

С.М. Варваренко, Н.В. Пузько, Н.Г. Носова, Р.С. Тарас, І.Т. Тарнавчик  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра органічної хімії

## ТЕРМОЛІЗ ПЕРОКСИДНИХ ГРУП ЗІ СКЛАДУ КОПОЛІМЕРІВ У КОНДЕНСОВАНІЙ ФАЗІ

© Варваренко С.М., Пузько Н.В., Носова Н.Г., Тарас Р.С., Тарнавчик І.Т., 2010

**Вивчено термоліз пероксидних груп зі складу кополімерів в конденсованій фазі. Доведено, що під час термолізу в конденсованій фазі зберігаються основні закономірності термолізу в розчині, притаманні певному типу пероксидної групи. Визначені активаційні параметри термолізу.**

**The peroxide groups thermolysis in the composition of copolymers in condensed phase was studied. It was proved, that main mechanisms of some types of peroxide groups thermolysis in solution maintain at the thermolysis in condensed phase. Activating thermolysis parameters were determined.**

**Постановка проблеми.** Передумовою отримання модифікованих полімерних поверхонь з наперед заданими спеціальними властивостями (бактерицидними, біосумісними тощо) за методами радикального прищеплення є активація полімерної поверхні за допомогою пероксидовмісних кополімерів. Оскільки формування поліпероксидного шару, прищепленого до полімерної поверхні, відбувається саме з конденсованої фази, то оцінка швидкості термолізу пероксидних груп зі складу кополімерів у конденсованій фазі дозволяє прогнозувати час, необхідний для проведення активації полімерної поверхні та оцінювати кількість пероксидних груп, які залишаються на поверхні після проведення прищеплення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Аналіз літературних даних показує, що термоліз пероксидних груп є достатньо глибоко дослідженим [1, 2, 3]. Автори не обмежувались визначенням кінетичних параметрів реакції термолізу, а приділяли увагу й визначенню якісного та кількісного складу продуктів реакції. Остання інформація має важливе значення для розуміння хімізму та механізму процесу, а також дає можливість прогнозувати можливість застосування пероксидовмісних сполук, як ініціаторів, модифікаторів та структуруючих агентів. Основна маса досліджень з цієї проблематики присвячена вивченню термолізу пероксидних груп зі складу кополімерів в розчині. Дослідження, присвячені розкладу пероксидних груп у конденсованій фазі полімерів та кополімерів, проведені в значно меншому обсязі [4, 5].

**Мета роботи.** Дослідження закономірностей термолізу пероксидних груп з складу пероксидовмісних кополімерів в конденсованій фазі.

**Експериментальна частина.** Для проведення досліджень використовувались пероксидовмісні кополімери з різною природою пероксидної групи та з різним вмістом пероксидних залишків, а саме кополімери октилметакрилату з 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іном (ВЕП-ко-ОМА) з дитретинною пероксидною групою та кополімери октилметакрилату з N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламідом (ПА-ко-ОМА) з первинно-третинною пероксидною групою будова яких наведена на схемі 1. В ході виконання роботи використовувались кополімери ВЕП-ко-ОМА з вмістом пероксидних груп 19.9, 13.8, 6.5 % мольн. та кополімери ПА-ко-ОМА з вмістом пероксидних груп 15, 12.1, 10.5, 6.3 % мольн. Кополімери були отримані згідно з методиками описаними в публікаціях [3,6].

