

*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**

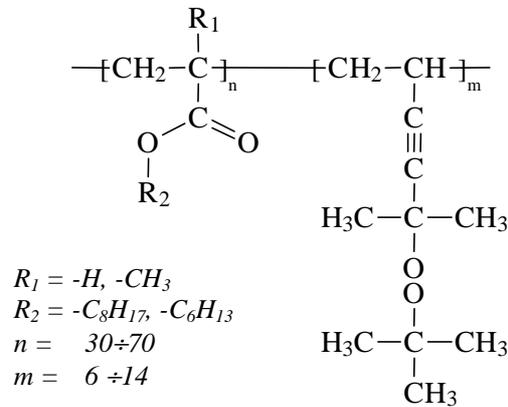
© Носова Н.Г., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтер Ю.В.,  
Тарнавчик І.Т., Воронов С.А., 2002

**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

даної роботи було дослідження впливу умов синтезу на середню молекулярну масу та функціональний склад кополімерів ВЕП з вищими естерами (мет)акрилової кислоти. У повідомленні [2] описана методика отримання цих кополімерів, а їх загальна структура може бути відображена такою схемою:



Відповідно до вказаної методики синтез пероксидвмісних кополімерів проводили у розчині циклогексанону. Як ініціатор використовували ДАК, концентрацію якого змінювали в межах 0,007 – 0,017 моль/л. Концентрацію комономера (бутилакрилата, гексилакрилата та октилметакрилата) змінювали в межах від 1,5 до 3,0 моль/л. Концентрацію пероксидвмісного мономера ВЕП в реакційній масі створювали в межах від 0,0025 моль/л до 0,32 моль/л. За витратою мономерів у реакційному середовищі сліdkували засобами рідинної та газорідинної хроматографії. Вміст пероксидвмісних ланок у кополімері визначали за витратою мономерів та перевіряли визначенням активного кисню газорідинною хроматографією за методикою [3]. Молекулярні маси визначали віскозіметрично та перевіряли їх зіставленням з відповідними величинами, отриманими за допомогою гель-проникної хроматографії.

Як відомо, дослідження кополімеризації ВЕП проводилось із застосуванням ряду мономерів акрилового та вінілового рядів [4]. Було показано, що реакція кополімеризації ВЕП з цими мономерами відбувається за слабкоінгібованим механізмом. Відповідно до цього механізму, обрив матеріального ланцюга полімеризації відбувається завдяки передачі радикала на молекули ВЕП з утворенням вторинного малоактивного радикала [5]. Малоактивні вторинні радикали не реініціюють полімерного ланцюга, тому разом з обривом матеріального ланцюга спостерігається обрив і кінетичного ланцюга та сповільнення реакції. Отже, пероксидний мономер ВЕП відіграє одночасно дві функції – комономера та слабого інгібітора полімеризації.

В результаті проведених нами досліджень було встановлено, що залежність молекулярної маси кополімерів від концентрації ініціатора та акрилатного комономера має традиційний характер – збільшення концентрації ініціатора вдвічі приводить до зменшення молекулярної маси полімеру на 25 – 35 %, а збільшення концентрації акрилатного мономера приводить до відповідного збільшення молекулярної маси.

Одночасно, залежність молекулярної маси від початкової концентрації пероксидвмісного комомера не є традиційною. Це ілюструє крива залежності характеристичної в'язкості від початкової концентрації ВЕП, яка наведена на рис.1 та показує, що при концентрації ВЕП до  $\sim 0,1$  моль/л спостерігається яскраво виражений вплив початкової концентрації на молекулярну масу полімеру. При цьому збільшення початкової концентрації пероксидвмісного комомера від 0,05 моль/л до 0,10 моль/л приводить до зменшення характеристичної в'язкості 0,072 дл/г до 0,056 дл/г.

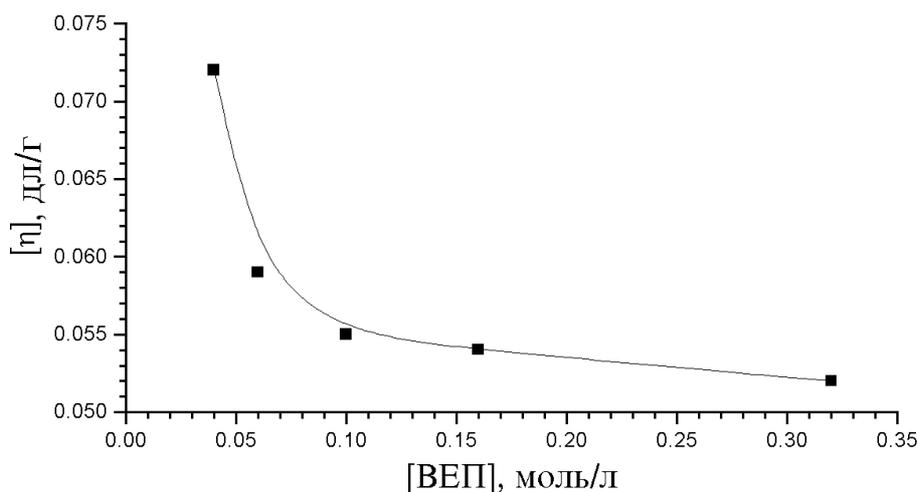


Рис.1. Залежність характеристичної в'язкості кополімеру ВЕП-ОМА від вихідної концентрації ВЕП

