

УДК 541.64:678.01:678.71:54-126

Н.В.Гудзенко, В.К.Грищенко, А.В.Баранцова, А.С.Бубнова, Н.А.Бусько

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И СООЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ И АЗОИНИЦИАТОРОВ

Синтезированы олигоизопрены (ОИ), олигостирола (ОС) и их соолигомеры (СО) с концевыми амидными группами на основе углеводородных мономеров методом радикальной полимеризации в присутствии 2,2'-азо-бис-изобутироамида (АБИА). Исследована химическая структура полученных олигомеров методом ИК-спектроскопии. Изучение термических свойств синтезированных ОИ и СО методом ДСК показало, что T_c соолигомеров зависит от соотношения исходных мономеров. Данные ТГА свидетельствуют о процессе термического разложения (в интервале температур от 25 до 600 °С, со скоростью нагрева 10 °С/мин). Исследование реологического поведения как функции температуры демонстрирует нелинейную зависимость, типичную для не-ньютоновских жидкостей, которая подтверждает образование водородных связей между амидными группами полученных соолигомеров.

ВВЕДЕНИЕ. Функционализированные олигомеры привлекают все большее внимание исследователей [1, 2]. Введение в состав олигомеров реакционноспособных групп, например амидных, полярность которых обеспечивает образование дополнительных физических связей, представляет значительный интерес для получения композиционных полимерных материалов различного назначения.

В литературе известны способы получения олигомеров с концевыми функциональными группами (–ОН, –СООН, –NH₂) методами радикальной полимеризации и соолигомеризации диенов с различными винильными мономерами при иницировании процесса H₂O₂, а также инициаторами, содержащими в радикалах соответствующие функциональные группы, например, азо-бис-изобутирогидразид, азо-бис-изобутирогидразоны и другие [3–6]. 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. Карбоцепные полимеры на основе таких олигомеров характеризуются хорошими адгезией к поверхностям разных материалов и диэлектрическими характеристиками, высокой влагостойкостью и стойкостью к агрессивным средам.

Цель работы — получение олигомеров и соолигомеров с концевыми амидными группа-

ми на основе изопрена и стирола, изучение их физико-химических свойств в зависимости от соотношения исходных мономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез олигомеров и соолигомеров с концевыми амидными группами на основе мономеров (изопрена, стирола) при иницировании АБИА проводили в растворе метилового спирта при температуре 100 °С и разных соотношениях мономер—инициатор в течение 10 ч. Выход продуктов составил 30–40 % в зависимости от соотношения мономер—инициатор.

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

Удельную теплоемкость и температуру стеклования образцов в атмосфере сухого азота определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра Mettler Toledo (фирма Giessen, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне температур от –100 до +250 °С.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе TGA Q-50 в интервале температур от 25 до 600 °С, со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота.

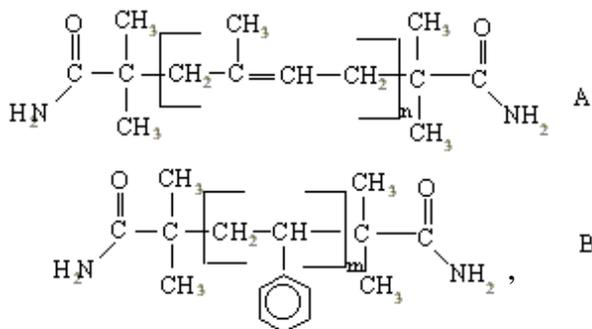
Физико-химические переходы продуктов реакции изучали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в интервале температур от 100 до 600 °С. Реологические характерис-

тики олигомеров и сополимеров с амидными группами измеряли на приборе TA Instruments AR2000EX (Англия) со скоростью сдвига γ при разных соотношениях реагентов и разных температурах. Молекулярные массы синтезированных продуктов определяли методом эббулиоскопии в бензольном растворе; амидные группы находили изоцианатным титрованием. Функциональность по амидным группам f рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{\text{ФГ \%} \cdot M_n}{100 \text{Э}_{\text{ФГ}}},$$

где ФГ % — содержание функциональных групп; M_n — среднечисленная молекулярная масса; $\text{Э}_{\text{ФГ}}$ — эквивалентная масса функциональной группы.

