



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.068>

УДК 541(64+127)

В.П. БОЙКО,

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

e-mail: boikovital41@i.ua

ORCID: 0000-0002-0157-6664

В.К. ГРИЩЕНКО,

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

e-mail: oligomer8@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4951-936X

Т.В. ДМИТРІЄВА,

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

ORCID: 0000-0002-3526-8395

В.І. БОРТНИЦЬКИЙ,

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

ORCID: 0000-0003-4954-6533

ПІРОЛІТИЧНА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ОЛІГОІЗОПРЕНУ З КІНЦЕВИМИ ГІДРОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Методом піролітичної мас-спектрометрії оцінено вплив кінцевих гідроксильних груп на склад продуктів термодеструкції олігоізопрену, отриманого з використанням ініціатора пероксиду водню в розчині ізопропілового спирту. Для інтерпретації мас-спектрів олігомеру залучені мас-спектри деяких низькомолекулярних спиртів. У мас-спектрі олігомеру виявлені оксигенвмісні групи, що підтверджують наявність гідроксильних груп двох типів – з кінцевою первинною і кінцевим фрагментом спирту з третинною гідроксильною групою. Пік $m/z = 85$ відповідає фрагменту із кінцевої ланки ізопрену, безпосередньо зв'язаної з первинною гідроксильною групою, а пік $m/z = 127$ – тієї ж ланки з кінцевим фрагментом ізопропілового спирту з третинною гідроксильною групою. Цей висновок підтверджено наявністю піків, що є результатом перетворень кінцевих груп атомів в олігомері, які моделюються відповідними низькомолекулярними спиртами.

Ключові слова: рідкі каучуки, гідроксильні групи, пероксид водню, ізопропіловий спирт, продукти термодеструкції.

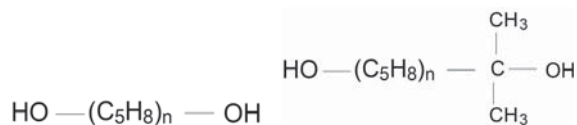
Вступ

Рідкі каучуки широко застосовуються в хімії еластомерів, зокрема як основа зв'язуючого для високоенергетичних полімерних композицій [1]. Основним промисловим методом їх отримання [2] є радикальна полімеризація дієнів у розчині ізопропілового спирту (ІПС), ініційована пероксидом водню (ПВ).

Встановлено [3], що полімеризація ініціюється радикалами, які утворюються при розкладі потрійного комплексу мономер–ініціатор–розчинник, у результаті чого в олігомер входять кінцеві гідроксильні групи різної природи: при приєднанні до мономера гідроксильного радикала і при приєднанні гідроксильного фрагмента спирту. Тому кінцеві ланки мають різну будову, яка різним чином впливає як

Цитування: Бойко В.П., Грищенко В.К., Дмитрієва Т.В., Бортницький В.І. Піролітична мас-спектрометрія олігоізопрену з кінцевими гідроксильними групами. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 1. С. 68–75. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.068>

на реакційну здатність олігомерів [4], так і на фізико-хімічні властивості олігомерів [5]. Згідно з цією схемою, олігомери, отримані в розчині ІПС, складаються із рівних мольних долей олігомерів такої будови:



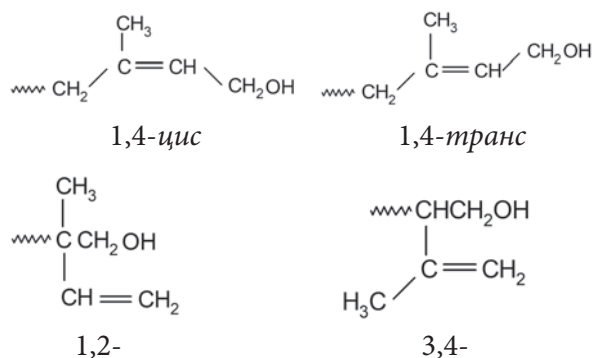
Це значить, що три кінцеві гідроксильні групи у двох молекулах олігомеру є первинними, а одна – третинною.