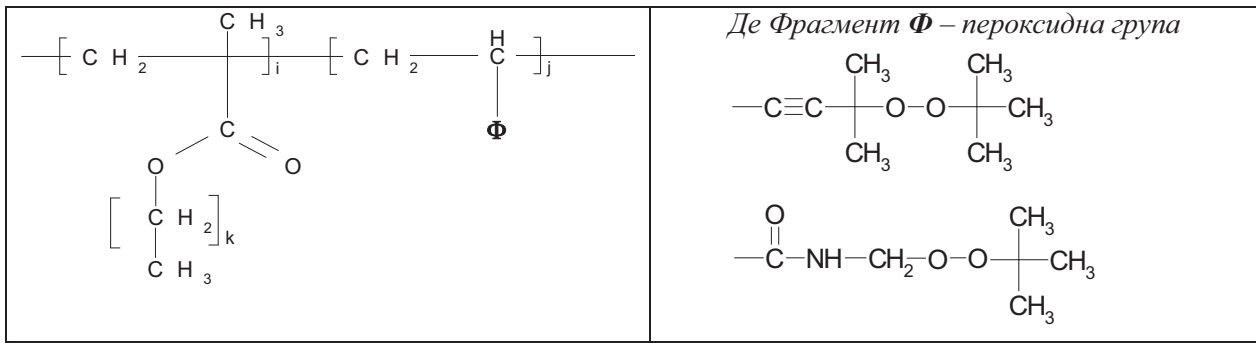


Схема 1

Формування поліпероксидного шару, прищепленого до полімерної поверхні, проводиться після контрольованого нанесення плівки поліпероксиду на полімерну поверхню з розчину, методом spin-coating. Для прищеплення, після видалення розчинника, зразки з нанесеним шаром прогріваються. Під час прогрівання відбувається термоліз пероксидних груп, та через перебіг радикальних процесів передачі ланцюга та рекомбінації відбувається утворення міжмолекулярних та міжфазних ковалентних зв'язків.

**Результати і обговорення.** Прищеплення пероксидованого шару до полімерної поверхні з конденсованої фази поліпероксиду, що нашарований на цю поверхню, за даними роботи [6] супроводжується перебігом двох взаємопов'язаних процесів – перехресного структурування макромолекул поліпероксиду та їх прищеплення до полімерної поверхні. Перебіг цих процесів ініціюється і визначається термолізом пероксидних груп. І, як показано в цій роботі, ефективність прищеплення поліпероксидного шару до поверхні значною мірою визначається швидкістю структурування поліпероксидного шару. Тому, при дослідженні термолізу пероксидних груп, значну увагу приділялось визначенню основних закономірностей структурування в ході термолізу. Так на рис. 1 наведені криві зміни характеристичної в'язкості, що характеризує процес структурування, зразків ВЕП-ко-ОМА з конверсією пероксидних груп. За цими даними під час конверсії пероксидних груп 15–22 % спостерігається різке зростання характеристичної в'язкості та при досягненні конверсії 27–30 % визначення характеристичної в'язкості стає неможливим через втрату полімером розчинності.

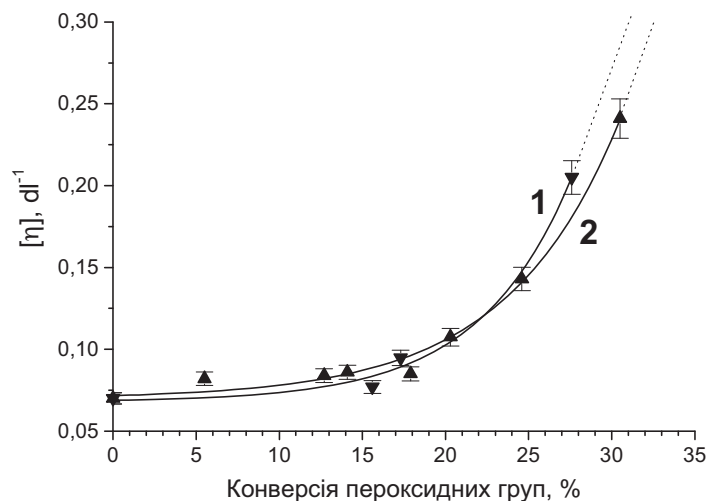


Рис. 1. Зміна характеристичної в'язкості зразків ВЕП-ко-ОМА (вміст ВЕП-ланок у вихідному зразку 19,9 мол. %) в результаті структурування від конверсії пероксидних груп при термолізі в конденсованій фазі та температурі: 1 – 110 °C та 2 – 150 °C

