

УДК 541.183

# Особливості термолізу пероксидних груп у складі кополімерів

*Н.Г. Носова*

Національний університет „Львівська політехніка”  
12, вул. С. Бандери, Львів, 79013, Україна

*Виявлені і описані особливості термолізу дитретинної пероксидної групи при вивченні процесу термічного розкладу пероксидної групи в складі кополімерів. На основі проведених досліджень зроблено висновок, що конформація макромолекул пероксидовмісних кополімерів у розчині впливає на співвідношення між первинним і індукованим розкладом пероксидних груп. Зменшення частки індукованого розкладу можливе за рахунок зміни конформації макромолекул у «доброму» розчиннику або при збільшенні температури проведення розкладу понад 443 К.*

**Ключові слова:** пероксид, термоліз, макроініціатор.

## Вступ.

Пероксидовмісні кополімери, що утворюються за рахунок кополімеризації пероксидовмісних мономерів з іншими функціональними мономерами, мають властивості макроініціаторів радикальних процесів [1–3], ініціаторів-емульгаторів емульсійної полімеризації [2–5], модифікаторів поверхні [6–8] та ін. Зокрема, пероксидовмісні кополімери вищих естерів акрилового та метакрилового ряду були використані для модифікації (пероксидації) поверхні поліпропілену [9] і створення компатибілізуючих систем при реакційному змішуванні поліпропілену з рядом термопластів [10, 11]. Однією з основних характеристик пероксидовмісних агентів є їх термічна стійкість, тому дослідження закономірностей синтезу і властивостей кополімерів на основі пероксидних мономерів є актуальним завданням.

## Експериментальна частина.

Основним об'єктом досліджень був кополімер октилметакрилату з 2-*трет*-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іном (ВЕП). Цей кополімер синтезували шляхом радикальної кополімеризації ВЕП з відповідним метакрилатом у розчині циклогексанону при використанні як ініціатора динітрилазобіс-ізо-масляної кислоти (ДАК). Склад полімеру визначали за витратою мономерів (зміну концентрації мономерів у реакційній суміші визначали за допомогою рідинної хроматографії) та за кількістю продуктів термолізу. Для дослідження реакції термолізу зразки полімеру розчиняли у відповідному розчиннику, запаювали в ампули та термостатували за температури 383–433 К протягом певного часу. З прогрітих зразків полімер виділяли осадженням і сушили. Кількість пероксидних груп, які залишилися після термолізу, визначали за допомогою газохроматографічного аналізу [10].

Газорідинна хроматограма отримана за допомогою хроматографа HP 5890 CasChromat з детектором HP 7694 (Hewlett Packard, Японія).

## Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 наведені кінетичні криві термолізу, отримані для зразків кополімеру ВЕП-ко-ОМА з різним вмістом пероксидних груп.

Конверсія пероксидних груп у цих дослідженнях становила понад 40 %. За такої конверсії порядок по реагенту можна розрізнити обробкою кінетичних кривих в анаморфозах першого та другого порядку (рис. 2). На рис. 2 наведено обробку кривих рис. 1.

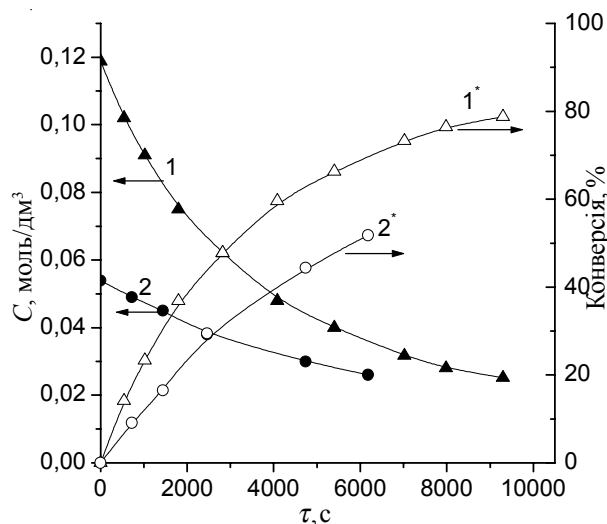


Рис. 1. Кінетичні криві термолізу (1, 2) пероксидних груп у складі кополімеру ВЕП-ко-ОМА та залежність конверсії від часу (1', 2') ( $T=423$  К, розчинник гептан). Вміст ланок ВЕП у кополімері: 19,9 (1, 1'); 12,8 % мол. (2, 2')

