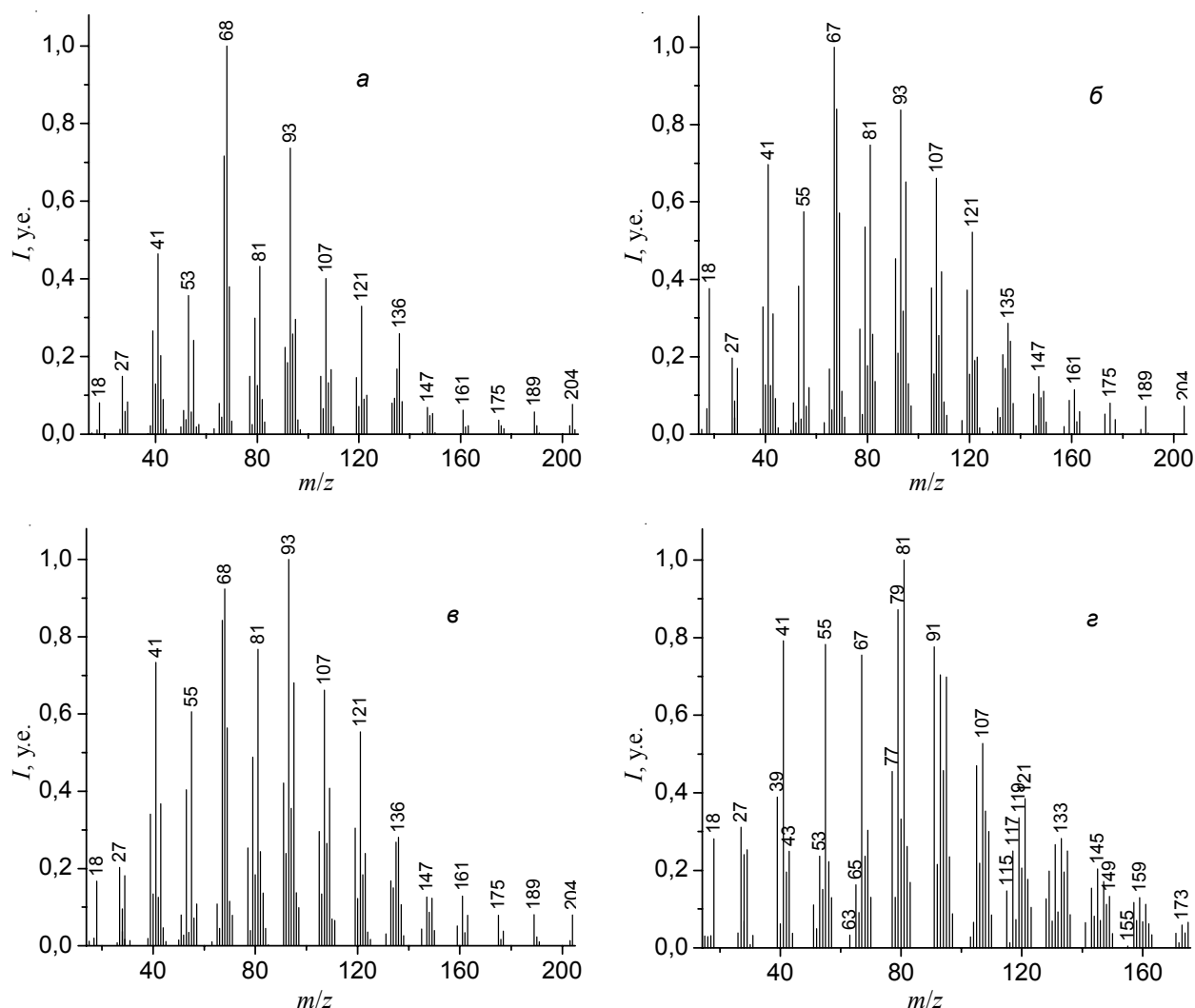


Рис. 2. Масс-спектры летучих продуктов термодеструкции жидких каучуков, полученных радикальной полимеризацией с инициаторами: АИБН (а); ПВ в изопропаноле (б); ПВ в *n*-бутаноле (в) и АЦП (г)

Количество ионных фрагментов составляет 58 ед. на I стадии и 93 ед. на II стадии.

Масс-спектры летучих продуктов образцов 1–4 представлены на рис. 2, а вероятный состав основных ионных фрагментов – в табл. 3.