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



где $n = 50-60$; $m = 90-100$.

В табл. 1 приведены характеристики синтезированных реакционноспособных ОИ с амидными группами, молекулярная масса олигомеров регулируется соотношением концентраций мономер : инициатор (ОИ (50:1) с молекулярной массой 3400, ОИ (100:1) — 4200, ОИ (200:1) — 9700. Полученные реакционноспособные олигомеры практически бифункциональны.

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

В ИК-спектре инициатора АБИА (рис. 1, спектр 1) наблюдаются характерные интенсив-

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных реакционноспособных ОИ с амидными группами

Олигомер [М]/[И]	M	C^* , %	Функциональность	Выход, %
ОИ (50:1)	3400	2.48	1.92	45
ОИ (100:1)	4200	2.10	2.00	40
ОИ (200:1)	9700	0.88	1.94	31

* C — содержание амидных групп.

ные полосы валентных колебаний в области $3150-3450 \text{ см}^{-1}$ NH_2 (с максимумами 3188, 3401, 3429 см^{-1}), валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (с максимумом 1671 см^{-1}) и деформационных колебаний в области $1500-1600 \text{ см}^{-1}$ NH_2 (с максимумами $1574, 1629 \text{ см}^{-1}$) амидной группы ($-\text{CONH}_2$). В областях $1300-1500 \text{ см}^{-1}$ и $600-900 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы деформационных колебаний CH -, CH_2 -, CH_3 -групп.

В ИК-спектре (рис. 1, спектр 2) синтезированного ОИ с концевыми амидными группами наблюдаются полосы валентных колебаний NH_2 с максимумами $3467, 3408 \text{ см}^{-1}$, полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (с максимумами $1675, 1643 \text{ см}^{-1}$, 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 $2900-3200 \text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре (рис. 1, спектр 3) синтезированного ОС 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) СО 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) ОС и соолигомера изопрена со стиролом прописывается ряд полос, относящихся к валентным колебаниям в области $3000-3200 \text{ см}^{-1}$

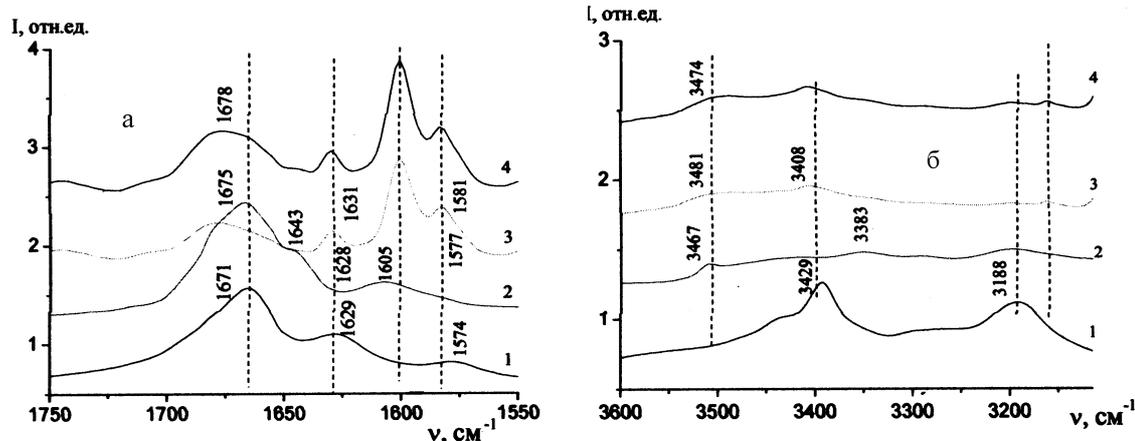


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров в областях 1750—1550 (а); 3600—3200 см⁻¹ (б) для АБИА (1); ОИ (2); ОС (3) и их СО (4) с амидными группами.