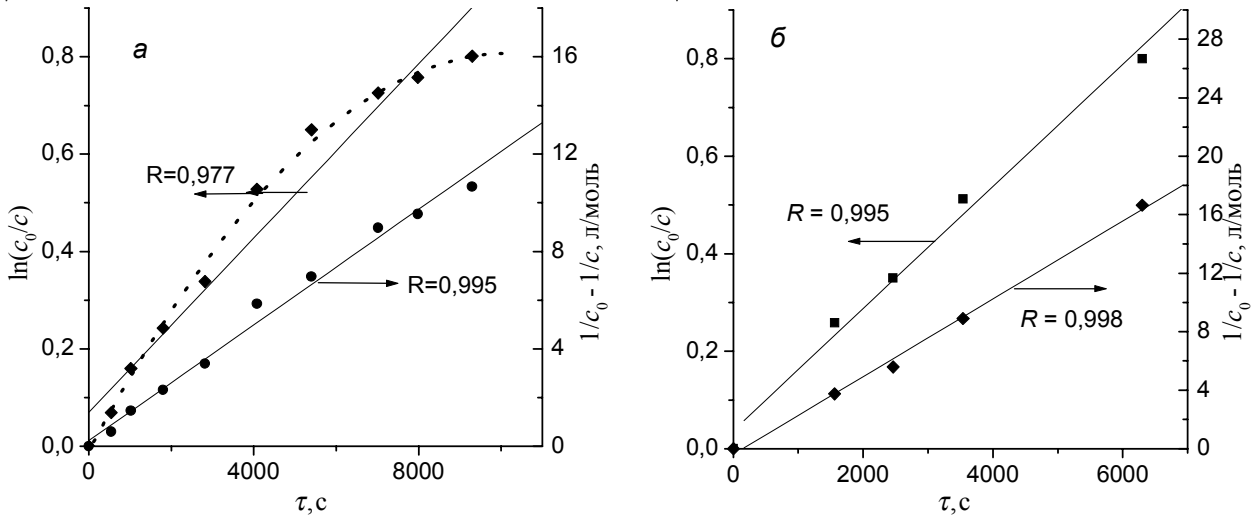


Рис. 2. Обробка в анаморфозах першого та другого порядку кінетичних кривих, наведених на рис. 1, для кополімерів ВЕП-ко-ОМА з вмістом пероксидних ланок 19,9 (а) і 12,7 % (б)

Ця процедура, як можна побачити, не дає можливості однозначно визначити порядок термолізу за пероксидною групою. Обробка в обох анаморфозах приблизно однакова, і статистичний аналіз не дає змоги однозначно віддати перевагу жодному рішенню. Така ситуація може бути пояснена паралельним перебігом термолізу, що описується закономірностями як першого, так і другого порядків.

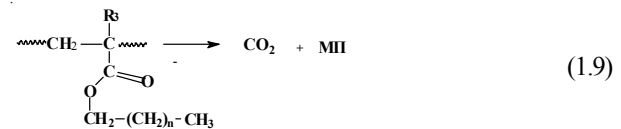
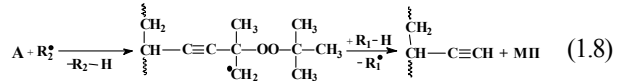
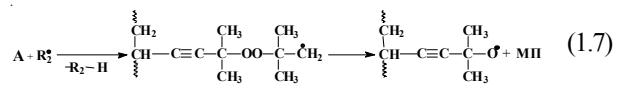
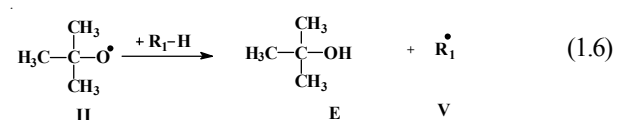
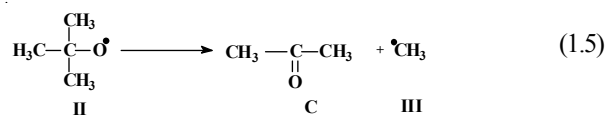
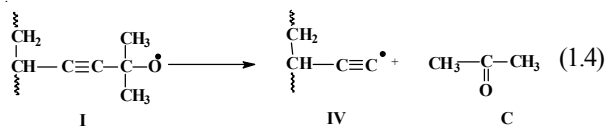
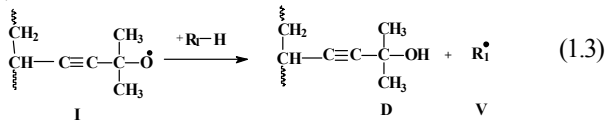
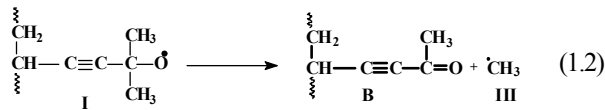
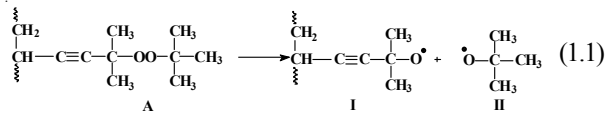
Аналіз літературних даних [2–5] показав, що для термолізу дитретинної пероксидної групи ланок ВЕП у складі кополімерів притаманний змішаний порядок, який зумовлений первинним гомолізом пероксидного зв'язку ( $k_1$ ) та індукованим розкладом ( $k_2$ ), спричинений