Из данных, представленных на рис. 1 и в табл. 2, видно, что температура, отвечающая максимальному выделению летучих продуктов, одинакова для изопреновых олигомеров (образцы 1–3) – 321–322 °С, независимо от концевой группы (гидроксильная, нитрильная), а для бутадиенового олигомера (образец 4) она выше и имеет два пика разной интенсивности –

342 и 387 °С. Таким образом, бутадиеновый каучук на 20–65 °С стабильнее изопреновых олигомеров. Вероятнее всего, это вызвано наличием метильной группы в звеньях изопреновых олигомеров, электронодонорные свойства которой стабилизируют образующиеся при термолитке свободные радикалы [10].

Сравнение с жидкими каучуками, исследованными в работе [9], показывает, что температуры максимумов разложения зависят как от мономерного состава, так и от вида функциональной группы. Так, изопреновый олигомер с концевыми гидразидными группами имеет температуру максимума 281 °С, с

Таблица 3. Продукты пиролиза олигодиенов: вероятный состав основных ионных фрагментов пиролиза жидких каучуков

Пик <i>m/z</i>	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4		Отнесение
	<i>I</i> ·10 ⁴ , у.е.		<i>I</i> ·10 ⁴ , у.е.		<i>I</i> ·10 ⁴ , у.е.		<i>I</i> ·10 ⁴ , у.е.		
	321 °С		330 °С		77 °С	330 °С	342 °С	387 °С	
Углеводородные фрагменты									
15	-	0,02	-	0,03	0,017	1,16			
17*	-	0,11	-	0,03	0,04	0,30			
18*	0,30	0,63	0,14	0,33	0,34	0,19			H ₂ O
27	0,56	-	-	-	-	0,90			
28*	0,22	0,14	0,04	0,19	0,27	0,82			
29*	0,31	0,28	0,06	0,03	0,21	0,53			CHO
31*	-	-	0,18	-	-	-			CH ₂ OH
39	-	-	-	-	0,35	0,81			
41	1,77	1,17	0,70	1,50	0,89	0,92			C ₃ H ₅
43*	0,34	0,52	1,14	0,75	0,15	0,03			CH ₂ CHO
44*	0,05	0,15	0,03	0,09	-	-			
45*	-	0,03	-	-	-	-			C ₂ H ₄ OH
53	1,36	-	-	-	-	-			C ₄ H ₅
54	-	-	-	-	0,30	-			
55*	0,91	0,96	0,38	1,24	1,16	0,17			C ₃ H ₃ O, C ₄ H ₇
57	-	-	0,73	-	-	-			C ₃ H ₅ O
67	2,73	1,68	-	1,72	0,63	0,88			CH ₃ C(CH ₂)CN, C ₅ H ₇
68	3,81	1,41	-	1,89	-	0,27			CH ₃ C(CH ₃)CN, C ₅ H ₈
69	1,44	0,95	-	1,15	-	0,35			C ₅ H ₉
71*	-	0,07	2,88	0,16	-	-			HOCCCHCHO
79*	1,14	0,89	-	1,00	0,66	1,02			C ₆ H ₇ , C ₅ H ₃ O
80	-	-	-	-	0,30	-			
81	1,64	1,25	-	1,57	0,65	1,16			C ₆ H ₉
91	-	-	-	-	0,47	0,90			C ₇ H ₇
93	2,80	1,40	-	2,05	0,44	0,82			C ₇ H ₉
94	-	-	-	-	0,35	0,53			
95	1,13	0,96	-	1,39	0,36	0,81			C ₇ H ₁₁
97*	0,04	0,12	-	0,20	-	0,10			C ₆ H ₉ O
105	-	-	-	-	-	0,54			
107	1,53	-	-	1,35	-	0,61			C ₈ H ₁₁
109	-	-	-	-	0,12	0,35			
121	1,25	-	-	1,13	0,21	0,45			C ₉ H ₁₃
127	-	-	0,41	-	-	-			
204	-	-	0,40	-	-	-			
205 max	0,04	-	-	-	-	-			C ₁₆ H ₁₃

*кислородсодержащие группы.

гидразонными – 284 °С, а сополимер бутадиена с акрилонитрилом с концевыми гидроксильными группами – 356 °С. Эти данные также подтверждают, что олигомеры и соолигомеры бутадиена являются более термостабильными (342–387 и 356 °С), чем олигомеры изопрена (321 °С). Однако, олигоизопрены с нитрильной и гидроксильной группой не отличаются по термостабильности.

