

лакокрасочных покрытий / М.: Химия, 1982. – 240с. 6. Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M., Zaichenko I. Mitina A., Kovbuz N., Artym M., Voronov I, Low-temperature S. surface-active complex-radical oligo (di-tert.alkyl)peroxide initiators and curing agents // Macromol. Symp. – 2001. – № 164. – P. 47 – 71.

УДК 541.64; 541.182

**М.В. Мягкоступов, Ю.В. Панченко, С.А. Воронов**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## **СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІГІДРОПЕРОКСИПЕРОКСИДІВ**

© Мягкоступов М.В., Панченко Ю.В., Воронов С.А., 2002

**Синтезовано нові полігідропероксиперокси. Розроблено методику визначення пероксидних груп у кополімерах такого типу.**

**The new polyhydroperoxyperoxides have been synthesized. The method of determination of peroxide groups content in the copolymers of such type has been elaborated.**

Як відомо, реакційноздатні пероксидовмісні кополімери успішно застосовуються як макроініціатори процесів радикальної полімеризації як модифікатори поверхні різної природи, а також зшиваючих агентів [1]. Раніше були отримані пероксидо- та гідропероксидовмісні кополімери акрилової кислоти [1 – 3], малеїнового ангідриду та інших мономерів [4], які використовувались для модифікації поверхні синтетичних волокон, латексних частинок, мінеральних наповнювачів [3 – 5]. Створення кополімерів, які містять у своїй структурі як гідропероксидні, так і пероксидні ланки, є перспективним напрямком отримання реакційноздатних полімерів. Такі полігідропероксиперокси можна послідовно використовувати для модифікації полімерів у широкому діапазоні температур, що зумовлено різною реакційною здатністю гідропероксидних та пероксидних груп, відповідно.

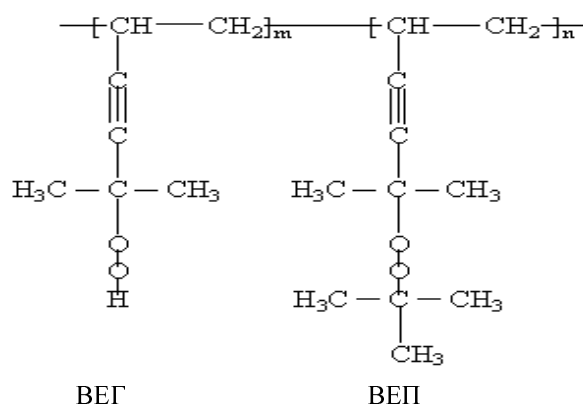
В роботі [6] була показана можливість отримання гідропероксипероксидних кополімерів стиролу, бутадієну та стиролу емульсійною полімеризацією, причому сумарний вміст пероксидного та гідропероксидного мономерів у вихідній суміші не перевищував 7 % мол.

Метою даної роботи було отримання полігідропероксипероксидів (ПГП) та розробка методу визначення вмісту пероксидних груп у таких гетерополіпероксидах.

Для цього були синтезовані статистичні кополімери гідропероксидного мономера 5-гідроперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕГ) та пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП). Кополімери синтезували радикальною кополімеризацією ВЕГ з ВЕП у розчині ацетону з використанням як ініціатор азобіобутіро-нітрилу (АІБН) при сумарній концентрації мономерів [ВЕП + ВЕГ] = 4 кмоль/м<sup>3</sup> та концентрації ініціатора [АІБН] = 0,02 кмоль/м<sup>3</sup>. Кополімеризацію проводили при 333 К. Конверсію мономерів визначали гравіметрично. Отримані кополімери осаджували з

розчинів гексаном, потім двічі переосаджували з ацетону в гексан та сушили під вакуумом до постійної маси.

Структуру синтезованих кополімерів можна подати загальною формулою :



Для визначення складу отриманих кополімерів використовували такі методи : 1) вміст ланок ВЕП визначали газохроматографічним методом [7]; 2) вміст ланок ВЕГ – йодометричним титруванням [8].

Згідно з [7] вміст пероксидних ланок ВЕП у полімерах визначається газовою хроматографією за сумарним вмістом продуктів його термолізу (ацетон + *трет*-бутиловий спирт) при температурі 180 – 200 °С у присутності іонолу. Але безпосередньо визначити вміст ланок ВЕП в отриманих кополімерах ВЕП – ВЕГ неможливо, оскільки, як показали проведені нами дослідження, в цих самих умовах при розкладі як мономера ВЕГ, так і його гомополімеру так само утворюється ацетон (рис. 1; 2, б).

