

УДК 678.6:547.495.5

## Термическая деструкция полигуанидин-гидрохлоридов

*В.В. Бойко<sup>1</sup>, Т.В. Дмитриева<sup>1</sup>, В.И. Бортницкий<sup>1</sup>, В.А. Головенко<sup>2</sup>, К.В. Янова<sup>2</sup>, В.С. Кутянина<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

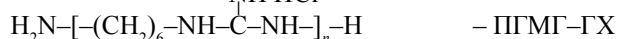
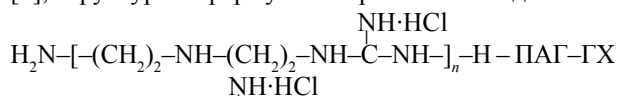
8, пр. Гагарина, Днепропетровск, 49005, Украина

*Методом пиролитической масс-спектрометрии изучена термическая деструкция полиаминогуанидин-гидрохлорида (ПАГ-ГХ) и полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида (ПГМГ-ГХ). Установлены характер разложения ПАГ-ГХ и ПГМГ-ГХ при программном повышении температуры до 400 °С, состав и удельная интенсивность выделения летучих продуктов термодеструкции исследуемых полигуанидин-гидрохлоридов.*

Одним из перспективных направлений полимерной химии является синтез и изучение свойств катионных полиэлектролитов, которые находят широкое применение в различных областях техники, в частности, как гальванические добавки, поверхностно-активные и комплексообразующие вещества, коагулянты, ионообменные смолы и входят в состав лекарственных препаратов и дезинфицирующих средств [1–6].

Представителями катионных полиэлектролитов являются полиалкиленгуанидины, полиаминогуанидины и их производные, которые характеризуются высокой комплексообразующей активностью, повышают прочность связи резин к текстильным и латунированным металлическим кордам и др. [7–9]. Установлено также, что данные соединения защищают каучуки от теплового, озонного и атмосферного старения, а также в условиях динамического нагружения [8]. Для того, чтобы оценить механизм стабилизирующего действия полигуанидин-гидрохлоридов в эластомерных композициях при воздействии повышенных температур, представляло интерес исследовать их термические превращения.

**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования служили полиаминогуанидин-гидрохлорид (ПАГ-ГХ), полученный поликонденсацией гуанидин-гидрохлорида (ГГХ) с диэтилентриамином, а также полигексаметиленгуанидин-гидрохлорид (ПГМГ-ГХ), синтезированный путем поликонденсации гексаметилендиамина с гуанидин-гидрохлоридом [7], структурная формула которых имеет вид:



Изучение термических превращений исследуемых полигуанидин-гидрохлоридов проводили с помощью

метода пиролитической масс-спектрометрии (ПМС), позволяющего оценивать термические и структурные характеристики высокомолекулярных соединений, исходя из состава продуктов их терморазложения [10].

Исследования проводили на масс-спектрометре МХ-1321, обеспечивающем определение летучих продуктов термодеструкции в диапазоне массовых чисел 1–4000. Образцы нагревались до температуры 400 °С при программной скорости нагрева (6±0,1) °С/с. Точность измерения температуры образца составляла ±1 °С. Пиролиз осуществляли в условиях глубокого вакуума с использованием минимальных количеств образцов, что сводит к минимуму вторичные реакции, нежелательные при определении механизма деструкции высокомолекулярных соединений. Откачивание пиролитической ячейки, подключенной к анализатору масс-спектра, проводили до давления 1,33·10<sup>-4</sup> Па через вакуумный вентиль и источник ионов масс-спектра. Все соединительные коммуникации, включая вакуумный вентиль, обогревались до температуры, предотвращающей конденсацию на них продуктов пиролиза.

Для уменьшения инерционности пиролиз исследуемых образцов проводили в тонкостенных ампулах при непрерывной откачке летучих продуктов.

Изучалась температурная зависимость изменения интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции (общий ионный ток - *I*), регистрировался состав и индивидуальная интенсивность ионных фрагментов, образующихся в процессе пиролиза. Интенсивность выделения летучих в составе выражали в условных удельных единицах.

