

УДК:
541.64:678.01:
678.71:54-126

ГУДЗЕНКО Н.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН
Украины

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИЕНОВЫХ И ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Синтезированы реакционноспособные олигомеры и соолигомеры с амидными группами на основе углеводородных мономеров при иницировании полимеризации 2,2' азо-бис-изобутироамида. Методом ИК-спектроскопии изучены структурные особенности исходных реагентов и полученных продуктов реакции.

Ключевые слова: функционализированные олигомеры, соолигомеры, олигоизопрены, олигостирола, азоинициаторы, радикальная полимеризация.

FUNCTIONALIZED OLIGOMERS BASED ON DIENE AND VINYL MONOMERS FOR POLYMER MATERIALS PRODUCING

GUDZENKO N.V.

Institute of Macromolecular chemistry of the NAS of Ukraine

Carried out to develop methods for the synthesis of oligomers and copolymers with terminal functional groups. As the monomers used isoprene, styrene nature. Synthesis oligodiene / oligovinyl with terminal amide and hydroxyl groups were carried out in methanol by free radical polymerization initiation 2,2 azo-bis-isobutiroamide. The changing nature of the functional groups in these oligomers can vary their physicochemical properties and, therefore, extends the possibilities of their use in various industries. The structure of the obtained products was investigated by FT-IR spectroscopy.

Keywords: functionalized oligomers, sooligomers, oligoizopreny, oligostyrene, azo initiators, radical polymerization.

Введение в олигомеры полярных групп гидроксильных, карбоксильных: эпоксидных, амидных, изоцианатных и т.д. дает возможность изменять свойства олигомеров и получать материалы с высокими физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Функционализированные олигомеры, обеспечивают полимерным материалам высокую устойчивость к водным средам, морозостойкость, эластичность, хорошие диэлектрические показатели, находят широкое применение.

В литературе известны способы получения олигомеров с концевыми функциональными группами (-ОН, -СООН, -NH₂) методами радикальной полимеризации и сополимеризации диенов с различными винильными мономерами при иницировании процесса H₂O₂, а также инициаторами, содержащими в радикалах соответствующие функциональные группы, например, азо-бис-изобутирогидразид, азо-бис-изобутирогидра-

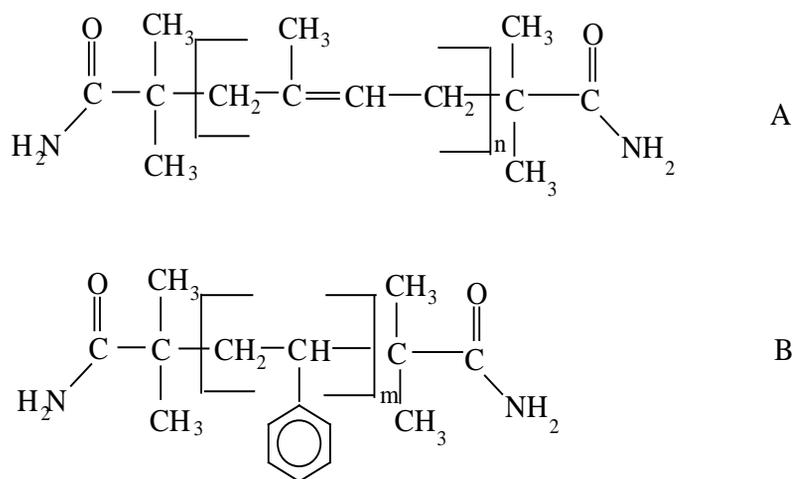
зоны и др. [1-4]. Изменение природы концевых функциональных групп в таких олигомерах позволяет варьировать их физико-химические свойства и, следовательно, расширять возможности для получения композиционных полимерных материалов с комплексом заданных свойств использования в различных отраслях для промышленности. Карбоцепные полимеры на их основе характеризуются комплексом специфических свойств, таких как хорошая адгезия к поверхностям разных материалов, хорошими диэлектрическими характеристиками, высокой влагостойкостью и стойкостью к агрессивным средам.

Перспективным является синтез олигомеров с амидными группами, полярность которых обеспечивает образование дополнительных физических связей в полимерных материалах на их основе.

Синтез олигомеров и соолигомеров с концевыми амидными группами на основе мономеров (изопрена, стирола) при

инициировании 2,2'-азо-бис-изобутироамидом проводили в растворе метилового спирта при температуре 100°C и разных соотношениях мономер-инициатор в течении 10 часов. Выход продуктов составил 30-60 % в зависимости от природы мономера и от соотношения мономер-инициатор.

При радикальной полимеризации изопрена и стирола и их сополимеризации в присутствии азо-бис-изобутироамида получены олигоизопрен (А) и олигостирол (В) и их сополимеры, содержащие в своем составе различное количество амидных групп:



где $n = 50-60$, $m = 90-100$

В таблице 1 приведены характеристики синтезированных реакционно-способных олигоизопренов с амидными группами, молекулярная масса олигомеров регулируется соотношением концентраций мономер:

инициатор (олигоизопрен I с молекулярной массой 3400, олигоизопрен II – 4200, олигоизопрен III - 9700. Полученные реакционно-способные олигомеры практически бифункциональны.