Метою роботи є вивчення прояву кінцевих оксигенвмісних груп у мас-спектрах олігоізопрену, отриманого при ініціюванні полімеризації ізопрену пероксидом водню (ПВ) у розчинах спиртів.

Експериментальна частина

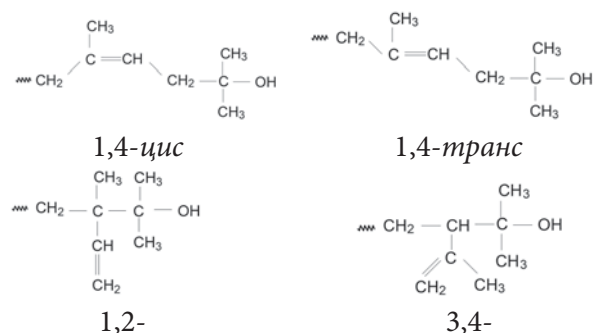
Олігоізопрен марки ОРД був синтезований радикальною полімеризацією ізопрену в розчині ІПС під дією ПВ за температури 90 °С. Методика синтезу і виділення олігомеру наведені в роботі [6]. Вміст гідроксильних груп 1,41 мас. %. Сполуки, які цілком моделюють кінцеві ланки олігоізопрену, недоступні, тому при обговоренні використовували деякі дані із мас-спектрів пропілового (ПС), ізопропілового (ІПС), трет-бутилового (ТБС) і трет-амілового (ТАС) спиртів, які мають подібні з кінцевими ланками структурні елементи.

Згідно з прийнятою нами схемою полімеризації в цій системі, підтвердженою експериментально [7], кінцеві гідроксильні групи –ОН і –C(CH₂)₂ОН містяться в ланках чотирьох структур, характерних для олігоізопрену:



Ці групи утворюються за рахунок приєднання гідроксильних радикалів до кінцевих ланок ізопрену з мікроструктурою *цис*-, *транс*- і

1,2- та 3,4-. Згідно з нашими уявленнями [7], четверта частина всіх кінцевих гідроксильних груп вводиться фрагментами спиртів-розчинників. При використанні ІПС структура кінцевих ланок олігоізопрену з фрагментами спирту має вигляд:



Дослідження проводили на мас-спектрометрі МХ-1321, який дає змогу визначити леткі продукти в діапазоні масових чисел 1–4000. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували в осередку мас-спектрометра протягом 30 хв. за температури 25 °С. Відкачування піролітичного середовища проводили до тиску 1,33·10⁻⁷ мм рт. ст. через джерело іонів мас-спектрометра. Нагрівання зразків здійснювали до T=400 °С за швидкості 6±1 °С/хв. Точність визначення температури становила ±1 °С. Реєстрували температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів (іонний струм I) залежно від температури, складу та індивідуальної інтенсивності іонних фрагментів, що утворюються в процесі піролізу [8].

Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1 наведені мас-спектри низькомолекулярних спиртів, а на рис. 2 і 3 – температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції та мас-спектр олігоізопрену.

Інтенсивності іонів летких продуктів деструкції досліджених спиртів наведені в табл. 1. Оксигенвмісні групи виділені знаком *. Для олігомеру наведені леткі продукти деструкції в області T_{max} кривої загального іонного струму з використанням тільки центральних піків.

Мас-спектри модельних спиртів.