атакою радикалів по протонах метильних груп дитретинної пероксидної групи. Кінетичний закон, що описує термоліз у цьому випадку, можна відобразити таким рівнянням:

$$\frac{d[\text{ВЛ}]}{d\tau} = -k_1 \cdot [\text{ВЛ}] - k_2 \cdot [\text{ВЛ}]^2, \quad (1)$$

де: [ВЛ] – концентрація пероксидних груп у реакційній суміші.

Термоліз пероксидних груп, який відбувається у відповідності з кінетичним законом другого порядку, хоча і не є абсолютно новим фактом, вимагає пояснення, хоча б на рівні гіпотези, про механізм перебігу



де: МП – молекулярні продукти;  $\text{R}_1 \cdot$  – алкільні радикали;  $\text{R}_2 \cdot = \text{R}_1 \cdot$ , метильний або алкоксильний радикал;  $\text{R}_1 = \text{H} \cdot$  або метильний радикал.

Рис. 3. Схема реакцій термолізу пероксидних груп зі складу кополімеру

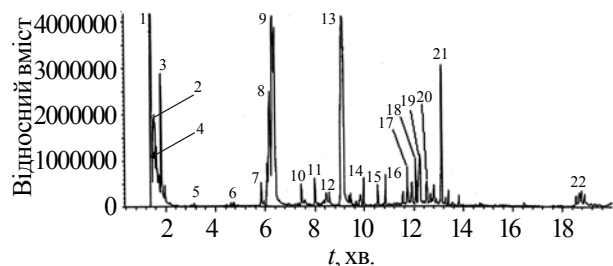


Рис. 4. Газорідинна хроматограма рідких продуктів термолізу кополімеру ВЕП-ОМА (вміст ланок ВЕП у складі кополімеру 19,9 % мол.)

реакції. Найбільш ймовірне пояснення впливає із системи описаних реакцій (1.1–1.9), наведених на рис. 3.

Для підтвердження перебігу реакцій, які супроводжують термоліз дитретинної пероксидної групи, був визначений якісний склад продуктів розкладу. Серед них можна виділити три групи: продукти, які за нормальних умов є рідинами; газоподібні продукти термолізу; продукти перетворення полімерного ланцюга. Методом газорідинної хроматографії було виявлено, що основними рідкими продуктами термолізу кополімерів ВЕП із вищими естерами метакрилового ряду є пропанон і 2-метил-2-пропанол. Наявність серед продуктів термолізу цих сполук дає змогу вважати елементарні реакції (1.1) гомолізу пероксидної групи та (1.2–1.6)  $\beta$ -розкладу утворених радикалів притаманними не тільки раніше досліджуваним кополімерам [3, 4], а й кополімерам ВЕП з вищими естерами метакрилового ряду. Разом з тим, склад рідких продуктів термолізу не вичерпується пропаном і 2-метил-2-пропанолом. Це підтверджено аналізом продуктів термолізу кополімеру ВЕП-ОМА, газорідинна хроматограма яких наведена на рис. 4.

Зокрема, ці хроматограми показують, що в суміші є щонайменше 25 продуктів. З достовірністю, яку дає метод газорідинної хроматографії (порівняння з еталонними сполуками), було ідентифіковано такі продукти: 3 – пропанон; 7 – 2-метил-2-пропанол; 8 – 2-бутанон; 11 – октан; 13 – нонанол; 14 – додекан (рис. 4). Велика кількість продуктів – ознака перебігу радикальних процесів, і можна стверджувати, що більша частина цих продуктів утворюється внаслідок атаки алкільних та алкоксильних радикалів по метильних групах *трет*-бутильного радикала пероксидної групи. Отже, більшість продуктів слід вважати результатом перебігу групи реакцій (1.1–1.8). Серед рідких продуктів термолізу також ідентифіковано і алкани. Співставляючи цей факт з тим, що одним з основних компонентів газоподібних продуктів термолізу є діоксид вуглецю (встановлено засобами газової хроматографії та осадженням карбонату кальцію при пропусканні газоподібних продуктів через розчин гідроксиду кальцію), можна стверджувати, що крім пероксидної групи при термолізі кополімеру ВЕП-ОМА, радикальній атаці піддаються  $\alpha$ -водні алкільного замісника естерної групи, що