Таблица 1. Характеристики синтезированных реакционно-способных олигоизопренов с амидными группами.

Олигоизопрен	$[M]/[I]$	Мм	Содержание амидных групп, %	Функциональность	Выход, %
I	50:1	3400	2,48	1,92	45
II	100:1	4200	2,10	2,00	40
III	200:1	9700	0,88	1,94	31

Синтезированные олигомеры являются вязкими жидкостями - олигоизопрены; низкоплавкими продуктами - олигостиролами, которые растворимы в бензоле, толуоле, ацетоне, циклогексане, и нерастворимы в спирте, воде.

Структурные особенности исходных реагентов и полученных продуктов реакции изучали методом инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре Tensor-37 с Фурье преобразованием (ф. Bruker, Germany) в спектральной области 600-4000 $см^{-1}$.

В ИК-спектре инициатора 2,2'-азо-бис-изобутироамида (рис.1, спектр-1) наблюдаются характерные интенсивные полосы валентных

колебаний в области 3150-3450 $см^{-1}$ NH_2 (с максимумами 3188, 3401, 3429 $см^{-1}$), валентных колебаний $C=O$ (с максимумом 1671 $см^{-1}$) и деформационных колебаний в области 1500-1600 $см^{-1}$ NH_2 (с максимумами 1574, 1629 $см^{-1}$) амидной группы ($-CONH_2$). В областях 1300-1500 $см^{-1}$ и 600-900 $см^{-1}$ проявляются полосы деформационных колебаний CH -, CH_2 -, CH_3 -групп.

В ИК-спектре (рис.1, спектр-2) синтезированного олигоизопрена с концевыми амидными группами наблюдаются полосы валентных колебаний NH_2 с максимумами 3467, 3408, $см^{-1}$, полосы валентных колебаний $C=O$ (с максимумами 1675 $см^{-1}$, 1643 амид I) и

деформационных колебаний NH_2 с максимумом 1605 см^{-1} , амид II) амидной группы ($-\text{CONH}_2$). Полосы валентных колебаний CH_2 -групп находятся в области $2900\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре (рис.1, спектр-3) синтезированного олигостирола с амидными группами наблюдается широкая полоса валентных колебаний NH_2 с максимумами $3481, 3408, \text{ см}^{-1}$, полосы валентных колебаний $\text{C} = \text{O}$ (с максимумами $1671, 1628 \text{ см}^{-1}$ амид I) и деформационных колебаний NH_2 с максимумом 1577 см^{-1} , амид II) амидной группы ($-\text{CONH}_2$).

В ИК-спектре (рис.1, спектр-4) соолигомера изопрена со стиролом с амидными

группами наблюдаются характерные полосы валентных колебаний NH_2 с максимумами $3474, 3411 \text{ см}^{-1}$, валентных колебаний $\text{C} = \text{O}$ (с максимумами $1678, 1631 \text{ см}^{-1}$ амид I) и деформационных колебаний NH_2 с максимумом 1581 см^{-1} , амид II) амидной группы ($-\text{CONH}_2$). Для ИК-спектров (рис.1, спектры-3 и 4) олигостирола и сополимера изопрена со стиролом прописывается ряд полос, относящихся к валентным колебаниям в области $3000\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$ и деформационным колебаниям в области $1800\text{-}2200 \text{ см}^{-1}$ CH -групп фенильного кольца.