1. *Пропіловий спирт (пропанол-1)* використано як модель лінійного ланцюга в кінцевих

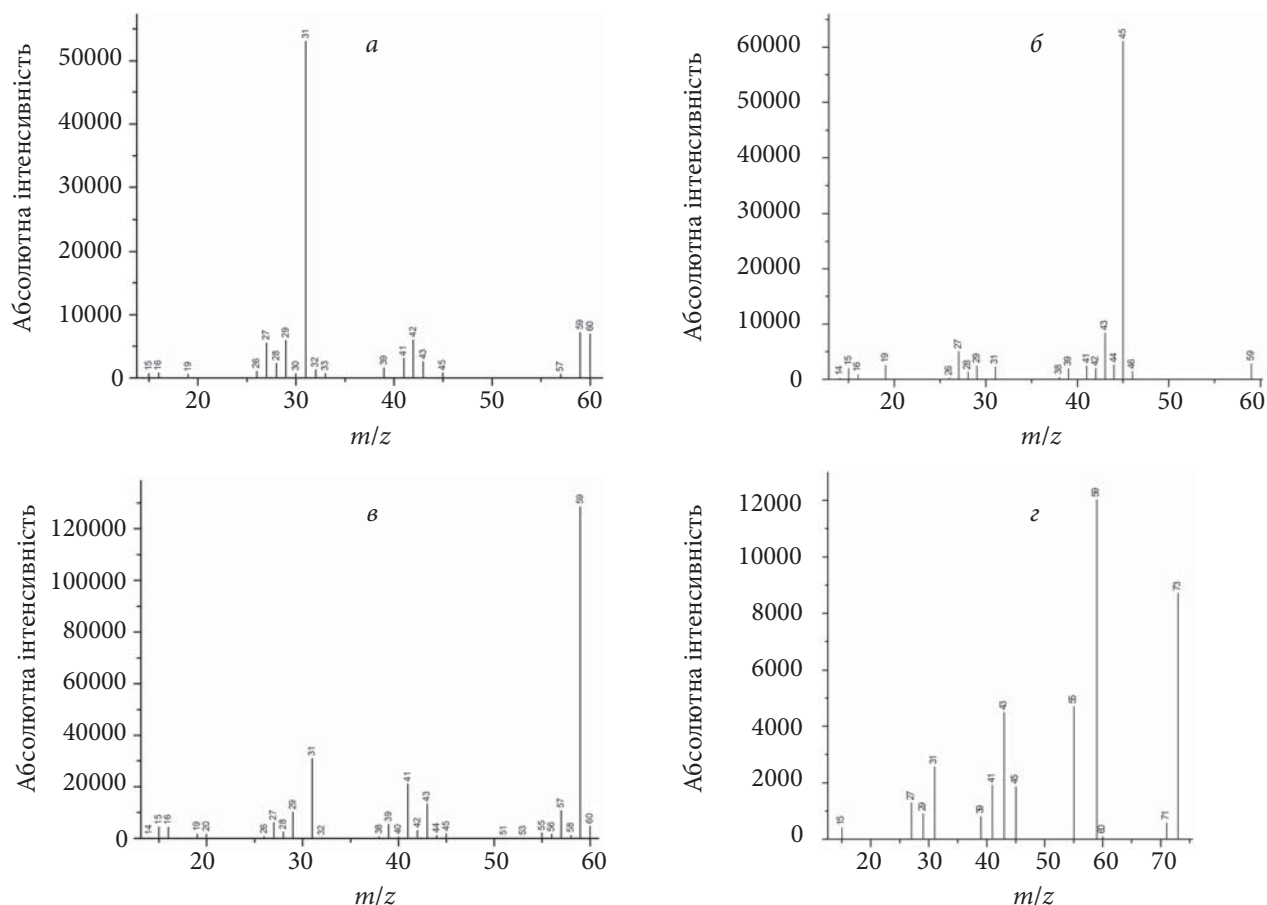
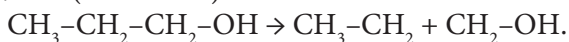
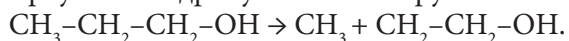


Рис. 1. Мас-спектри летких продуктів термодеструкції низькомолекулярних спиртів: а – пропіловий; б – ізопропіловий; в – трет-бутиловий; г – трет-аміловий

ланках олігомеру. Він має максимальний пік m/z 31, який утворюється при розриві С-С α -зв'язку, що відповідає іонному фрагменту CH_2OH із додатковим іоном CH_3CH_2 з піком m/z 29 ($60-31=29$).