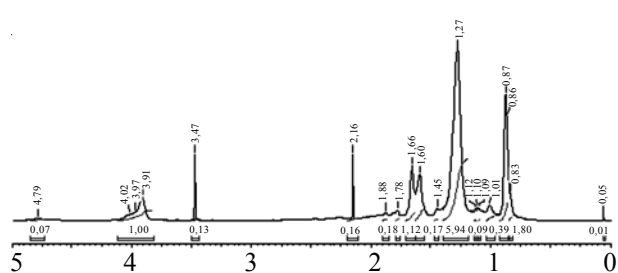


Рис. 5. ПМР-спектр зразка кополімеру ВЕП-ОМА після розкладу пероксидних груп (пероксидні групи якого було зруйновано при прогріванні в розчині гептану за  $T=453$  К протягом 1 год.)

підтверджує реакцію (1.9).

Серед газоподібних продуктів розкладу, крім діоксиду вуглецю, ідентифіковано метан. Джерелом утворення метану можуть бути реакції (1.2) та (1.5), які приводять до утворення метильного радикала. Для перетворення метильного радикала в метан він повинен взяти участь у радикальній атаці на молекулу або на фрагмент макромолекули, які здатні бути донорами водню. В системі, що досліджується, це водні метильних груп пероксидного фрагмента (така атака приведе до індукованого розкладу пероксидної групи) або водні біля  $\alpha$ -вуглецю алкільного радикала естерної групи (така атака приведе до декарбоксілювання).

На рис. 5 наведено ПМР-спектр зразка кополімеру ВЕП-ОМА після розкладу пероксидних груп. Ознакою практично повного розкладу дитретинної пероксидної групи є зникнення сигналів із зміщенням 1,21 і 1,38 м.ч., які належать водням метильних груп дитретинної пероксидної групи. У спектрі є сигнал із зміщенням 2,16 м.ч. і два сигнали із зміщенням 1,66 і 3,47 м.ч. Сигнал із зміщенням 2,16 м.ч. відповідає водням метильної групи в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи. Це може бути підтвердженням, що при термолізі пероксидних груп, який досліджується, відбувається  $\beta$ -розклад алкоксильного радикала на полімерному ланцюзі (реакція 1.2). Сигнали із зміщенням 3,47 м.ч. відповідають протону гідроксильної групи біля третинного вуглецю, а сигнал із зміщенням 1,66 м.ч. – протонам метильної групи в  $\alpha$ -положенні до гідроксильної групи. Ці два сигнали добре відповідають появі в полімерному ланцюзі гідроксильної групи структури  $-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH$  біля третинного атома вуглецю (реакція 1.3). Отже, підтверджено перебіг основних елементарних реакцій, притаманних гомолізу дитретинної пероксидної групи як у складі мономеру, так і в складі полімерного ланцюга. Можливий варіант радикальної атаки по метильних групах *трет*-бутильного радикала пероксидної групи і в  $\beta$ -положенні до потрійного зв'язку. Результатом такої атаки стає утворення нових функціональних груп у бічному відгалуженні полімерного ланцюга. У ПМР-спектрі спостерігається сигнал протона із зміщенням 4,79 м.ч., якого не було в

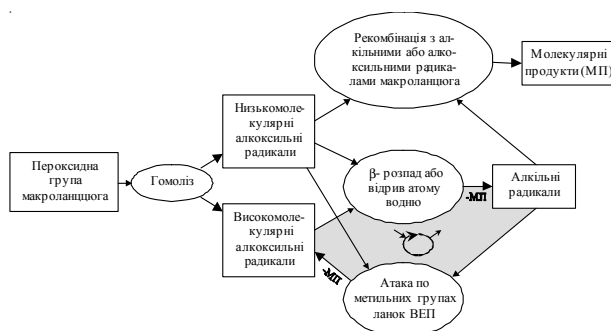


Рис. 6. Діаграма (графт) організації ланцюгового механізму розкладу пероксидної групи ВЕП зі складу кополімеру. В прямокутниках (вузлах графта) наведені об'єкти (групи або типи радикалів). Зв'язки (процеси) між вузлами розірвані еліпсами в яких подано роз'яснення суті процесу