и деформационным колебаниям в области 1800—2200 см⁻¹ СН-групп фенильного кольца.

Таким образом, наличие в ИК-спектрах ОИ, ОС и их СО с концевыми амидными группами полос поглощения, характерных для амидных групп, свидетельствуют об образовании олигомеров предложенного строения.

Для изучения реологических характеристик ОИ и СО была исследована зависимость вязкости от температуры. На рис. 2 представлена логарифмическая зависимость вязкости ОИ и СО с амидными группами от 1/T.

Характер зависимости $\lg \eta(1/T)$ дает основание считать, в соответствии с данными работ [7] и [8], что в интервале температур 40—100 °С в исследованных олигомерах и СО существует высокотемпературный переход. Как видно из рис. 2, при 50 °С наблюдается излом, кривая разделяется на 2 части, зависимость не подчиняется закону Ньютона, что может быть связано с сильными водородными связями между амидными группами.

Следует отметить, что в ОИ возможно образование межмолекулярной водородной связи между С=О и N—H амидных групп, которое можно представить следующей схемой:

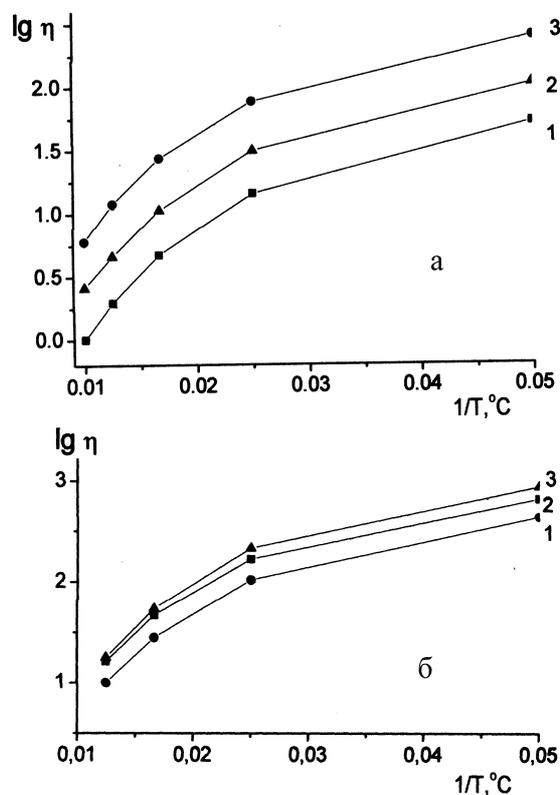
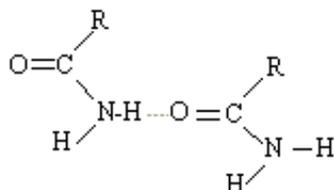


Рис. 2. Логарифмическая зависимость вязкости от температуры для образцов ОИ 50:1 (1), 100:1 (2), 200:1 (3) (а) и СО изопрен/стирол 50/50 (1), 70/30 (2), 30/70 (3) (б).

Как видно из приведенных ИК-спектров, при повышении температуры (рис. 3, а) в области валентных колебаний С=О появляется широкая полоса с максимумом 1666 см⁻¹ (амид I),