Пік m/z 15 відповідає метильній групі, яка також може відриватися від молекули спирту. Пік m/z 19 – це гідратований протон. Пік m/z 31, як сказано вище, це група атомів CH_2OH , а пік m/z 29 – етильний іон-радикал. Піки m/z 25–28, цілком ймовірно, є похідними цих двох часток, від яких віднято або до них додано один чи кілька атомів водню. В області m/z 38–45 найбільш інтенсивний пік m/z 45 може мати структуру $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, тобто залишок молекули спирту після відриву метильної групи:



Інші іонні фрагменти в області m/z 40–45 утворені при повному або частковому відриві

атомів гідрогену від іона m/z 45. Піки m/z 38 і 39 є вуглеводневими фрагментами алкільного ланцюга, а пік m/z 60 відповідає молекулі

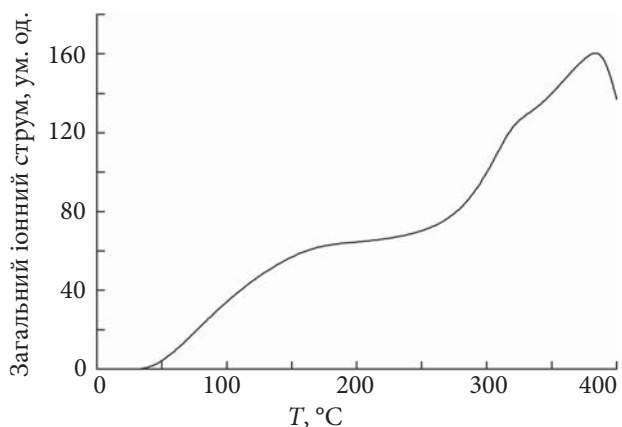


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції олігоізопрену

Таблиця 1. Іонні фрагменти, які утворюються при піролізі спиртів та олігоізопрену

<i>m/z</i>	ПС	ІПС	ТБС	ТАС	Олігоізопрен 390 °С	Віднесення
Питома інтенсивність $I \cdot 10^4$, у.од.						
Фрагменти						
14	-	0,023	0,038	-	-	CH ₂
15	0,069	0,204	0,441	0,041	0,113	CH ₃
16*	-	0,085	0,440	-	0,112	O
18*	-	-	-	-	0,245	H ₂ O
19	0,056	0,253	0,172	-	-	H ₃ O
26	0,110	0,027	0,083	-	0,120	C ₂ H ₂
27	0,550	0,504	0,617	0,129	0,586	C ₂ H ₃
28*	0,232	0,129	0,258	-	0,632	CO, C ₂ H ₄
29*	0,587	0,248	1,019	0,909	0,597	C ₂ H ₅ , CHO
30*	0,067	-	-	-	0,061	CH ₂ O
31*	5,306	0,226	3,102	0,257	-	CH ₃ O
32*	0,122	-	0,033	-	-	O ₂
38	-	0,035	0,068	-	0,046	C ₃ H ₂
39	0,154	0,191	0,554	0,081	0,731	C ₃ H ₃
40	-	-	0,626	-	0,131	C ₃ H ₄
41*	0,305	0,246	2,103	0,193	0,129	C ₃ H ₅ , C ₂ HO
42*	0,601	0,200	0,320	-	0,378	C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂ O
43*	0,255	0,837	1,335	0,450	0,854	C ₃ H ₇ , C ₂ H ₃ O
44	-	0,261	0,117	-	0,152	C ₃ H ₈
45*	0,078	6,109	0,195	0,187	-	C ₂ H ₄ OH,
46*	-	0,142	-	-	-	C ₂ H ₆ O
50	-	-	-	-	0,037	C ₄ H ₂
51	-	-	0,029	-	0,221	C ₄ H ₃
52	-	-	-	-	0,132	C ₄ H ₄
53*	-	-	0,021	-	0,492	C ₄ H ₅ , C ₃ HO
54*	-	-	-	-	0,263	C ₃ H ₂ O, C ₄ H ₆
55*	-	-	0,211	0,471	1,427	C ₄ H ₇ , C ₃ H ₃ O
56*	-	-	0,159	-	0,440	C ₃ H ₄ O
57*	0,058	-	1,085	-	0,345	C ₄ H ₉ , C ₃ H ₅ O
58*	-	-	0,127	-	-	C ₃ H ₆ O
59*	0,717	0,284	12,847	1,203	-	C ₃ H ₇ O
60*	0,697	-	0,479	0,010	-	C ₃ H ₈ O
65*	-	-	-	-	0,298	C ₄ HO
67*	-	-	-	-	1,552	C ₅ H ₇ , C ₄ H ₃ O
70*	-	-	-	-	0,300	C ₄ H ₆ O
71*	-	-	-	0,059	0,160	C ₄ H ₇ O, C ₅ H ₁₁
73*	-	-	-	0,871	-	C ₄ H ₉ O
79*	-	-	-	-	1,574	C ₅ H ₃ O, C ₆ H ₇
81*	-	-	-	-	2,030	C ₆ H ₉ , C ₅ H ₅ O