полімерному зразку до термолізу і який не може бути віднесений ні до протонів карбонільної групи, ні до протонів гідроксильної групи біля третинного атома вуглецю. Таке зміщення дає змогу ідентифікувати цей протон як протон біля потрібного зв'язку і припустити його утворення за узагальненою схемою реакції (1.8). Утворення цієї групи можливе і в результаті перебігу реакції (1.4). Але видається малоімовірним, щоб макрорадикал IV цієї схеми був здатний до відриву водню. Тому схема реакції (1.8) більш вірогідна, ніж схема (1.4), коли група  $-C\equiv N$  повинна утворюватися в результаті перетворень макрорадикала IV. Отже, склад продуктів не виключає можливості перебігу індукованого розкладу пероксидних груп при проведенні їх термолізу.

Для пояснення перебігу термолізу за змішаним механізмом, за вищеописаними схемами, його розглядали як вироджений ланцюговий процес – гомоліз пероксидної групи генерує як макро-, так і низькомолекулярні радикали. Останній, в свою чергу, або гине, відриваючи водень від неактивних молекул, або атакує пероксидну групу, що приводить до її індукованого розкладу. При тому, в атаці пероксидної групи не

обов'язково повинен брати участь первинний низькомолекулярний радикал. Індукований розклад здатні викликати і радикали, що утворюються в результаті  $\beta$ -розкладу первинного радикала.

На рис. 6 подана діаграма, яка пояснює утворення ланцюгового механізму розкладу для випадку термолізу кополімеру ВЕП-ко-ОМА, що базується на схемах (1.1÷1.9) (рис. 3).

Треба зазначити, що продовження ланцюга відбувається, в основному, низькомолекулярними радикалами, обрив ланцюга відбувається при рекомбінації низькомолекулярного радикала на високомолекулярний радикал, а зародження ланцюга відбувається через гомоліз пероксидної групи. Вважаючи, що концентрація низькомолекулярних радикалів замала для їх рекомбінації між собою (це забезпечується значно більшим часом життя високомолекулярних радикалів у порівнянні з часом життя низькомолекулярних радикалів), можна отримати таке рівняння швидкості термолізу:

$$\frac{d[ВЛ]}{d\tau} = -k_a \cdot [ВЛ] - \frac{\gamma k_a k_i}{k'_0} \cdot [ВЛ]^2, \quad (2)$$

де:  $\gamma$  – коефіцієнт, що враховує частку перетворення високомолекулярних радикалів у низькомолекулярні за схемою реакції (рис. 3), можливі значення від 1 до 2;  $k_a$  – константа гомолізу за першим порядком,  $c^{-1}$ ;  $k_i$  – усереднена константа індукованого розпаду другого порядку;  $k'_0$  – усереднена константа обриву ланцюга, першого порядку.

$$k_2 = \gamma k_1 k_i / k_0. \quad (3)$$

Якщо позначити  $k_2$  через комплекс констант згідно з рівнянням (3), то отримане рівняння (2) співпадає з експериментально отриманим рівнянням (1). Це може слугувати підтвердженням наведеним викладкам, а ланцюгову природу розкладу можна використовувати для пояснення експериментальних ефектів, що спостерігаються. В такому випадку константу  $k_2$  рівняння (2) слід вважати комплексною.

В роботі [3] числові значення констант  $k_1$  і  $k_2$  запропоновано визначати за допомогою інтегральної форми

Таблиця. Значення констант розкладу пероксидних груп зі складу кополімеру ВЕП-ко-ОМА за температури 423 К і частки розкладу за першим порядком

№	Розчинник	Вміст ланок ВЕП у ВЕП-ОМА, % мол.	$k_1 \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, л/(моль \cdot c)$	$k_1 / (k_2 \cdot [ВЕП]_0 + k_1), \%$
1	Гептан	12,8	0,8±0,3	1,05±0,02	43
2	Гептан	19,9	0,90±0,05	1,60±0,05	33
3	Етилацетат	19,9	-	4,8±0,4	17*
4	Тетрагідрофуран	19,9	-	3,9±0,4	20*
5	CCl <sub>4</sub>	19,9	-	4,0±1,0	20*
6	Бензол	19,9	1,0±0,4	3,1±0,6	25
7	Толуол	19,9	1,3±0,1	1,1±0,2	54
8	Метилетилкетон	19,9	1,1±0,5	1,8±0,7	38

\*Для цих розчинників проведено розрахунок значення частки, обґрунтований нижче.