Разом з тим, під час конверсії 27–30 % для цього кополімеру ще не відбувається повне структурування з утворенням тривимірної структури, оскільки він зберігає розчинність в гарячому гептані і може екстрагуватися цим розчинником в апараті Сокслета. Цікавим і важливим фактом є практично повний збіг кривих, що отримані для двох різних температур, які істотно відрізняються. З цього збігу можна зробити висновок, що ефективність утворення міжмолекулярних зв'язків не змінюється в цьому інтервалі температур, а швидкість структурування визначається лише конверсією пероксидних груп. Якщо, за критерій ступеня структурування прийняти частку гель-фракції під час екстракції зразка гептаном в апараті Сокслета, то конверсія пероксидних груп, при якому досягається вміст гель-фракції 97–100 %, можна вважати конверсією пероксидних груп повного структурування поліпероксиду.

Таблиця 1

**Значення конверсії пероксидних груп, при якій гель-фракція гептанової екстракції стає близькою до 100 % для різних пероксидвмісних кополімерів.**

Модифікатор	Вміст пероксидних груп, % мольн.	Конверсія структурування*, %	Температура, °C			
			80	100	110	120
			Час досягнення конверсії структурув., год			
ВЕР-ко-ОМА	19,9	44÷46	--	300	47	29
	13,8	39÷42	--	265	82	25
	6,5	64÷68	--	--	150	57
ПА-ко-ОМА	12,1	12÷14	--	68	12	3,5
	6,3	20÷23	--	120	25	6,5

\* Конверсія пероксидних груп, при якій гель-фракція при екстракції гептаном в апараті Сокслета становить 97–100 %.

Відповідні значення конверсії були експериментально отримані та наведені в табл. 1. Їх аналіз підтверджує, що процес структурування в широкому температурному діапазоні визначається в середньому кількістю пероксидних груп, які розпалися на одну макромолекулу поліпероксиду. І ця закономірність притаманна для всіх пероксидовмісних кополімерів, які досліджувались. Крім того, наведені дані демонструють, що після досягнення повного структурування поліпероксиду в ньому зберігається від 30 до 80 % пероксидних груп.

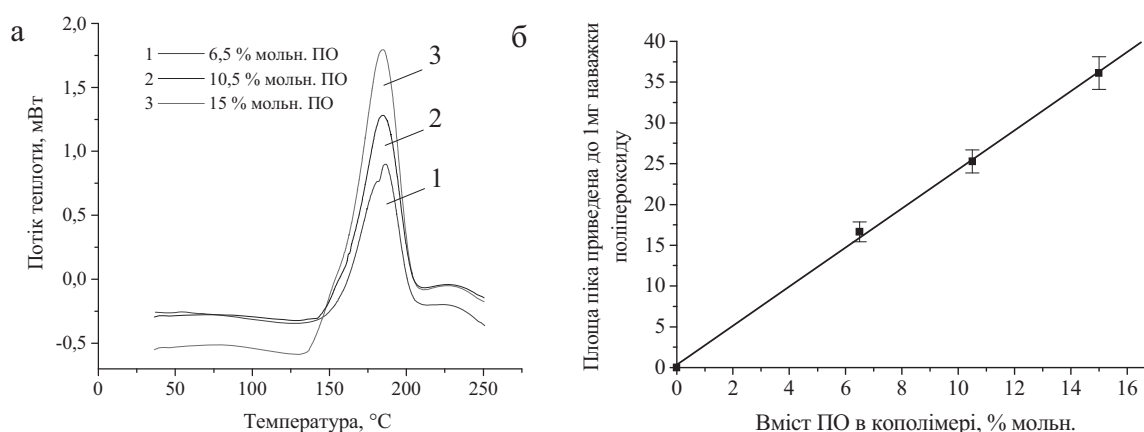


Рис. 2. Результати диференційно-скануючої калориметрії зразків ПА-ко-ОМА; а – криві ДСК для зразків кополімерів з різним вмістом пероксидних груп ПА, мольн. %, крива 1 – 6.5, 2 та 3 – 10.5 та 15 мольн. %, відповідно; б – залежність виділеної теплоти від вмісту пероксидних груп в кополімері (приведено до одної маси (1 мг))