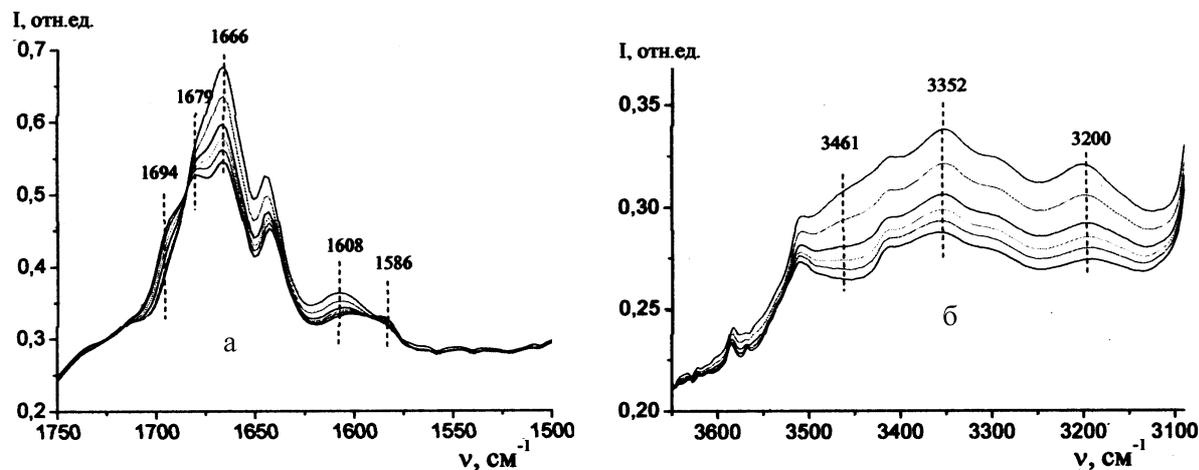


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров для ОИ в областях 1750—1500 (а), 3600—3100 см⁻¹ (б) при разных температурах: 1 — 30; 2 — 50; 3 — 70; 4 — 80; 5 — 90; 6 — 100 °С.

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики ОИ и СО

Образец	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p,$ кДж/(кг·К)	$T_{нач. разл}$	$T_{кон. разл}$
			°С	
ОИ (50:1)	-65	0.425	360	470
ОИ (100:1)	-59	0.436	365	475
ОИ (200:1)	-55	0.480	368	479
ОС	50	0.260	228	390
СО (70/30) изопрен/стирол	-43	0.425	346	450
СО (50/50) изопрен/стирол	-33	0.401	325	430
СО (30/70) изопрен/стирол	-25	0.294	316	410

при нагревании происходит уменьшение интенсивности полосы в сторону больших частот, образуется более широкая полоса с максимумами 1679 и 1974 см⁻¹, что связано с образованием менее связанных и свободных NH₂-групп. В области деформационных колебаний NH-группы интенсивность полосы падает с максимумом 1608 см⁻¹, а интенсивность полосы 1586 см⁻¹ (амид II) увеличивается.

Симбатно изменяется интенсивность полосы валентных колебаний с максимумом 3200 см⁻¹, уменьшается и увеличивается интенсивность полос валентных колебаний с максимумами 3352, 3461 см⁻¹, которые относятся к водородно-связанным NH-группам.

Согласно данным ДСК (табл. 2, рис. 4), все полученные ОИ и СО имеют аморфную структуру. Значения температур стеклования и теплоемкостей для полученных образцов зависят от природы мономеров.

Так, закономерно снижается температура стеклования СО по сравнению с ОС, чем больше содержится в СО изопрена, тем температура стеклования СО сдвигается в сторону низких температур. Для ОИ температура стеклования находится

Так, закономерно снижается температура стеклования СО по сравнению с ОС, чем больше содержится в СО изопрена, тем температура стеклования СО сдвигается в сторону низких температур. Для ОИ температура стеклования находится

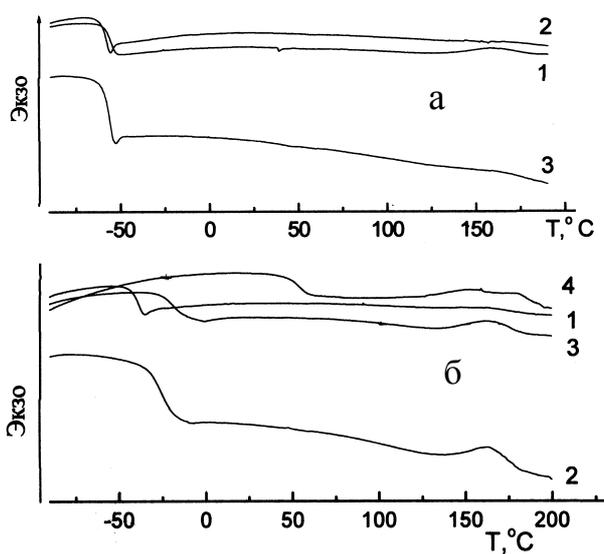


Рис. 4. Кривые ДСК для ОИ 50:1 (1), 100:1 (2), 200:1 (3) (а) и для СО 70/30 изопрен/стирол (1), 50/50 (2), 30/70 (3), ОС (4) (б).