Саме такий вплив концентрації комомера і слід розцінювати як нетрадиційний і пов'язаний з тим, що ВЕП є слабким інгібітором, тоді як в більшості випадків, збільшення концентрації комомерів приводить до збільшення молекулярної маси. При початкових концентраціях ВЕП більших за 0,12 моль/л, цей вплив вироджується та можна стверджувати, що, в межах похибки визначення, молекулярна маса перестає залежати від концентрації ВЕП. Як повідомлялось [6], кополімеризація ВЕП з вищими естерами (мет)акрилової кислоти також підпорядковується механізму слабоінгібованої полімеризації. Зокрема, на рис. 2 наведена залежність швидкості кополімеризації від початкової концентрації ВЕП для октилметакрилату та гексилакрилату. Характер наведених залежностей практично повністю збігається з характером залежності характеристичної в'язкості від початкової концентрації ВЕП. Зіставлення цих залежностей показує, що суттєвий вплив ВЕП як на швидкість полімеризації, так і на середню молекулярну масу спостерігається в тих же діапазонах концентрації. Отже, можна стверджувати, що молекули ВЕП впливають на молекулярну масу кополімеру завдяки обриву матеріального ланцюга при реакції передачі. В цьому діапазоні концентрацій сильно проявляється роль ВЕП як слабого інгібітора. Нівелювання впливу при концентраціях ВЕП більших за 0,1÷0,15 моль/л (для різних акрилатів) пов'язано із зростанням ролі ВЕП як комомера.

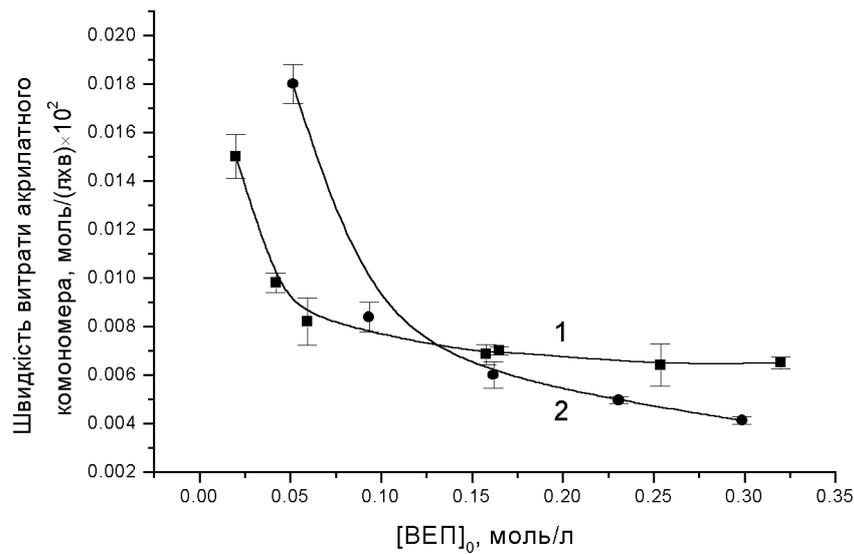


Рис. 2. Залежність швидкості витрати акрилатного комомера від початкової концентрації ВЕП: 1 – ОМА, 2 – ГА

Взаємопов'язана з вищеописаним матеріалом і залежність середньої молекулярної маси від конверсії мономерів. Криві, що характеризують дану залежність в різних умовах, наведені на рис. 3. Спільним для всіх кривих є те, що при конверсіях ВЕП, менших за 40 %, молекулярна маса практично не змінюється зі збільшенням конверсії. При вищих значеннях конверсії для кривих, які отримані при невисоких початкових концентраціях ВЕП спостерігається суттєве збільшення молекулярної маси. В експериментах у яких початкова концентрація ВЕП була вища за 0,2÷0,25 моль/л зростання молекулярної маси не спостерігалось до значно вищих конверсій (рис. 3 крива 1). Цей експериментальний матеріал свідчить за те, що конверсія ВЕП не є головним фактором впливу на середню молекулярну масу. Молекулярна маса починає зростати не при досягненні певної конверсії ВЕП, а при зменшенні концентрації останнього до певного значення.