Продовження таблиці 1

91*	-	-	-	-	1,520	C ₇ H ₇ , C ₆ H ₃ O
95*	-	-	-	-	1,670	C ₇ H ₁₁ , C ₆ H ₇ O
107*	-	-	-	-	1,247	C ₈ H ₁₁ , C ₇ H ₇ O
121*	-	-	-	-	0,933	C ₉ H ₁₃ , C ₈ H ₉ O
131*	-	-	-	-	1,025	C ₁₀ H ₁₁ , C ₉ H ₇ O
145*	-	-	-	-	0,563	C ₁₂ H, C ₈ H ₉ O
161*	-	-	-	-	0,444	C ₁₀ H ₁₁ , C ₁₀ H ₉ O
187*	-	-	-	-	0,340	C ₁₅ H ₇ , C ₁₄ H ₃ O
201*	-	-	-	-	0,183	C ₁₆ H ₉ , C ₁₅ H ₂₁ , C ₁₅ H ₂₀ O, C ₁₆ H ₈ O
216*	-	-	-	-	0,188	C ₁₆ H ₂₄ , C ₁₇ H ₁₂ , C ₁₆ H ₈ O, C ₁₅ H ₂₀ O
230*	-	-	-	-	0,105	C ₁₇ H ₂₆ , C ₁₈ H ₁₄ , C ₁₉ H ₂ , C ₁₆ H ₂₂ O, C ₁₇ H ₁₀ O
244*	-	-	-	-	0,075	C ₁₈ H ₁₈ , C ₁₉ H ₁₆ , C ₂₀ H ₄ , C ₁₇ H ₂₄ O, C ₁₈ H ₁₂ O
256*	-	-	-	-	0,021	C ₂₀ H ₁₆ , C ₁₈ H ₂₄ O

Для *m/z* 81–244 вибрані формули, які містять тільки один атом оксигену

спирту, а нижчі від цієї величини піки – відриву атома (атомів) гідрогену від молекули спирту.

2. Ізопропіловий спирт (пропанол-2)

Мас-спектр містить піки: *m/z* 14, 15, 19, область *m/z* 26–31, область *m/z* 38–46, пік *m/z* 59. Максимальний пік *m/z* 45 утворюється при відриві метильної групи і відповідає іонному фрагменту CH₃CHOH з додатковою до неї групою CH₃ з піком *m/z* 15 (60–45 = 15). Близькі до нього піки в області *m/z* 40–46, як і у попередньому випадку для ПС, утворюються при втраті атомів гідрогену, а *m/z* 38 і 39 є