В образцах олигоизопрена 1, 2 и 3 с наибольшей частотой регистрируются частицы с m/z , равными 67, 68 и 93. Им отвечают ионы $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$, C_5H_8 и C_5H_7 . Первая частица является осколком концевого фрагмента азоинициатора АИБН. Его образование, по-видимому, определяется стабилизацией радикала благодаря наличию сильно электронодонорной нитрильной группы. Ионные фрагменты C_5H_8 и C_5H_7 являются либо самой молекулой изопрена, который образуется при термодеструкции изопреновых каучуков, либо от нее оторван атом водорода. Вероятнее всего, отрыв водорода происходит от метиленовой группы молекулы изопрена, так как при этом образуется радикал аллильного типа. Далее следует молекулярный ион с $m/z = 93$ (C_7H_9). Он соответствует молекуле толуола, механизм образования которой приведен в [11]. Другие частицы представляют производные изопрена с разной степенью неопределенности и отрыва или присоединения метиленовых групп и атомов водорода. В образцах олигоизопренов с содержанием 97 % 1,4-цис-звеньев, по данным [11], наиболее частыми являются ионные фрагменты изопрена – 29 % мас. (43 % мол.) и дипентенов – 60 % мас. (44 % мол.).

При пиролизе образцов полибутадиена с различной микроструктурой [12] установлено, что основными фрагментами цепи являются молекулярные ионы на основе $\text{C}_5 - \text{C}_5\text{H}_7$; $\text{C}_6 - \text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_9 , C_6H_{10} ; $\text{C}_7 - \text{C}_7\text{H}_7$, C_7H_{11} , C_7H_{12} . Идентифицированы следующие молекулы: циклогептен, циклогексен, 4-винилциклопентен, 1,4-циклогептадиен и толуол. Как видно, при деструкции полибутадиена активно происходит циклизация осколков макромолекул.

В образцах олигоизопренов, по данным [9],

наиболее интенсивными являются ионные фрагменты изопрена – 29 % мас. (43 % мол.) и дипентены – 60 % мас. (44 % мол.).

Из кислородсодержащих фрагментов найдены молекулярные ионы с m/z , равными 18, 28, 29, 31, 43, 44, 55 и 71. Первая – это вода, вторая – фрагмент НСО. По-видимому, они образуются в результате многостадийных процессов и отвечают наиболее стабильным фрагментам при данных температурах [8]. Отметим, что в образце 2 не обнаружен летучий продукт $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ($m/z = 59$ или близкий к ней), отвечающий концевому фрагменту изопропилового спирта. Вероятнее всего, этот фрагмент распадается с образованием молекулярного иона CH_3CHOH с $m/z = 45$. В образце 3 присутствуют фрагменты $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ ($m/z = 57$) и HOCCCH_2O ($m/z = 57$). Видимо, эти ионные фрагменты образуются в процессе пиролиза нестабильных концевых групп *n*-бутилового спирта. Очевидно, в некоторой части образцов 3 и 4 присутствуют слабые связи, которые вызывают разрыв цепи при сравнительно низких температурах [13]. Часто эти связи не удается идентифицировать химическим путем, а их влияние обнаруживается только при исследовании термическими методами. Наличие в олигодиенах двойных связей и разветвленности способствует уменьшению их термостабильности [13].

Таким образом, на основании данных пиролитической масс-спектрометрии установлено, что термостабильность олигодиенов, полученных с ПВ как инициатором радикальной полимеризации (образцы 2 и 3), по температурам начала газовой выделения и максимума, а также составу ионизированных частиц соответствует показателям олигомера на основе инициатора АИБН (образец 1). Несмотря на высокую окислительную способность ПВ как инициатора и наличие кислородсодержащих групп в самих олигомерах ОРД, их термическая стабильность не снижается. В образце, полученном в *n*-бутиловом спирте, появляется низкотемпературный максимум, обусловленный появлением в олигомере некоторого количества слабых связей.