**Результаты и их обсуждение.** Ранее [8] методом термогравиметрического анализа (ТГА) было показано, что начальное уменьшение массы исследуемого ПАГ-ГХ наблюдается при *T*<sub>0</sub>=180 °С. Тем не менее, на

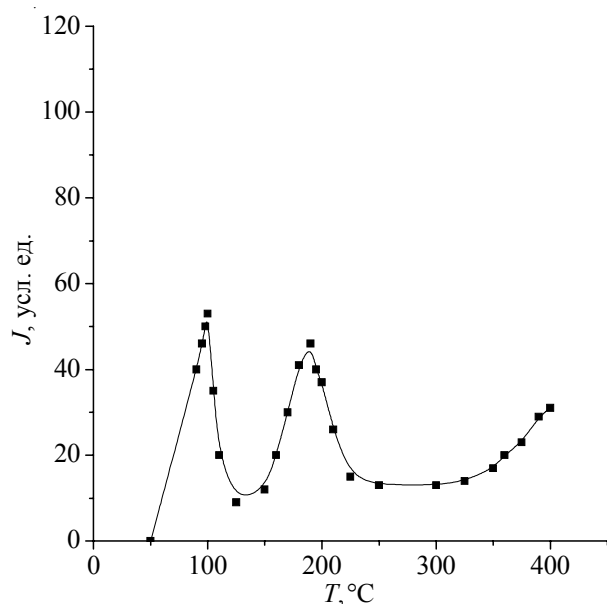


Рис. 1. Температурная зависимость изменения общего ионного тока выделения летучих продуктов термодеструкции ПАГ-ГХ

кривой температурной зависимости изменения общего ионного тока для данного соединения (рис. 1), уже в области  $T_1=100$  °С наблюдается первый пик выделения летучих продуктов. Вторая стадия разложения происходит в диапазоне температур 175–225 °С с максимумом при  $T_2=190$  °С. От температуры 225 до 325 °С показатель общего ионного тока практически не изменяется с дальнейшим возрастанием, более чем в 2 раза, при температуре 400 °С. Последнее находится в хорошей корреляции с данными ТГА, согласно которым 30 %-ная потеря массы образца ПАГ-ГХ происходит при температуре 390 °С.

Как видно из рис. 2, в условиях пиролиза ПГМГ-ГХ первый пик выделения летучих продуктов, как и в случае с ПАГ-ГХ, наблюдается в очень узком температурном интервале (10 °С) с максимумом при  $T_1=100$  °С. Далее до температуры 225 °С показатель общего ионного тока практически не изменяется, находясь в пределах ( $5\pm 1$ ) у.е. В области температур 250–300 °С отмечается резкое (более, чем в 20 раз) возрастание величины интенсивности выделения газообразных продуктов термодеструкции ПГМГ-ГХ с максимумом при  $T_2=280$  °С. И практически сразу

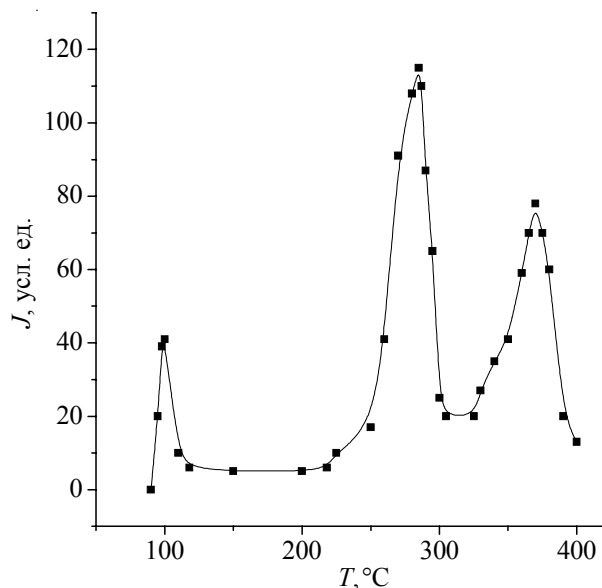


Рис. 2 Температурная зависимость изменения общего ионного тока выделения летучих продуктов термодеструкции ПГМГ-ГХ

же в диапазоне температур 325–400 °С происходит 3-я стадия разложения с максимумом выделения летучих продуктов при температуре 370 °С и уменьшением их интенсивности при 400 °С.