На рис. 2, а наведені криві диференційно-скануючої калориметрії трьох зразків кополімерів ПА-ко-ОМА з різним вмістом пероксидних груп. З наведених кривих можна побачити, що в області температур 140–190 °С спостерігається виділення теплоти з максимумом при 170 °С. Цей тепловий ефект пов'язаний з розкладом пероксидних груп у складі кополімеру, що підтверджується прямо пропорційним характером залежності (рис. 2, б). Задовільна екстраполяція цієї залежності в початок координат є підтвердженням того, що теплота, яка виділяється в цьому температурному діапазоні, визначається лише термолізом пероксидних груп. Кількісна оцінка теплового ефекту термолізу, отримана з наведених даних, становить 282 кДж/моль.

На рис. 3 наведено дериватограми зразків ВЕП-ко-ОМА та ПА-ко-ОМА. З наведених даних можна побачити, що термоліз пероксидних груп проходить з втратою – 10.4% від маси зразка для ВЕП-ко-ОМА та 5.9 % ПА-ко-ОМА. За розрахунками це добре корелюється з втратою низькомолекулярних продуктів під час термолізу. Максимум кривої тепловиділення та втратами маси для ПА-ко-ОМА лежить в області 155–160 °С, і спостерігається при меншій температурі, ніж максимум швидкості тепловиділення для ВЕП-ко-ОМА (170–175 °С). Цілком закономірно, що пероксидні групи ПО первинно-третинної природи є термічно менш стабільні за дитретинну групу ВЕП.

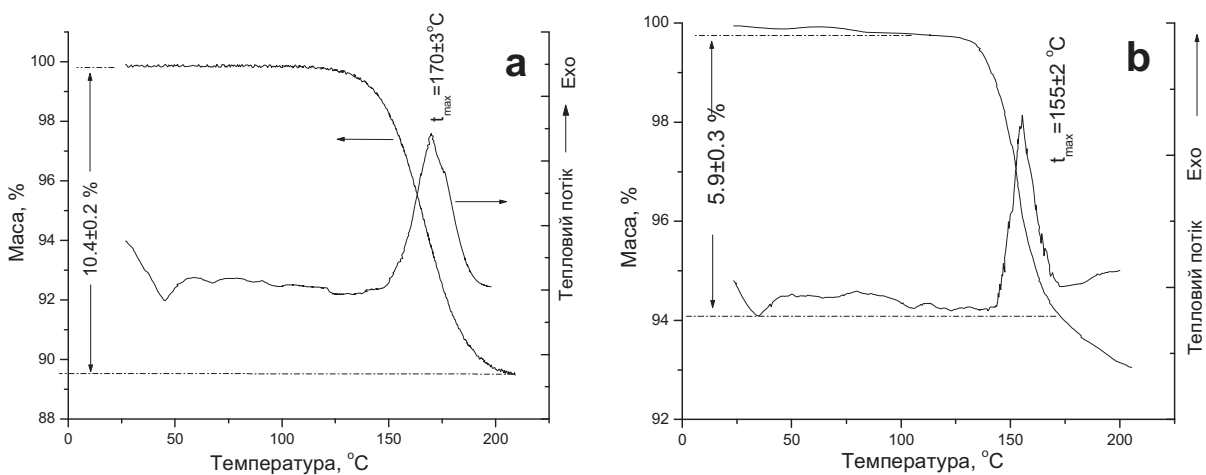


Рис. 3. Термогравіметричні криві зразків кополімерів:  
а – ВЕП-ко-ОМА (вміст ВЕП-груп –19,9 %) та б – ПА-ко-ОМА (вміст ПО-груп -6,3 мольн. %)

Використовуючи методику [7, 8], можемо оцінити порядок реакції, передекспоненційний множник та енергію активації безпосередньо з даних дериватограми. Отримані за цією методикою оцінки параметрів наведені в табл. 2.