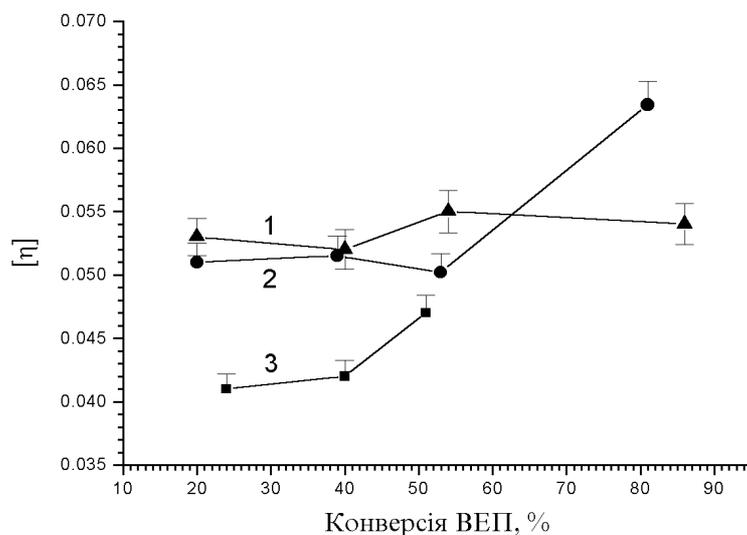


Рис. 3. Залежність характеристичної в'язкості кополімера від конверсії ВЕП: 1 – кополімеризація ВЕП з ОМА ( $[VEП]_0 = 0,32$  моль/л); 2 – кополімеризація ВЕП з ОМА ( $[VEП]_0 = 0,16$  моль/л); 3 – кополімеризація ВЕП з ВА ( $[VEП]_0 = 0,16$  моль/л)

Так, для кривої 2 (рис. 3) це значення становить  $\sim 0,08$  моль/л, а для кривої 3 збільшення молекулярної маси спостерігається при концентрації  $\sim 0,07$  моль/л. З цього можна зробити висновок, що молекулярна маса помітно починає зростати після зменшення концентрації ВЕП менше ніж 0,08 моль/л. При початковій концентрації ВЕП 0,32 моль/л критична концентрація ВЕП досягається при конверсіях 75 – 80 %, у зв'язку з цим збільшення молекулярної маси в даних умовах експериментально не спостерігали (рис. 3, крива 1). Слід вважати закономірним, що значення критичної концентрації ВЕП практично збіглися в серії дослідів з різними початковими концентраціями ВЕП (рис. 1) та при вивченні впливу конверсії на молекулярну масу конверсії ВЕП (рис. 3).

Ще більш важливе значення для використання кополімеру як модифікатора має вміст у кополімері пероксидвмісних ланок та залежність його від умов синтезу. На рис. 4 наведено залежність вмісту пероксидних ланок від початкової концентрації ВЕП, а також залежність вмісту від часу реакції для різних початкових концентрацій пероксидвмісного мономера. З наведених даних можна зробити висновок, що збільшення вмісту ВЕП в реакційній суміші приводить до традиційного збільшення пероксидвмісних ланок у складі кополімеру, при тому вміст ВЕП-ланок у кополімері більший за вміст ВЕП у реакційній суміші. Останній факт свідчить за те що ВЕП як мономер є більш активним, ніж акрилатні мономери (у наведеному прикладі октилметакрилату). Цей факт добре узгоджується з літературними даними [7]. В такому випадку реакційна суміш повинна збіднюватися пероксидвмісним комономером з конверсією. Останнє, в свою чергу, повинно приводити до різкої зміни складу кополімеру в часі та утворення функціонально неоднорідного матеріалу. Разом з тим, експериментальні дані, частина з яких, для прикладу, наведена на рис.4, суперечить цьому, але в межах даного повідомлення ми лише констатуємо той факт, що зміна складу кополімеру експериментально спостерігається лише при невеликих початкових концентраціях ВЕП. При початкових концентраціях пероксидвмісного комомера більших за 0,14 моль/л експериментально встановлений склад кополімеру залишається практично незмінним до доволі високих значень конверсії.