В табл. 1 приведены основные параметры, характеризующие процесс термодеструкции изучаемых полигуанидин-гидрохлоридов (общий ионный ток ( $J$ ), количество обнаруженных в масс-спектрах ионных фрагментов ( $K$ ), максимальное массовое число ( $m/z$ ) летучего продукта при максимальных температурах выделения летучих продуктов термодеструкции).

Как видно из указанной таблицы, только при  $T=100$  °С общий ионный ток и количество ионных фрагментов, регистрируемых при данной температуре, для ПАГ-ГХ несколько выше, чем для ПГМГ-ГХ. Для других температур  $J$  и  $K$  выше для ПГМГ-ГХ, что можно объяснить большей молекулярной массой данного соединения (10–11 тыс. против 8–10 тыс. для ПАГ-ГХ). Наблюдаемый сдвиг максимальной температуры разложения 2-й стадии на 90 °С в область более высоких температур для ПГМГ-ГХ, а также наличие в его масс-спектре ионных фрагментов с высоким

Таблица 1. Основные параметры, характеризующие процесс термодеструкции ПАГ-ГХ и ПГМГ-ГХ

Объект исследования	$T$ максимумов разложения, °С	$J$ , у.е.	$K$ , ед.	Максимальное $m/z$
ПАГ-ГХ	100	53	5	18
	190	46	33	112
	400	31	31	112
ПГМГ-ГХ	100	41	3	18
	280	117	64	154
	370	78	95	208

Таблица 2. Вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения в масс-спектрах продуктов термодеструкции ПАГ-ГХ при различных температурах

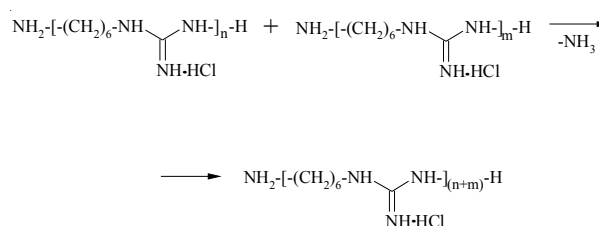
m/z	Ионный фрагмент	$I \cdot 10^4$ , у.е.				
		100 °C	190 °C	200 °C	390 °C	400 °C
16	$\text{NH}_2^-$ , $\text{CH}_4$	0,31	2,49	2,58	-	-
17	$\text{NH}_3$	8,85	3,58	3,71	0,13	0,12
18	$\text{NH}_4^+$	22,78	1,92	1,97	0,93	0,81
27	$\text{HCN}$ , $\text{C}_2\text{H}_3$	-	0,24	0,22	0,21	0,21
28	$\text{CH-NH}$ , $\text{C}_2\text{H}_4$	-	0,89	0,77	0,71	0,71
30	$\text{CH}_3\text{NH}^+$ , $\text{CH}_2\text{NH}_2$	-	1,64	1,25	0,65	0,66
36	$\text{HCl}$	-	-	-	1,73	1,89
38	$\text{C}_3\text{H}_2^-$	-	-	-	0,46	0,48
42	$\text{CH}_2=\text{CH-NH}^+$ $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ $\text{C}_3\text{H}_6$	-	0,51	0,42	0,35	0,37
43	$(\text{CH}_2)_2\text{-NH}$	-	0,51	0,38	0,31	0,28
44	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$	-	1,13	0,46	0,12	0,12
55	$\text{CH}_2=\text{CH-NHCH}_2^-$	-	0,91	0,66	0,80	0,94
56	$\text{CH}_2=\text{CH-NHCH}_2^-$	-	1,22	0,90	0,85	0,97
57	$\text{CH}_2=\text{CH-NHCH}_3$	-	0,55	0,38	0,41	0,40
84	$\text{CH}_2\text{CHNHCH}_2\text{CN}$	-	0,47	0,40	0,37	0,44
110	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NCH}_2\text{-C}\equiv\text{C}^-$	-	0,61	0,50	0,55	0,55
111	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	-	1,30	0,94	1,11	1,24

значением  $m/z$  (208) свидетельствуют о большей термостабильности данного соединения по сравнению с ПАГ-ГХ.