рівняння:

$$[\text{ВЛ}] = \frac{k_1}{-k_2 + e^{k_1\tau} (k_1 + k_2[\text{ВЛ}]_0) / [\text{ВЛ}]_0}, \quad (4)$$

де:  $[\text{ВЛ}]$  і  $[\text{ВЛ}]_0$  – концентрація пероксидних ланок у складі кополімеру, поточна та вихідна відповідно, моль/дм<sup>3</sup>.

Зворотна задача кінетики (оцінка числових значень констант реакцій через стандартні методи лінеаризації) може бути з успіхом вирішена за допомогою рівняння (4), оптимізацією його параметрів за експериментальними даними. В таблиці наведені результати визначення констант рівняння, а також частка розкладу пероксидних груп за першим порядком щодо сумарного розкладу за першим та другим порядком у розчинниках різної природи.

З наведених у таблиці значень констант можна зробити ряд висновків. Зокрема, константа гомолізу за першим порядком практично не залежить від природи розчинника, що цілком логічно. Це дало можливість розрахувати диференційну частку первинного гомолізу в таких розчинниках як етилацетат, тетрагідрофуран і чотирихлористий вуглець, де експериментально константу першого порядку не визначали через значне домінування індукованого розпаду. В цих розчинниках, за початкової концентрації 19,9% мол. ВЕП ланок, на початкових етапах реакції один розклад пероксидної групи приводить до індукованого розкладу 5÷6 пероксидних груп. Зрозуміло, що з конверсією ця частка гіперболічно зменшується. Отримані дані свідчать про те, що перебіг індукованого розкладу істотно залежить від природи розчинника. В таких розчинниках як гептан і толуол індукований розклад проявляється в найменшій мірі, і на початковому етапі одна пероксидна група, що розклалася, приводить до індукованого розкладу 1÷2 пероксидних груп.

У більшості випадків при аналізі кінетичних закономірностей прийнято використовувати мольну концентрацію реагентів. Проте при дослідженні термолізу пероксидних груп, які входять до складу олігомерної (або полімерної) молекули, уже визначення самого терміну “концентрація пероксидних груп” не має однозначного трактування через такі причини: в одній макромолекулі, залежно від молекулярної маси та вмісту ВЕП-ланок, перебуває від 5 до 20 пероксидних груп; якщо відношення кількості макромолекул до загального об’єму адекватно відображає їх концентрацію, то аналогічне відношення кількості пероксидних груп до загального об’єму не правомірне; їх локалізація в об’ємі не рівномірна: так, у клубках полімерних молекул їх концентрація може бути дуже високою, а в об’ємі розчинника – незначною.

При аналізі мономолекулярних реакцій ця неоднозначність не має істотного значення, оскільки можна вважати, що групи при мономолекулярних реакціях не взаємодіють між собою (або взаємодія між ними не є

лімітуючою стадією). При аналізі бімолекулярних реакцій, які передбачають взаємодію між групами, ігнорувати цю проблему не можна. Немає вирішального значення чи взаємодія відбувається безпосередньо (наприклад, утворення комплексу між двома групами), чи через утворення проміжних частинок (як у випадку індукованого розкладу пероксидних груп). Можна з достатньою впевненістю вважати, що ймовірність атаки радикалами пероксидної групи більша в межах того ж полімерного клубка, де був згенерований атакуючий радикал, ніж у сусідньому клубку. Викладені вище поняття дають деяку підставу для того, щоб розглядати розчин пероксидовмісного полімеру як суму “мікро-реакторів” клубків, в яких саме і відбувається термоліз пероксидних груп.

Для врахування цих фактів виведено рівняння, яке зв’язує концентрацію пероксидних груп у клубках макромолекул з концентрацією, що визначається аналітично:

$$[\text{ВЛ}]_{mr} = \frac{1000}{[P] \cdot N_A \cdot V_s} \cdot [\text{ВЛ}] = \Theta \cdot [\text{ВЛ}], \quad (5)$$

де:  $[\text{ВЛ}]_{mr}$  – концентрація пероксидних груп у клубку, моль/дм<sup>3</sup>;  $[\text{ВЛ}]$  – усереднена концентрація пероксидних груп у розчині, моль/дм<sup>3</sup>;  $\Theta$  – коефіцієнт пропорційності;  $V_s$  – об’єм розчину полімеру, дм<sup>3</sup>;  $N_A$  – число Авогадро;  $[P]$  – концентрація полімерних молекул, моль/дм<sup>3</sup>.