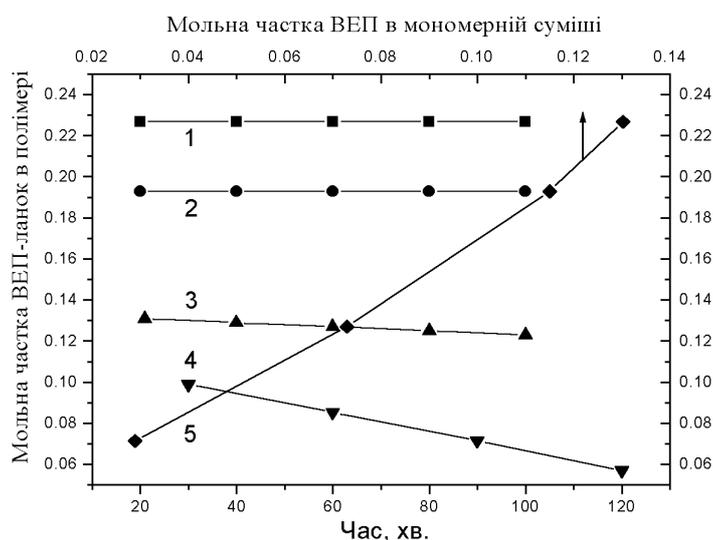


Рис. 4. Зміна складу кополімеру в часі (1 – 4) та залежність складу кополімеру від складу мономерної суміші (5) для полімеризації ВЕП з ОМА при  $70^{\circ}\text{C}$  та  $[\text{ОМА}]_0 = 2$  моль/л.  $[\text{ВЕП}]_0$ , моль/л: 1 – 0,06; 2 – 0,16; 3 – 0,25; 4 – 0,32

Приведений експериментальний матеріал дозволяє зробити висновок, що радикальна кополімеризація ВЕП з вищими естерами (мет)акрилової кислоти є зручним методом

отримання пероксидвмісних кополімерів. При тому досліджувана система у визначених умовах дозволяє отримувати функціонально однорідний кополімер з необхідною молекулярною масою та вмістом пероксидних груп.

1. Voronov S., Boehme F., Pionteck J., Poetschke P., Samaryk V., Roiter Yu., Varvarenko S., Nosova N. *Polymer peroxide compatibilizer for reactive blending of carbon-chain polymers* // *Theses of EuroPolymer Foundation Congress.* – Eindhoven. – 2001. – PL.3 – 5. 2. Варваренко С.М., Роїтер Ю.В., Носова Н.Г., *Особливості співполімеризації 2-трет.бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими ефірами акрилового ряду* // *Вісн. ДУ "Львівська політехніка".* – 1999. – №361. – С.69 – 72. 3. Васильев В.П., Пучин В.А., Токарев В.С., Воронов С.А. *Исследование кинетики термического распада олигомерного пероксида* // *Изв. вузов, Хим. и химич. технология.* – 1983. – №10. – С.1246 – 1248. 4. Воронов С.А., Токарев В.С., Ластухин Ю.А., Пучин В.А., *О некоторых особенностях сополимеризации диметилвинилэтилметил-трет-бутилпероксида с винильными мономерами* // *Высокомолекулярное соединение.* – 1980. – Т.22(А). – №7. – С.1474 – 1480. 5. Воронов С.А., Пучин В.А., Токарев В.С., Ластухин Ю.А., *О некоторых особенностях полимеризации диметилвинилэтилметил-трет-бутилпероксида* // *Высокомолекулярное соединение.* – 1980. – Т.22(А). – №3. – С.575 – 581. 6. Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Роїтер Ю.В. *Створення міжфазно-активних пероксидвмісних графт-кополімерів для компатибілізації сумішей поліолефінів* // *Доп. НАН України.* – № 5. – С.132 – 135. 7. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Heterofunctional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds.* – Lviv: State University Lvivska Polytechnica, 1994. – 86 p.

УДК 541.128.13

Р.І. Охабський, В.А. Кожарський, В.В. Івасів  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ВИКОРИСТАННЯ ІЗОБУТАНОЛУ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ

© Охабський Р.І., Кожарський В.А., Івасів В.В., 2002

**Досліджено окислення ізобутилового спирту на оксидному каталізаторі. Встановлено вплив температури, часу контакту і концентрації спирту на склад продуктів. Показано, що ізобутиловий спирт можна ефективно утилізувати, використовуючи дану каталітичну систему, що дає змогу перетворити його в метакролеїн.**

**Process of oxidation of isobutanol to metacrolein using oxide catalyst has been studied. Effect of temperature, time of contact and concentration of the alcohol on composition of the products has been determined. It has been shown that isobutyl alcohol can be effectively utilized using the given catalytic system, which allows to convert it to metacrolein.**

Ізобутиловий спирт (іВuОН) є побічним продуктом таких багатотонажних процесів, як процеси оксосинтезу та інших нафтохімічних процесів [1]. Крім того, іВuОН є одним з основних компонентів, що містяться в сивушній олії і може бути виділений простою перегонкою [2]. Резерви іВuОН в Україні є досить великими, хоча на сьогодні він використовується, в основному, як органічне пальне.