В табл. 2 и 3 приведены состав и удельная интенсивность выделения летучих продуктов термодеструкции исследуемых полигуанидин-гидрохлоридов (в таблицы включены летучие продукты, имеющие удельную интенсивность  $I > 0,45 \cdot 10^4$  у.е. хотя бы при одной температуре). Исходя из структурных формул ПАГ-ГХ и ПГМГ-ГХ, сделаны предположения о структуре образующихся в процессе пиролиза ионных фрагментов.

Анализ результатов, представленных в табл. 2 и 3, показывает что при температуре 100 °C для обоих полигуанидин-гидрохлоридов обнаруживаются летучие продукты с  $m/z$ : 18, 17 и 16, которые можно идентифицировать как  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2^-$ . Причем именно в этом порядке они располагаются по уровню интенсивности, т.е.  $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3 > \text{NH}_2^-$ . Удельная интенсивность иона  $\text{NH}_4^+$  при данной температуре на порядок выше, чем при других температурах. Таким образом, можно предположить, что при температуре 100 °C в условиях эксперимента одновременно протекают два процесса: завершение процесса поликонденсации по схеме с образованием  $\text{NH}_3$  в результате взаимодействия концевых групп олигомеров, а также отрыв концевых  $\text{NH}_2^-$ -группы и  $\text{H}^-$  от полимерных молекул. Взаимодействие  $\text{NH}_3$  с  $\text{H}^-$  дает самый высокий по интенсивности при данной температуре ион  $\text{NH}_4^+$ .

Анализ состава и интенсивности образования летучих продуктов термодеструкции ПАГ-ГХ (табл. 2) показывает, что в области второго максимума, т.е. при



температуре 190–200 °C, также как и при 100 °C с наибольшей интенсивностью выделяются аминпродукты  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$ . Следующий по интенсивности пик с  $m/z=30$  может отвечать ионам ( $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ ), являющимся максимальными в спектрах алифатических аминов [11], а также иону ( $\text{CH}_3\text{NH}^+$ ), характерному для гуанидинов [11]. Далее в порядке убывания интенсивности в масс-спектре ПАГ-ГХ регистрируются летучие продукты с  $m/z$  111, 56, 55, 28, 110 и 57. Присутствие в масс-спектре указанных летучих продуктов означает, что, очевидно, происходит разрушение полимерной цепи, прежде всего по слабой связи  $\text{CH}_2\text{-NH}$ . Следует подчеркнуть, что до температуры 200 °C в масс-спектре ПАГ-ГХ отсутствует пик, соответствующий  $\text{HCl}$  ( $m/z = 36$ ). В то же время при температуре 390–400 °C пик  $\text{HCl}$  максимальный по интенсивности по отношению к другим летучим продуктам. Далее в порядке уменьшения интенсивности выделения основными продуктами являются летучие с  $m/z = 111$ , 18, 56, 55, 28, 30, 110, 38 и 57, т.е. практически такие же, как и при температуре 190 °C. Следует отметить, что при температуре 390–400 °C интенсивность летучих продуктов с  $m/z = 17$  и 18 значительно снижается, а фрагмент  $\text{NH}_2^-$  отсутствует.

Таблица 3. Вероятные структуры ионных фрагментов и удельная интенсивность их выделения в масс-спектрах продуктов термодеструкции ПГМГ-ГХ при различных температурах