Литература

1. Спиринов Ю.Л., Грищенко В.К. Олигодиены и полиуретаны на их основе // Успехи химии полиуретанов. – К.: Наук. думка, 1972. – С. 5-50.
2. Sheard E. // Rubber J. – 1972. – 154, No. 9. – P. 33, 36, 38, 40, 44, 56.
3. Бойко В.П., Грищенко В.К. // Хім. пром. України. – 2011. - № 3. – С. 65-79.
4. Грищенко В.К., Спиринов Ю.Л. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1969. – 11, № 5. – С. 980-988.
5. Бойко В.П., Грищенко В.К., Остапюк С.М., Козлова Г.А., Грузевич А.Б. // Полімер. журн. – 2013. – 35, № 3. – С. 272-277.
6. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>, 2008.
7. Grishchenko V., Barantsova A., Boiko V., Busko N. – In: Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications. Chapter 4. Polymeric Materials on the Base of Oligomers with Terminal Functional Groups. – P. 143-188. - Ed. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko. – Iasi, Tehnopress, 2012. – 424 p.
8. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-

- спектрометрия в органической химии. – Л.: Химия, 1972. – 365 с.
9. Бойко В.В., Дмитриева Т.В., Бортницький В.И., Эбич Ю.Р., Полоз А.Ю. // Пласт. массы. – 2012. - № 3. – С. 6-11.
10. Титорский И.А., Буканова Е.Ф., Шерстнева Л.Ф., Лоскутова И.Б. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1983. – 25, № 2. – С. 418-422.
11. Chien J.C.W., Kiang J.K.Y. // Eur. Polym. J. – 1979. – 15, No. 11. – P. 1059-1065.
12. Sung-Seen Choi // J. Anal. Pyrolysis. – 2001. – Vol. 57. – P. 249-259.
13. Solomon D.H. // J. Macromol. Sci.-Chem. Part A. – 1982. – 17, No. 2. – P. 337-367.

Поступила в редакцию 31 марта 2014 г.

Піролітична мас-спектрометрія деяких рідких каучуків, отриманих радикальною полімеризацією

Т.В. Дмитрієва, В.І. Бортницький, В.П. Бойко, В.К. Грищенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методом піролітичної мас-спектрометрії оцінена термостабільність ряду рідких каучуків, отриманих радикальною полімеризацією з використанням як ініціатора пероксиду водню (ОРД) в ізопропіловому і н-бутиловому спиртах, та з азоініціаторами, що містять кінцеві нітрильну або гідроксильну групи. Встановлено, що термостабільність олігоізопрену, отриманого з пероксидом водню, за температури початку газовиділення і максимуму, а також склад летких продуктів відповідають показникам олігоізопрену на основі ініціатора азо-біс-ізобутиронітрилу. Проведено віднесення летких продуктів, включаючи кисеньвмісні групи. Незважаючи на високу окиснювальну здатність пероксиду водню і наявність кисневмісних груп у самих олігомерах ОРД, їхня термічна стабільність не знижується. У зразку, отриманому в н-бутиловому спирті, з'являється низькотемпературний пік, зумовлений появою в олігомері деякої кількості слабких зв'язків. Зразок олігобутадієну має вищу термостабільність, ніж олігоізопрен, очевидно, внаслідок стабілізації радикала ізопрену, що утворюється при піролізі, метильною групою.

Ключові слова: рідкі каучуки, ініціатори, термостабільність.

Pyrolytic mass-spectrometry of some liquid rubbers obtained by radical polymerization

T.V. Dmitrieva, V.I. Bortnytskiy, V.P. Boiko, V.K. Grishchenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

By the method of pyrolytic mass spectrometry, thermal stability of a number of liquid rubbers obtained by radical polymerization using hydrogen peroxide as an initiator (ORD) in isopropyl and n-butyl alcohols, and azo initiators having terminal hydroxyl or nitrile group, has been evaluated. It was found that thermal stability of oligoisoprene obtained with hydrogen peroxide, temperatures of beginning gas release and maximum, as well as the composition of volatile products correspond to parameters of that based on azo-bis-isobutyronitrile. The volatile products, including those of oxygen-containing groups, were assigned. Despite the high oxidizing power of hydrogen peroxide and the presence of oxygen-containing groups in ORD oligomers, their thermal stability is not reduced. A low-temperature peak appears in the sample obtained in n-butyl alcohol due to the inclusion into oligomer some number of weak bonds. A sample of oligobutadiene has a higher thermal stability than oligoisoprene obviously to the stabilization of an isoprene radical, which forms during the pyrolysis, by methyl group.

Key words: liquid rubbers, initiators, thermostability.