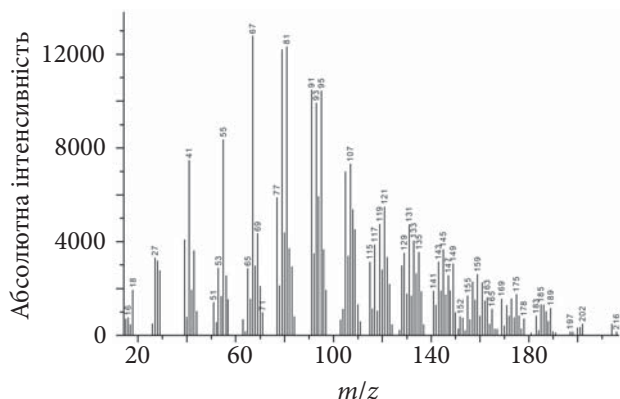
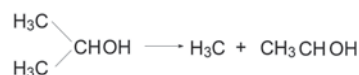
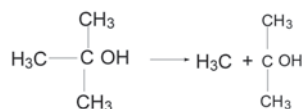


Рис. 3. Мас-спектр легких продуктів деструкції олігоізопрену

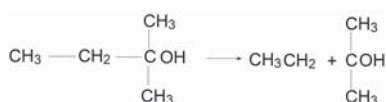
вуглеводневими складовими. Піки в області *m/z* 26–31 мають таку ж будову, як і в ПС.



3. Трет-бутиловий спирт. Молекулярна маса 74,12. Мас-спектр містить піки: *m/z* 15, 17, 19, область *m/z* 26–32, область *m/z* 38–44, область *m/z* 50–61, пік *m/z* 71. Максимальний пік *m/z* 59 утворюється при відриві метильної групи. Він відповідає групі (CH₃)₂COH із додатковою до неї групою CH₃ з піком *m/z* 15 (74–15= 59). Інші піки в області *m/z* 50–61 відповідають частковій депротонізації *m/z* 59. В області *m/z* 38–44 виділяються два піки – *m/z* 41 і 43. Скоріш за все – це вуглеводневі іонні фрагменти, оскільки утворення оксигенвмісних іонів будови C₂HO і C₂H₃O з симетричної молекули ТБС малоймовірно. Таку ж схему утворення, як і в області *m/z* 50–61, мають іонні фрагменти в області *m/z* 26–32 (тут первинним іоном є CH₂OH (пік *m/z* 31). Піки *m/z* 26 і 27 є вуглеводневими фрагментами. Цікаво, що молекули ТБС повністю руйнуються, оскільки пік *m/z* 71 майже непомітний.



4. Трет-аміловий спирт. Молекулярна маса 88,15. Мас-спектр містить піки: m/z 15, 18, області m/z 26–31, 39–45, 53–60 і 70–74. Максимальний пік m/z 59 утворюється при відриві етильної групи. Він відповідає групі $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ з додатковою до неї групою CH_3CH_2 з піком m/z 29 ($88-59=29$). Інший інтенсивний пік m/z 73, який становить понад 50 % інтенсивності максимального піка, ймовірно утворюється при відриві метильної групи з піком m/z 15 ($88-15=73$). Ще три піки: m/z 31 (CH_2OH), m/z 43 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$), m/z 55 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{OH}$) мають інтенсивності вище 25 % від інтенсивності максимального піка. Вони послідовно утворюються при відриві трьох, двох та однієї метильних груп і подальшій частковій втраті атомів водню.



Тепер можна обрахувати очікувані маси іонних фрагментів під дією електронного удару

при термодеструкції молекул олігоізопрену. Розглянемо тільки оксигенвмісні групи, які дають пряму інформацію про долю гідроксильних груп у відповідних ланках. Віднесення уламків, які містять два або більше атомів кисню також не розглядається, бо ймовірність їх утворення дуже низька.