$m/z$	Ионный фрагмент	$I \cdot 10^4$ , у.е.				
		100 °C	280 °C	290 °C	360 °C	370 °C
15	$\text{CH}_3^-$	-	0,65	0,51	0,43	0,60
16	$\text{NH}_2^-$ , $\text{CH}_4$	0,24	7,82	5,19	2,46	2,66
17	$\text{NH}_3$	7,21	12,83	8,28	3,03	3,57
18	$\text{NH}_4^+$	22,79	2,46	2,19	1,57	1,62
27	$\text{HCN}$ , $\text{C}_2\text{H}_3$	-	1,62	1,63	2,57	3,39
28	$\text{CH-NH}$ , $\text{C}_2\text{H}_4$	-	0,89	0,77	0,71	0,71
29	$\text{CH}_2\text{NH}$	-	1,11	0,72	0,95	1,07
30	$\text{CH}_3\text{NH}^+$ , $\text{CH}_2\text{NH}_2$	-	8,14	6,54	3,23	2,98
36	$\text{HCl}$	-	6,08	7,02	0,71	0,47
38	$\text{C}_3\text{H}_2^-$	-	1,93	2,17	0,30	0,28
41	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{NH}$	-	3,80	2,57	2,06	2,08
42	$\text{CH}_2=\text{CH-NH}^+$ $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ $\text{C}_3\text{H}_6$	-	1,83	1,74	2,45	2,69
43	$(\text{CH}_2)_2\text{-NH}$	-	2,67	1,79	1,22	1,49
44	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$	-	1,66	0,92	0,35	0,38
56	$\text{CH}_2=\text{CH-NHCH}_2^-$	-	3,21	1,98	0,88	0,85
57	$\text{CH}_2=\text{CH-NHCH}_3$	-	0,55	0,38	0,41	0,40
67	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$ , $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	-	2,70	1,05	0,65	0,62
70	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	-	2,21	1,01	0,41	0,35

Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что в конце масс-спектров ПАГ-ГХ, снятых при различных температурах (кроме 100 °C), регистрируется один и тот же набор летучих продуктов с  $m/z = 99$ , 100, 110, 111 и 112. Причем ионные фрагменты с  $m/z = 110$  и 111 входят в число 10 наиболее интенсивных летучих компонентов.

Наиболее интенсивные пики в масс-спектре ПГМГ-ГХ (табл. 3) на второй стадии разложения ( $T=280$  °C), как и для ПАГ-ГХ, соответствуют  $\text{NH}_3$  и иону с  $m/z = 30$ . Интенсивными являются летучие компоненты (по мере убывания) с  $m/z = 16$ , 36, 41, 56, 67, 18, 43 и 70. Т.е. при температуре 280 °C при распаде ПГМГ-ГХ в значительном количестве выделяется  $\text{HCl}$  ( $m/z = 36$ ). При этой температуре с небольшой интенсивностью фиксируются летучие продукты с  $m/z = 95$ , 96, 97 и 98, которые могут быть отнесены к гуанидин-гидрохлоридным фрагментам, а также компонент с  $m/z = 154$ , идентифицируемый как  $\text{CCl}_4$ . Аналогичный по интенсивности ряд газообразных продуктов разложения регистрируется и при  $T_2=290$  °C. Таким образом, можно предположить, что на второй стадии термодеструкции ПГМГ-ГХ слабым звеном является гуанидин-гидрохлоридная часть. На 3-й стадии разложения ( $T=360$  и 370 °C) в отличие от ПАГ-ГХ интенсивность выделения  $\text{HCl}$  снижается в 15 раз (с  $7,02 \cdot 10^4$  до  $0,47 \cdot 10^4$  у.е.). На этой стадии термическое разложение ПГМГ-ГХ происходит с понижением удельной интенсивности образования летучих по сравнению со 2-й стадией, но одновременно значительно

расширяется набор фрагментов, фиксируется большое количество высокомолекулярных осколков. Следует отметить, что при  $T_3=370$  °C при распаде ПГМГ-ГХ образуется в 3 раза больше летучих продуктов, чем при разложении ПАГ-ГХ при температуре 400 °C.

**Выводы.** Анализ результатов ПМС показывает, что образование летучих продуктов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$ , которое начинается при  $T_1=100$  °C, связано, с одной стороны, с процессом поликонденсации, а с другой, с отрывом от полимерных молекул концевых аминогрупп и водорода, а также взаимодействия между ними. При дальнейшем повышении температуры характер выделения летучих продуктов из исследуемых соединений отличается и связан с их термическим разложением.