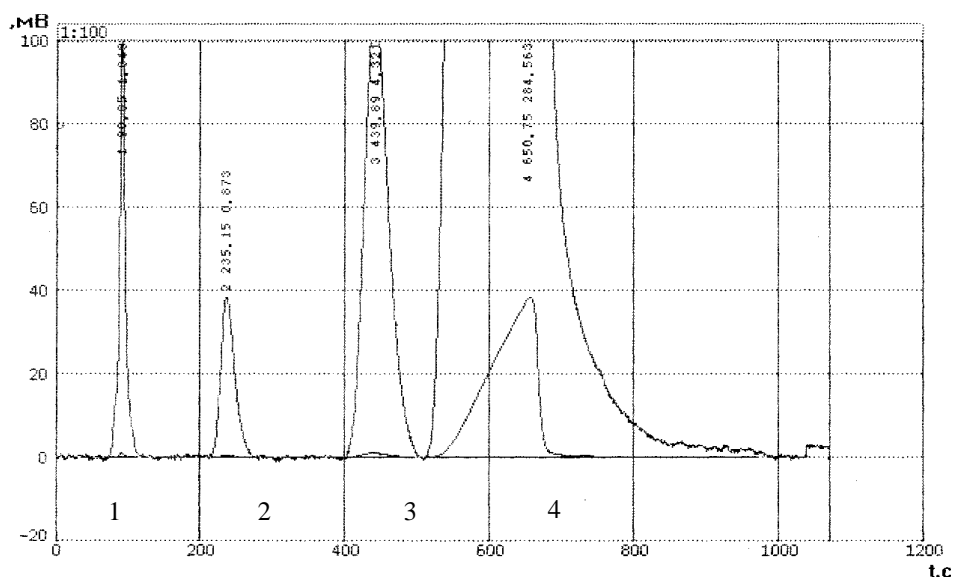


Рис. 1. Типова хроматограма продуктів термолізу ВЕГ (знято на газовому хроматографі "Селміхром-1"): пік 1 – домішки, що не сорбуються; пік 2 – ацетон; пік 3 – хлороформ (стандарт); пік 4 – толуол (розчинник)