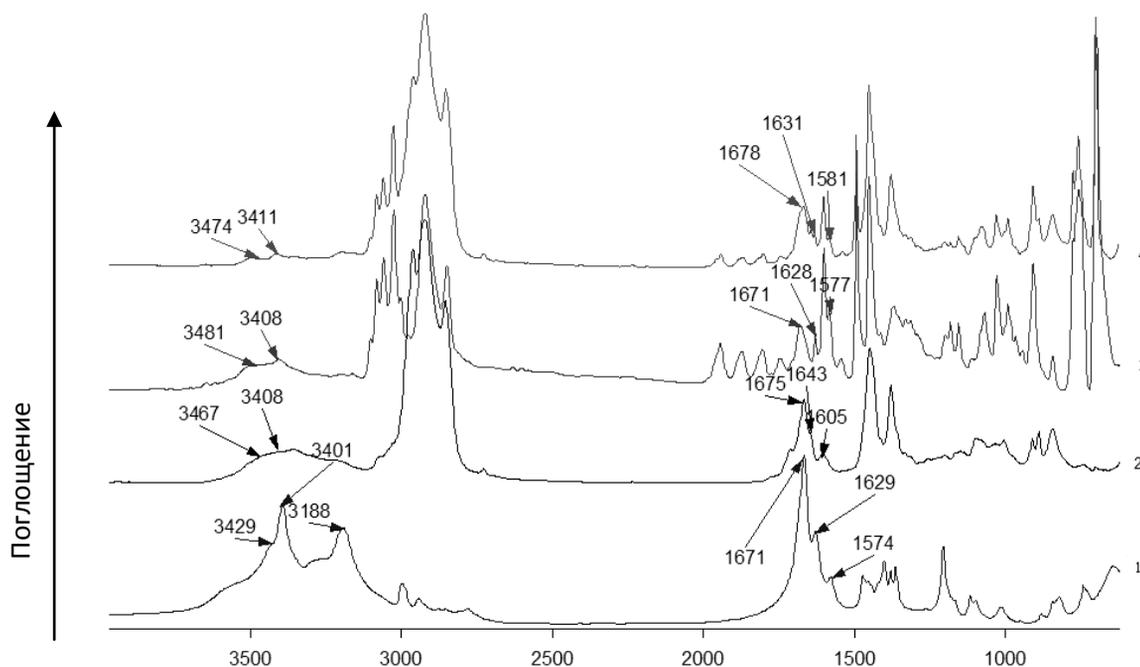


Рис.1 ИК-спектры: 2,2' - азо-бис-изобутироамида- (1); олигоизопрена- (2); олигостирола- (3) и их соолигомера – (4) с амидными группами.

Таким образом, наличие в ИК-спектрах олигоизопренов, олигостиролов и их соолигомеров с концевыми амидными группами полос поглощения характерных для амидных групп, свидетельствуют об образовании олигомеров предложенного строения. Удельную теплоемкость и температуру стеклования образцов в атмосфере сухого азота определяли с помощью дифференциального сканирующего калори-

метра Mettler Toledo (ф. Giessen, Германия) при скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$ в диапазоне температур от минус 100 до $+250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно данным ДСК (табл.2), все полученные олигомеры и соолигомеры имеют аморфную структуру. Значения температур стеклования и теплоемкостей для полученных образцов зависят от природы мономеров.

Таблица.2. Физико-химические характеристики олигомеров и соолигомеров.

Образец	T _{ст.} , °C	ΔC _p , кДж/(кг·К)	T _{нач. разл.} , °C	T _{кон.разл.} , °C
олигоизопрен I (50:1)	-65	0,425	360	470
олигоизопрен II (100:1)	-59	0,436	365	475
олигоизопрен III (200:1)	-55	0,480	368	479
олигостирол IV	50	0,260	228	390
соолигомер V (70/30) изопрен/стирол	-43	0,425	346	450
соолигомер VI (50/50) изопрен/стирол	-33	0,401	325	430
соолигомер VII (30/70) изопрен/стирол	-25	0,294	316	410

Закономерно снижается температура стеклования соолигомера по сравнению с олигостиролом, чем больше содержится в соолигомере изопрена, тем температура стеклования соолигомера сдвигается в сторону низких температур. Для олигоизопренов температура стеклования находится в пределах от минус 55 до минус 65 °C, что значительно ниже температуры стеклования соолигомеров от минус 25 до минус 43 °C и олигостирола 50 °C.

Наличие в соолигомерах изопренового блока приводит к повышению температуры разложения соолигомеров по сравнению с олигостиролом (табл.2), а также наблюдается улучшение свойств синтезированных функциональных соолигомеров: увеличение показателей эластичности, текучести и растворимости.

Таким образом, нами были синтезированы реакционноспособные олигомеры и соолигомеры с концевыми амидными группами, которые можно использовать для получения полимерных материалов, путем их взаимодействия полиизоцианатами, полиэпоксидами и другими полифункциональными соединениями, а также возможно их применение как модификаторов композиционных алкидных покрытий в лакокрасочной промышленности [5].

На основе полученных олигомеров разработан ряд полимерных композиций с регулируемыми характеристиками от липких клеев, мягких эластичных герметиков до прочных абразивостойких полимерных материалов, работающих в широком интервале температур.

Список использованных источников:

1. Патент на корисну модель UA 47180 U МПК(2009) C07CF 25.01.2010, Бюл.№2 Амід 2,2-азо-біс-ізомасляної кислоти як ініціатор радикальної полімеризації дієнових і вінілових мономерів // Грищенко В. К., Гудзенко Н. В., Баранцова А.В., Бусько Н. А.
2. Синтез амида 2,2-азо-бис-изомасляной кислоты как инициатора радикальной подимеризации диеновых и виниловых мономеров // Гудзенко Н.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А./ Полімерний журнал.- 2010.- Т.32, № 2.- С. 153-157.
3. Physico-chemical properties of block copolymers based on polyazoinitiator and butylmethacrylate / Bus'ko N.A., Grishchenko V.K., Barantsova A.V., Babkina N.V., Silchenko Yu. // Kautshuk Gummi Kunststoffe.- 2010, №1-2.- P. 36-39.
4. Синтез реакційноздатних олігомерів з функціональними групами та полімерів на основі рослинних олій// Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А. /Полімерний журнал.- 2011.- Т. 33, № 2. – С. 159-164.
5. Полимерные покрытия на основе углеводородных олигомеров с амидными группами и алкидных смол // Бубнова А.С. , Гудзенко Н.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Сысюк В.Г./ «Корозія-2010».- Львів, 2010, 8 - 10 червня 2010 р. С.380-382.