Виходячи з результатів деструкції низькомолекулярних спиртів, можливі такі варіанти деструкції кінцевого фрагмента молекули олігомеру, який вводиться ІПС:

- відрив однієї або обох метильних груп
- відрив групи $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

З урахуванням кінцевої мономерної ланки можливий відрив цієї ланки окремо (за ослабленим [9] зв'язком $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ між ланками мономеру), або разом з кінцевою групою. В цій ланці може відриватися метильна група та один чи два атоми водню в α -положенні до подвійних зв'язків. Далі деструкція може відбуватися статистично з утворенням окремих фрагментів ізопрену [10], або ланцюгів різної

Таблиця 2. Очікувані величини m/z іонних фрагментів під дією електронного удару продуктів термодеструкції молекул олігоізопрену

Фрагмент	m/z	Реакція
Кінцева група вводиться фрагментом спирту		
CH_3	15	Метильна група
COH	29	Відрив двох метильних груп від фрагмента ІПС
$\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$	44	Відрив однієї метильної групи від фрагмента ІПС
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	59	Відрив усього фрагмента ІПС
Кінцева ланка ізопрену з фрагментом спирту		
$\text{C}_5\text{H}_8-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	127	Аддукт ізопрен-ІПС
$\text{C}_5\text{H}_8-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{CH}_3$	112	Аддукт ізопрен-ІПС без метильної групи
$\text{C}_5\text{H}_8-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-2\text{CH}_3$	97	Аддукт ізопрен-ІПС без двох метильних груп
$\text{C}_5\text{H}_8)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	195	Аддукт ІПС з двома ланками ізопрену
$(\text{C}_5\text{H}_8)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}-\text{CH}_3$	180	Аддукт ізопрен-ІПС без метильної групи
$(\text{C}_5\text{H}_8)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}-2\text{CH}_3$	165	Аддукт ізопрен-ІПС без двох метильних груп
$(\text{C}_5\text{H}_8)_3-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	263	Аддукт ІПС з трьома ланками ізопрену
$(\text{C}_5\text{H}_8)_3-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{CH}_3$	248	Аддукт ізопрен-ІПС без метильної групи
$\text{C}_5\text{H}_8)_3-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-2\text{CH}_3$	233	Аддукт ізопрен-ІПС без двох метильних груп
Кінцева група є гідроксильною групою, безпосередньо зв'язаною з ізопреном		
CH_3	15	Метильна група
CH_2OH	31	Оксиметильна група
$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	58	Оксиізопропильна група
$\text{C}_5\text{H}_8\text{OH}$	85	Відрив останньої ланки з гідроксильною групою

довжини, кратних масі ізопрену. Крім того, можливе утворення фрагментів при відриві або приєднанні одного (двох, трьох, ...) атомів водню від відповідних іонів, що створює множини сигналів щодо основного піка, які відрізняються між собою на одиницю. Основні очікувані іонні фрагменти наведені в табл. 2.

Поряд із цими фрагментами можуть бути фрагменти, які відрізняються на кілька одиниць вгору або вниз за рахунок приєднання (втрати) атомів водню.

В мас-спектрі олігомеру наведені іонні фрагменти $m/z = 15, 44, 70, 82, 85, 97, 127, 150, 165, 180, 195$ і 218 , що свідчить про можливість відриву кінцевих груп і деструкції ланцюга олігоізопрену за наведеними в табл. 2 схемами. В той же час величини $m/z = 31, 59, 112, 233, 248$ відсутні, що вказує на неможливість перебігу відповідних перетворень, а саме: відриву кінцевого фрагмента CH_2OH , фрагмента спирту

$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ цілком, аддукта ізопрен-ІПС без метильної групи. Складові мас-спектра олігоізопрену містять як оксигенвмісні сполуки, так і продукти перетворення вуглеводневого ланцюга.

Висновки

Використання методу мас-спектрометрії дало можливість підтвердити наявність кінцевих гідроксильних груп двох типів в олігоізопрені, отриманому в розчині ізопропілового спирту під дією пероксиду водню. Про це свідчить наявність у спектрі олігомеру піків, знайдених у спектрах низькомолекулярних модельних спиртів, які мають однозначне віднесення до певних структурних фрагментів. Проте основні піки в мас-спектрі олігомеру стосуються розриву зв'язків в основному ланцюзі.