Очевидно, що в рівнянні (2) більш коректно використовувати концентрацію пероксидних груп у клубках макромолекул, а не усереднену концентрацію. В цьому випадку рівняння набуває вигляду:

$$\frac{d[\text{ВЛ}]}{d\tau} = -k_a \cdot [\text{ВЛ}] - \frac{\gamma \cdot k_i \cdot k_0}{k_0} \cdot \Theta \cdot [\text{ВЛ}]^2, \quad (6)$$

$$\text{де: } \Theta = \frac{100 \cdot 6^{3/2}}{N_A \cdot \rho \cdot \varphi} \cdot \frac{M_s^{3/2}}{l^3 \cdot \alpha^3} \cdot \frac{1}{C \cdot M_n^{1/2}}, \quad (7)$$

де:  $C$  – масова концентрація полімерних молекул у розчині;  $\rho$  – густина розчину полімеру;  $M_n$  і  $M_s$  – молекулярна маса полімеру та сегмента макромолекули,  $\varphi$  – коефіцієнт форми макромолекули;  $l$  – довжина сегмента макромолекули,  $\alpha$  – коефіцієнт набрякання.

Рівняння (6) показує чому ефект збільшення концентрації особливо важливий при аналізі бімолекулярних реакцій, оскільки, коефіцієнт пропорції  $\Theta$  залишився тільки в члені, який описує реакцію другого порядку. У випадку, коли термоліз можна було б описати тільки законом першого порядку, не було б необхідності розрізняти усереднену концентрацію та концентрацію в клубках пероксидних груп.

Для спрощення комплекс констант рівняння (6)  $\gamma \cdot k_i \cdot k_0 / k_0 \cdot \Theta$  позначається як  $k_2$  (константа другого порядку), а константа  $k_a$  – як  $k_1$  (константа першого порядку). Ця процедура дає змогу узгодити виведену

модель термолізу з експериментальним рівнянням (1) і даними таблиці. Одночасно проведені викладки дають можливість здійснити аналіз констант, наведених у цій таблиці. Зокрема, експериментальні кінетичні криві, шляхом оптимізації за допомогою рівняння (2), дали змогу розрахувати значення  $k_1$  і  $k_2$ . Слід сказати, що значення константи  $k_1$  не залежить від природи розчинника та набуває, з урахуванням похибки визначення, значення  $0,0001 \text{ с}^{-1}$ . Визначена за рівнянням частка розкладу за першим порядком (наведена в таблиці) набуває значення  $25 \pm 54 \%$  для ряду розчинників, де на одну групу, яка розклалась за рахунок термолізу, припадає від 1 до 4 груп, розклад яких був спричинений радикальною атакою. В цих розчинниках частка розкладу за першим порядком у загальному розкладі достатньо вагома, і, у результаті цього, відхилення кінетичної кривої від форми другого порядку також істотні (більші за коридор невизначеності), що і дало змогу провести числове визначення константи  $k_1$ . Для таких розчинників як етилацетат, тетрагідрофуран і чотирихлористий вуглець числове значення константи  $k_1$  за експериментальними кривими визначити не вдалося. Однак це не означає, що в цих розчинниках термоліз за першим порядком взагалі відсутній. Більш коректно сказати, що в цих розчинниках довжина ланцюга індукованого розкладу більша, ніж у розчинників попередньої групи, а частка термолізу за першим порядком менша. Останнє приводить до того, що спотворення експериментальної кінетичної кривої другого порядку незначне – непомітне на фоні статистичних похибок визначення поточної концентрації. В такому випадку константу  $k_1$  визначити не вдається, а крива має характеристики кривої другого порядку. У більшості випадків вірно визначені константи першого порядку (якщо відсутня специфічна взаємодія між молекулами розчинника та реагента) не залежать від природи розчинника. В досліджуваному випадку практично однакове значення константи  $k_1$  для таких розчинників як гептан, бензол, толуол і метилетилкетон дає підстави вважати, що специфічна взаємодія з молекулами розчинника відсутня. Це, в свою чергу, дає змогу поширити визначену величину константи  $k_1$  на всі розчинники. Для розчинників, константа  $k_1$  яких не була визначена

експериментально, наведені розраховані значення частки розкладу за першим порядком (таблиця). Як і слід було очікувати, вони не більші 20 %. З цього можна зробити висновок: якщо частка термолізу за першим порядком менша від 20 % у межах описуваного експерименту, то вона не визначається. В цих випадках на одну пероксидну групу, яка розпалась термічно, припадає 5 і більше груп, руйнування яких спричинене індукованим розкладом.