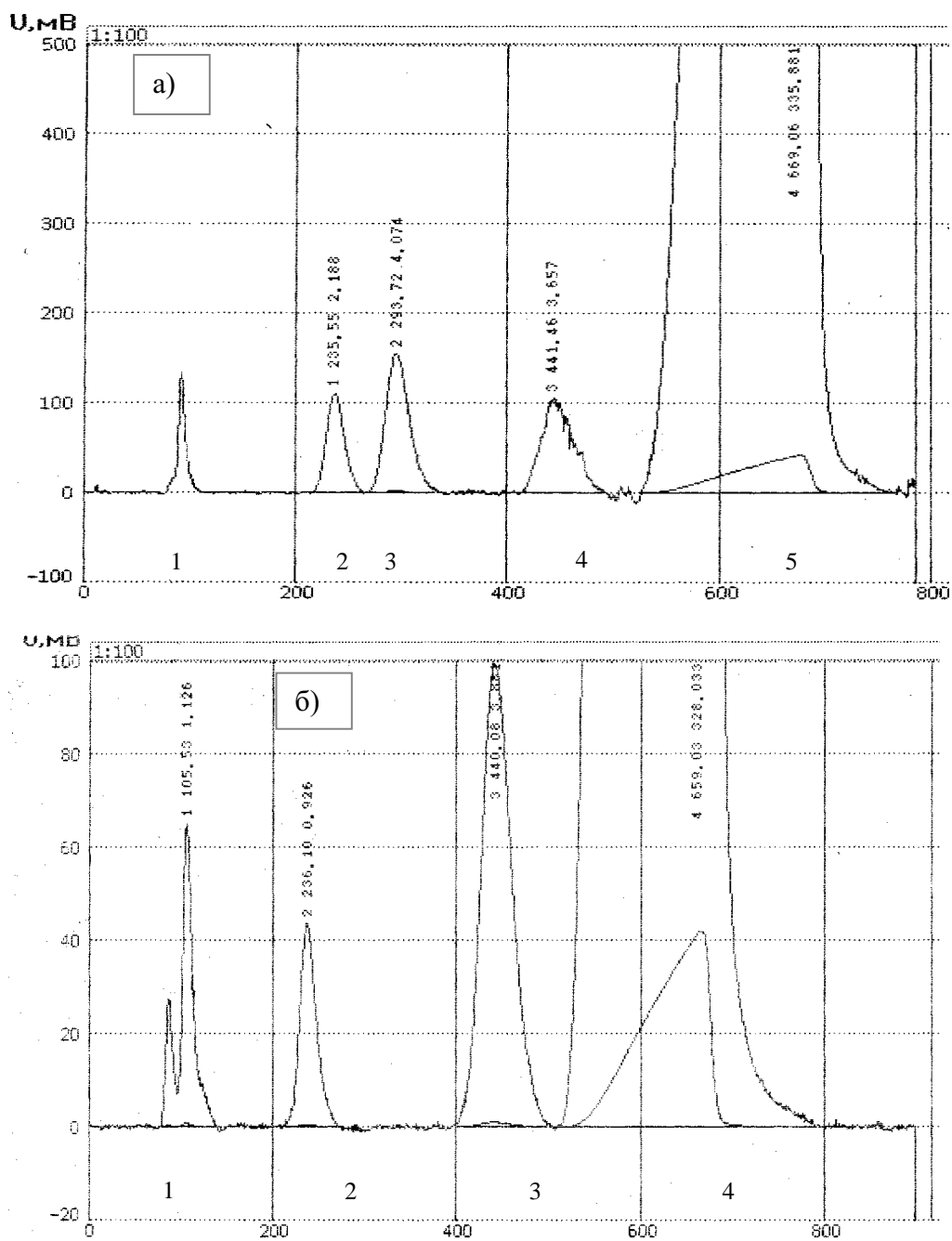


Рис. 2. Типові хроматограми продуктів термічного розкладу:

- (а) гомополімеру ВЕР: пік 1 – домішки, що не сорбуються; пік 2 – ацетон; пік 3 – трет-бутиловий спирт; пік 4 – хлороформ (стандарт); пік 5 – толуол (розчинник);  
 (б) гомополімеру ВЕР: пік 1 – домішки, що не сорбуються; пік 2 – ацетон; пік 3 – хлороформ (стандарт); пік 4 – толуол (розчинник)

Відомо, що утворення ацетону при термолізі ланок ВЕГ відбувається за такою схемою [7]:

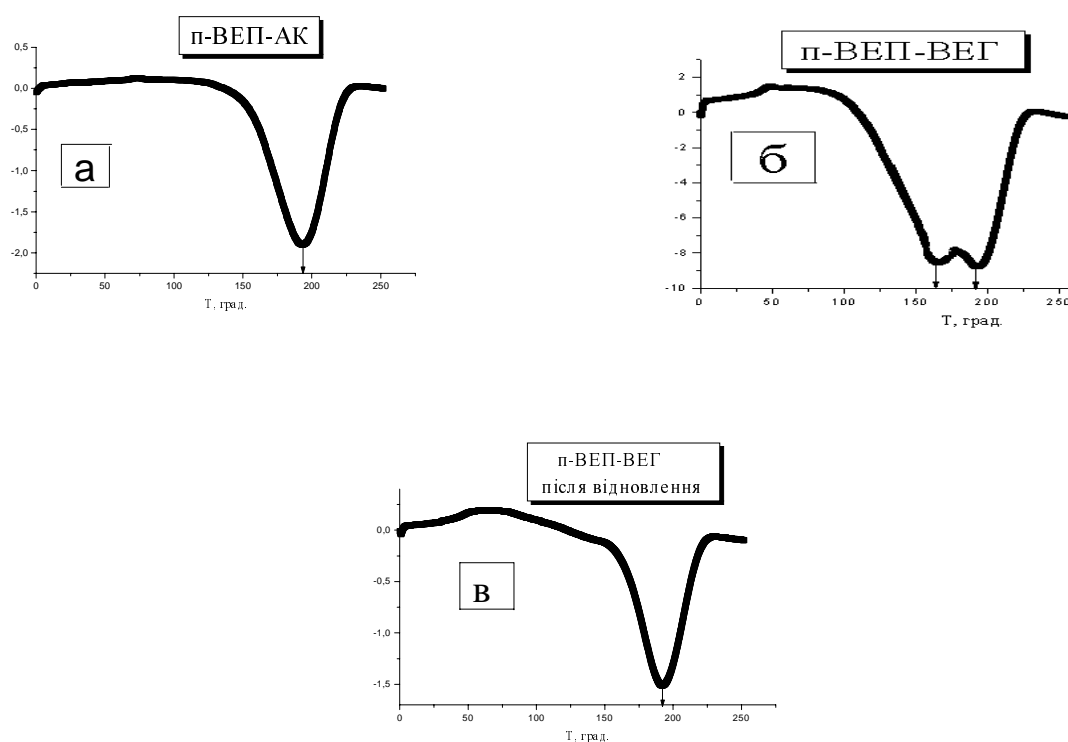
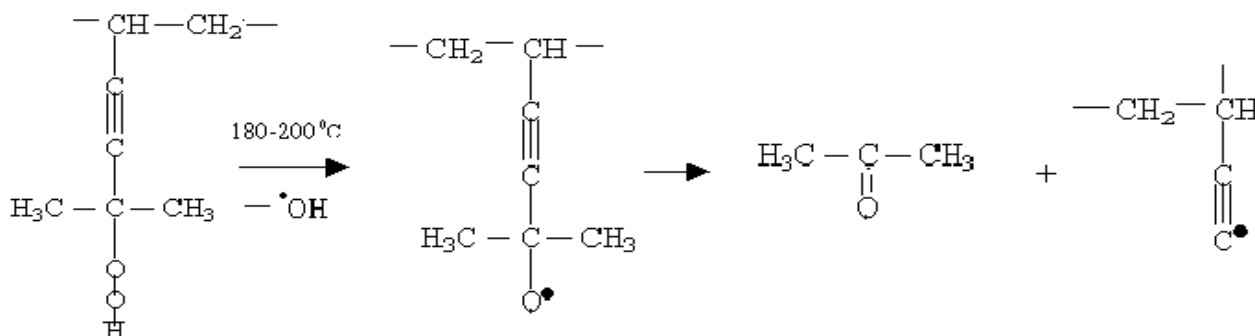


Рис. 3. Типові криві ДСК: а) модельний кополімер *n*-ВЕП-АК.; б) кополімер *n*-ВЕП-ВЕГ; в) кополімер *n*-ВЕП-ВЕГ з відновленими гідропероксидними та збереженими пероксидними групами

Тому для коректного визначення ланок ВЕП необхідно виключити вплив гідропероксидних груп ланок ВЕГ, зберігаючи при цьому цілісність пероксидних груп ВЕП у кополімері. Як виявилось, зручними для цього є умови йодометричного визначення вмісту ланок ВЕГ у кополімерах. Спочатку було необхідно відновити гідропероксидні ланки ВЕГ у кополімері *n*-ВЕП-ВЕГ за допомогою KI, перетворивши їх у третинний спирт. Як показали проведені дослідження, пероксидні групи ВЕП при цьому повністю стабільні. Після цього кополімер, який вже не містить гідропероксидні групи, аналізували на вміст ланок ВЕП за методикою [7]. Повне відновлення гідропероксидних груп ланок ВЕГ підтверджували методами диференційної скануючої калориметрії (ДСК) (на приладі Mettler Toledo Star

System, USA). З кривих ДСК (рис. 3, б) видно, що максимум розкладу гідропероксидних груп ВЕГ припадає на 165 °С, а пероксидних груп ВЕП – на 190 °С. Пік розкладу пероксидних груп ланок ВЕП ідентифікували при порівнянні кривих ДСК зразків *n*-ВЕП-АК (*n*-ВЕП-акрилова кислота) та *n*-ВЕП-ВЕГ (рис. 3а-б). Відсутність екзотермічного піку ВЕГ у зразку *n*-ВЕП-ВЕГ після відновлення (рис. 3, в) підтверджує повний розклад гідропероксидних груп.

В таблиці наведені результати аналізу деяких ППГ, синтезованих в розчині ацетону при температурі 333 К протягом 1 години.