REFERENCES

1. Rufino S.K., da Siulva G., Iha K. An Overview of the Technological Progress in Propellants Using Hydroxyl-Terminated Polybutadiene as Binder During 2002–2012. *J. Aerosp. Technol. Manag.* 2013. **5**: 267–278. <https://doi.org/10.5028/jatm.v5i3.242>.
2. Pant Chandra Shekhar, Mada S. S. Santosh N. M. Mehilal. Synthesis of Azide-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *J. Energetic Mater.* 2016. **34**, no. 4: 440–449. <https://doi.org/10.1080/07370652.2015.1119915>.
3. Boiko V.P., Grischenko V.K. Peroksid vodoroda v himii kauchuka. *Him. prom. Ukraïni.* 2011. no. 3: 65–79.
4. Boiko V.P., Grischenko V.K., Ostapyuk S.M., Kozlova G.A., Gruzevich A.B. Issledovanie kinetiki reakcii uretanoo-brazovaniya oligoizoprenov radikal'noi polimerizacii, iniciirovannoi peroksidom vodoroda v rastvorah butilovyh spirtov. *Polim. jurnal.* 2013. **35**, no. 3: 272–277.
5. Boiko V.P., Grischenko V.K., Lobok S.I., Kozlova G.A., Gruzevich A.B. Fizicheskie svoistva jidkih oligoizoprenov ORD. XIII Ukraïns'ka konferenciya z visokomolekulyarnih spoluk. Kyiv, 7–10 jovtnya 2013: 376–378.
6. Grischenko V.K., Spirin Yu.L. Oligomerizaciya izoprena v organicheskikh rastvoritelyah, iniciirovannaya perekis'yu vodoroda i gidroperekis'yu kumola. *Vysokomolek. soedin. Ser. A.* 1969. **11**, no. 5: 980–988.
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.* Ed. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko. Iasi. Tehnopress. 2012: 424 p.
8. Polyakova A.A., Hmel'nickii R.A. *Mass-spektrometriya v organicheskoi himii.* L. Himiya. 1972: 365.
9. Tutorskii I.A., Bukanova E.F., Sherstneva L.F., Loskutova I.B. Gidroksilirovanie stirol-dienovyh trehblochnyh sopolimerov v rastvore i na poverhnosti. *Vysokomol. soed. Ser. A.* 1983. **25**, no. 2: 418–422. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(83\)90230-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(83)90230-7).
10. Chien J.C.W., Kiang J.K.Y. Polymer reactions. X. Thermal Pyrolysis of Polyisoprene. *Eur. Polym. J.* 1979. **15**, no.1: 1059–1065. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(79\)90146-0](https://doi.org/10.1016/0014-3057(79)90146-0).

Received 01.02.2022

V.P. Boiko,

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

e-mail: boikovital41@i.ua

V.K. Grishchenko,

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

e-mail: oligomer8@gmail.com

T.V. Dmitrieva,

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

V.I. Bortnytskiy,

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

e-mail: boikovital41@i.ua

PYROLYTIC MASS-SPECTROMETRY OF THE OLIGOISOPRENE WITH OF TERMINAL HYDROXYL GROUPS

Pyrolytic mass spectrometry was used to evaluate the effect of terminal hydroxyl groups on the composition of thermal degradation products of oligoisoprene obtained using hydrogen peroxide as an initiator in the isopropyl alcohol solution. To interpret the mass spectra of the oligomer, the mass spectra of some low molecular weight alcohols were used. Oxygen-containing groups were found in the mass spectrum of the oligomer, confirming the presence of two types of hydroxyl groups. Peak $m/z = 85$ corresponds to the fragment from the terminal unit of isoprene directly connected with the primary hydroxyl group, and peak $m/z = 127$ does the same unit with the terminal fragment of isopropyl alcohol with the tertiary hydroxyl group. This conclusion is confirmed by the presence of peaks resulting from the transformations of the end groups of atoms in the oligomer, which are modeled by the corresponding low molecular weight alcohols.

Key words: liquid rubbers, hydroxyl groups, hydrogen peroxide, isopropyl alcohol, thermal degradation products.