Для експериментальної перевірки положень, закладених при отриманні моделі термолізу, був проведений кореляційний аналіз залежності  $k_2$  від константи Хаггінса для розчинника, в якому проводився термоліз [7, 11], і він однозначно показує, що збільшення константи Хаггінса супроводжується збільшенням константи розкладу за другим порядком. Прямопропорційний характер останньої залежності дає підстави вважати, що вплив розчинника на реакцію термолізу пероксидних груп обмежується впливом на об'єм макромолекули в розчині та має виключно фізичний характер.

Виходячи із запропонованого механізму термолізу, більша компактність макромолекул приводить до просторового зближення пероксидних груп. У свою чергу, таке зближення повинно приводити до полегшення індукованого розкладу через локальне збільшення концентрації пероксидних груп з одного боку, та збільшення ймовірності атаки пероксидних груп вторинними (алкільними) радикалами з другого. В межах виведеної моделі збільшення компактності макромолекули приводить до збільшення  $k_1/k_0$ .

#### Висновки.

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що конформація макромолекул пероксидовмісних кополімерів має потужний вплив на співвідношення між первинним та індукованим розкладом пероксидних груп. Зменшення частки індукованого розкладу може мати місце через розрихлювання клубків макромолекул або збільшення температури вище 443 К. Використання цього класу кополімерів як ініціаторів радикальної полімеризації доцільне при проведенні процесів у розчинниках і з мономерами, здатними до взаємодії з сегментами макромолекули кополімеру.

### Література

1. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V., Kozar M. // Progr. Colloid Polym. Sci.-№101.-1996.-P.182-193.
2. Wagenknecht U., Kretschmar B., Tokarev V., Voronov S. // Technomer – 97.- 1997.- S.1-7.
3. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. Heterofunctional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds. – Lviv: State University Lvivska Polytechnica Press, 1994. – P. 85.
4. Roiter Yu., Samaryk V., Nosova N., Varvarenko S., Poetschke P., Voronov S. // Macromol. Symp. -2001. - №164. - P. 377-387.
5. Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Поїтер Ю.В. // Доп. НАН України. - 2002. - № 6. - С.147-150.
6. Nosova N., Roiter Yu., Samaryk V., Varvarenko S., Stetsyshyn Yu., Minko S., Stamm M., Voronov S. // Macromol. Symp. - 2004. - № 210. - P.339-338.
7. Воронов С.А., Варваренко С.М. Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. – Львів: Львівська політехніка, 2011. – 333 с.
8. Varvarenko S., Voronov A., Samaryk V., Tarnavchik I., Nosova N., Kohut A., Voronov S. // Reactive and

Functional Polymers – 2010.- № 70.- P. 647-655.

9. Samaryk V., Voronov A., Tarnavchuk I., Varvarenko S., Nosova N., Kohut A., Voronov S. // Radical Polymerization: New Developments. Nova Science Publishers Inc. - Chapter 1. - 2011.- P.3-62.

10. Samaryk V., Nosova N., Varvarenko S., Tarnavchuk I.,

Puzko N., Voronov S. // Chem. and Chem. Technol. - 2011.- 5, № 4. - P. 377-383.

11. Voronov S., Kohut A., Tarnavchuk I., Voronov A. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. -2014. - 19, № 2. - P. 95-121.

Надійшла до редакції 24 вересня 2014 р.

## Особенности термоліза пероксидных групп в составе сополимеров

**Н.Г. Носова**

Национальный университет „Львівська політехніка”

12, ул. С. Бандеры, Львов, 79013, Украина

*Обнаружены и описаны особенности процесса термоліза дитретичной пероксидной группы при изучении процесса термического распада пероксидной группы в составе сополимеров. На основе проведенных исследований сделан вывод, что конформация макромолекул пероксидсодержащих сополимеров в растворе влияет на соотношение между первичным и индуцированным распадом пероксидных групп. Уменьшение доли индуцированного распада возможно за счет изменения конформации макромолекул в «хорошем» растворителе или при увеличении температуры проведения распада свыше 443 К.*

**Ключевые слова:** пероксид, термоліза, макроинициатор.

## Features thermolysis of peroxide groups in copolymers

**N.G. Nosova**

Lviv Polytechnic National University

12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

*Features of ditertiary peroxide group thermolysis during thermal decomposition of the peroxide groups in copolymer have been discovered and described. Based on these studies it was concluded that the conformation of macromolecules of peroxide-containing copolymers affects the ratio between the primary and induced peroxide groups decomposition. Reducing of contribution of the induced decomposition can take place due to macromolecule conformation changes in “good” solvents or temperature increase above 443 K.*

**Keywords:** peroxide, thermolysis, macroinitiator.