### Характеристика полігідропероксипероксидів

Склад вихідної мономерної суміші, % мол.		Конверсія, %	Склад кополімеру, % мас.		
ВЕП	ВЕГ		ВЕП	ВЕГ	Непероксидні продукти розкладу ланок ВЕГ
20	80	24	15	73	12
37	63	16	21	78	1
50	50	15	24	70	6

Як видно з таблиці, сумарний вміст ланок ВЕГ та ВЕП в одержаних кополімерах менше ніж 100 %, що, ймовірно, викликано розкладом гідропероксидних груп ланок ВЕГ в умовах синтезу [9]. Отже, решту становлять непероксидні продукти розкладу ланок ВЕГ.

Отже, можна зробити висновок, що нами вперше були синтезовані полігідропероксиперокси, а розроблена методика дозволяє проводити аналіз вмісту ланок ВЕП в кополімерах, які одночасно містять і гідропероксидні ланки ВЕГ.

1. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Heterofunctional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds* // Lviv: State University "Lvivska Polytechnica". – 1994. – Р. 86. 2. Воронов С.А., Пучин В.А., Токарев В.С., Курганский В.С. Синтез и некоторые свойства водорастворимых полимерных пероксидов // ВМС. – 1980. – А. – Т. 22. – № 4. – с. 881 – 883. 3. Мусянович А.В., Мягкоступов М.В., Воронов С.А., Будішевська О.Г. Полімерні емульгатори-ініціатори з гідропероксидними групами // Доповіді НАН України. Математика. Природознавство. Техн. науки. – 2001. – № 4. – С. 141 – 144. 4. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А. и др. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // ВМС. 1983. – А. – Т. 25. – № 5. – С. 997 – 1004. 5. Токарев В., Воронов С., Дацюк В., Троценко С. Модифікація синтетичних латексів гетерофункциональними поліпероксидами // Тези українсько-французького симпозиуму "Конденсовані системи", Львів, 1993. – С. 107. 6. Воронов С.А., Токарев В.С., Мамчур Л.П., Ластухін Ю.А. Синтез багаторазово модифікованих співполімерів // Вест. Львовского политехнического института. – 1975. – № 96. – С. 18 – 22. 7. Васильев В.П.

*Гомолитический распад алкеналкенильного пероксидного мономера и его сополимеров: Дисс. канд. хим. наук, Львов. – 1990. – 157 с. 8. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М: Химия, 1978. – 308 с. 9. Панченко Ю.В. Синтез и свойства пероксидных мономеров и функциональных алкильных пероксидов: Дисс. канд. хим. наук. – Львов, 1988. – 141 с.*

УДК 541.183

**Н.Г. Носова, В.Я. Самарик, С.М. Варваренко,  
Ю.В. Ройтер, І.Т. Тарнавчик, С.А. Воронов**  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра органічної хімії

## **ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОПОЛІМЕРІВ 2-ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ-2-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-3-ІНУ З ВИЩИМИ (МЕТ)АКРИЛАТАМИ**

© Носова Н.Г., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтер Ю.В.,  
Тарнавчик І.Т., Воронов С.А., 2002

**Представлено дослідження впливу умов синтезу на основні характеристики пероксидовмісних кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими (мет)акрилатами. Встановлено, що їх радикальною кополімеризацією можна отримувати пероксидовмісні кополімери з однорідним функціональним складом, заданим вмістом пероксидних груп та молекулярною масою.**

**Synthesis condition effect on general characteristics of peroxide-containing copolymers of 2-tret-butylperoxy-2-methyl-5-hexene-3-yne with high (meth)acrylates have been presented. It is found out that one can obtain peroxide-containing copolymers with uniform functional composition, certain content of peroxide groups and molecular weight via radical copolymerization of these comonomers.**

Пероксидвмісні кополімери, що утворюються за рахунок кополімеризації пероксидвмісних мономерів з іншими функціональними мономерами, мають властивості макроініціаторів радикальних процесів, ініціаторів-емульгаторів емульсійної полімеризації, модифікаторів поверхні та ін. Використовують як комономери вищі естери (мет)акрилової кислоти, відкриває нові можливості їх застосування. Так, кополімери 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) з вищими естерами (мет)акрилової кислоти виявились ефективними модифікаторами полімерних поверхонь та компатибілізаторами полімерних сумішей [1]. Використання для цієї мети даних реакційноздатних кополімерів залежить від цілого ряду факторів, серед яких важливе місце займає такі характеристики, як середня молекулярна маса полімеру та функціональний розподіл. Відомо, що дані характеристики в основному визначаються природою кономерів та умовами проведення синтезу. Метою