Установлено, что основное выделение летучих продуктов при термическом разложении ПАГ-ГХ наблюдается в интервале температур 175–225 °C с максимумом при  $T_2=190$  °C. На этой стадии происходит, очевидно, распад основной макромолекулярной цепи без выделения  $\text{HCl}$ . При температуре 225–325 °C общий ионный ток выделения летучих продуктов ПАГ-ГХ практически не изменяется. Начиная с температуры 325 до 400 °C, ионный ток возрастает, в масс-спектре регистрируются летучие продукты, относящиеся к гуанидин-гидрохлоридной части данного соединения, в том числе  $\text{HCl}$  ( $m/z = 36$ ).

Показано, что основное терморазложение ПГМГ-ГХ начинается при температуре на 90 °C выше, чем ПАГ-ГХ, что свидетельствует о большей его термо-

стабильности по сравнению с ПАГ-ГХ. В области температур 250–300 °С, кроме ионных фрагментов, связанных с распадом молекулярной цепи, регистрируются также летучие с  $m/z = 36$  и 154, которые можно идентифицировать как HCl и CCl<sub>4</sub>, а также с небольшой интенсивностью фиксируются летучие продукты

с  $m/z = 95, 96, 97$  и 98, относящиеся к гуанидин-гидрохлоридным фрагментам. На 3-ей стадии наблюдается понижение удельной интенсивности образования летучих продуктов (в том числе и HCl). Одновременно расширяется спектр летучих продуктов с высокими значениями величины  $m/z$ .

### Литература

1. Яшунский В.Г., Самойлова О.И. // Успехи химии. – 1976. – Вып. 9. – С. 1537–1567.
2. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия. – 1988. – 544 с.
3. Малофеева Г.И., Петрухин О.М. // Журн. аналит. химии. – 1992. – 47, № 3. – С. 456.
4. Кондрашов С.А. // Гигиена и санитария. – 1992. – № 3. – С. 11.
5. М.Д. Машковский. Лекарственные средства. – М.:Новая волна, 2000. – Т.2. – 607 с.
6. П.А. Гембицкий, И.И. Воинцева. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. – Запорожье: Полиграф, 1998. – 42 с.
7. Янова К.В., Кутянина В.С., Соловьев В.М. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2000. – № 4. – С. 72–74.
8. Янова К.В. Синтез та вивчення властивостей поліаміногуанідинів /Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Дніпропетровськ. – 2003. – 19 с.
9. Леванюк А.К., Кутянина В.С., Терещук М.Н., Ляшенко А.Н. / Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 2. – С. 95–101.
10. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.:Химия,1980. – 280 с.
11. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия. – 1986. – 312 с.

Поступила в редакцию 2 июня 2008 г.

### Термічна деструкція полігуанідин-гідрохлоридів

*V.V. Boyko<sup>1</sup>, T.V. Dmitrieva<sup>1</sup>, V.I. Bortnitskii<sup>1</sup>, V.A. Golovenko<sup>2</sup>, K.V. Yanova<sup>2</sup>, V.S. Kutyanina<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>ДВУЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
8, пр. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49005, Україна

*Методом піролітичної мас-спектрометрії вивчена термічна деструкція поліаміногуанідин-гідрохлориду (ПАГ-ГХ) і полігексаметиленгуанідин-гідрохлориду (ПГМГ-ГХ). Установлені характер розкладу ПАГ-ГХ і ПГМГ-ГХ при програмованому підвищенні температури до 400 °С, склад і питома інтенсивність виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних полігуанідин-гідрохлоридів.*

### Thermal destruction of polyguanidine-hydrochlorides

*V.V. Boyko<sup>1</sup>, T.V. Dmitrieva<sup>1</sup>, V.I. Bortnitskii<sup>1</sup>, V.A. Golovenko<sup>2</sup>, K.V. Yanova<sup>2</sup>, V.S. Kutyanina<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

<sup>2</sup>Ukrainian State Chemical Technology University  
8, Gagarin ave., Dnipropetrovs'k, 49005, Ukraine

*Thermal mass-spectrometry has been employed to investigate a processes of thermal destruction of polyaminoguanidine-hydrochloride (PAG-GCl) and polyhexamethyleneguanidine-hydrochloride (PHMG-GCl). The character of PAG-GCl and PHMG-GCl decomposition, structure and specific intensity liberation of the volatile matter have been determined.*