Таблиця 2

**Активаци́йні параметри термолізу  
пероксидних груп зі складу поліпероксидів в конденсованій фазі**

Поліпероксид	Порядок реакції термолізу	$A_0$ , $s^{-1}$	$E$ , кДж/моль
ВЕП-ко-ОМА	1.25	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{13}$	$140 \pm 5$
ПА-ко-ОМА	1.0	$(2.3 \pm 0.15) \cdot 10^{20}$	$190 \pm 5$

Активаци́йні параметри реакції термолізу та порядок реакції, що наведені в табл. 2, добре узгоджуються з відповідними параметрами, отриманими під час термолізу в розчині. Зокрема в роботі [3] описано, що термоліз ВЕП-ко-ОМА в ряді розчинників відбувається по змішаному механізму – первинний гомоліз пероксидної групи, що описується рівнянням реакції першого порядку та індукований розпад, що описується рівнянням реакції другого порядку. Співвідношення цих маршрутів реакції залежить від середовища. Усереднений порядок реакції термолізу змінюється

ся від 1,1 в середовищах де частка індукованого розпаду незначна до 1,5 в середовищах, де спостерігається істотний внесок індукованого розпаду. Отже, визначений порядок 1,25 для термолізу пероксидних груп зі складу ВЕП-ко-ОМА відповідає цій схемі і відхилення порядку від 1 слід розцінювати як факт, що підтверджує перебіг індукованого розпаду під час термолізу в конденсованій фазі. У протиположному в роботі [6] показано, що термоліз пероксидної групи зі складу ПА-ко-ОМА описується рівнянням першого порядку і індукований розпад для цього типу пероксидної групи не притаманний. Відповідно, під час термолізу в конденсованій фазі цього типу пероксиду порядок також дорівнює одиниці. Добре узгоджуються і значення активаційних параметрів термолізу отриманих в конденсованій фазі та розчинах.

**Висновки.** Під час термолізу пероксидних груп зі складу кополімерів в конденсованій фазі зберігаються основні закономірності термолізу в розчині, притаманні цьому типу пероксидної групи. Узгодження параметрів термолізу в розчині з активаційними параметри, що отримані під час термолізу в конденсованій фазі термогравіметричним методом, дозволяє використовувати останні для оцінки конверсії пероксидних груп в процесах пероксидації полімерної поверхні та розрахунку кількості пероксидних груп, що закріплені на полімерній поверхні.

1. Васильев В.П. Гомолитический распад алкеналкениного пероксидного мономера и его сополимеров: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04. – Львов, 1989. – 146 с. 2. Воронов С.А. Синтез, свойства и применение гетерофункциональных полипероксидов: Дис. ...д-ра хим. наук: 02.00.06. – Львов, 1981. – 348 с. 3. Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Ройтер Ю.В. Про вплив конформації молекул поліпероксиду на термоліз пероксидних груп // Доповіді НАН України. – 2002. – № 6. – С. 147–150. 4. Чуйко Л.С., Рублёв Б.Л., Юрженко Т.И. и др. Изучение механизма самоструктурирования пероксидатных сополимеров // Высокомолекулярное соединение. – 1973. – Т. 15(А). – № 8. – С. 1737–1746. 5. Васильев В.П., Пучин В.А., Токарев В.С. и др. Исследование кинетики термического распада олигомерного пероксида // Изв. вузов: Химия и хим. технол. – 1983. – Т. 26. – № 10. – С. 1246–1248. 6. Самарик В.Я. Модифікація полімерних поверхонь з використанням поліпероксидів: Дис. ...д-ра хим. наук: 02.00.06. – Львов, 2009. – 313 с. 7. Липскис А.Л., Квинкис А.В., Липскене А.М., Мачюлинс А.Н. Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 1976. – Т. (А)XVIII, № 2. – С. 426–431. 8. Уендлант У. Термические методы анализа. – 6-е изд. – М.: Мир, 1978. – 338 с.