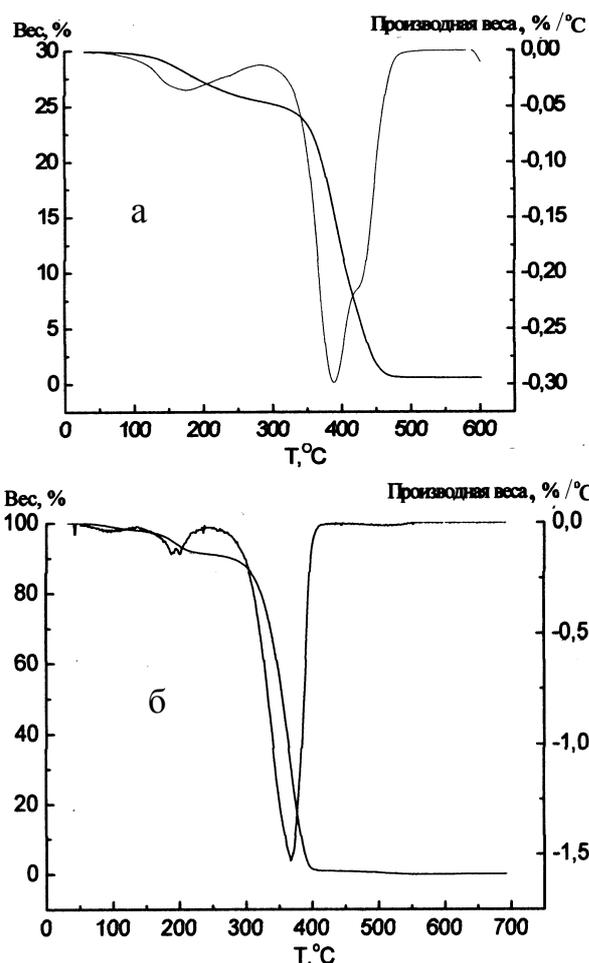


Рис. 5. Кривые ТГА для ОИ (а) и ОС (б) с амидными группами.

дится в пределах от -55 до -65 °С, что значительно ниже температуры стеклования СО от -25 до -43 °С и ОС 50 °С.

Данные термогравиметрических исследований синтезированных функциональных ОИ и СО представлены в табл. 2 и на рис. 5.

Как следует из термогравиметрических кривых ТГА, процесс разложения ОИ и СО проходит в две стадии. Первая стадия потери массы для ОИ (рис. 5, а) происходит в интервале температур 150 — 200 °С, наблюдается небольшая потеря массы (порядка 10 %), что свидетельствует о наличии в ОИ низкокипящих примесей. Начало разложения ОИ при 360 °С, вторая стадия термического разложения ОИ при 420 °С (50 % потери массы), полное разложение образца происходит при температуре 470 °С.

Разложение ОС с амидными группами начинается при 228 °С, температура термического разложения — 354 °С (50 % потери массы), полное разложение образца происходит при температуре 390 °С.

Наличие в СО изопренового блока приводит к повышению температуры разложения СО по сравнению с ОС (табл. 2, рис. 5, б), а также наблюдается улучшение свойств синтезированных функциональных СО: 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 с полиизоцианатами, полиэпоксидами и другими полифункциональными соединениями, а также возможно их применение как модификаторов композиционных алкидных покрытий в лакокрасочной промышленности [9].

РЕЗЮМЕ. Синтезовано олигоізопрени (ОІ), олигостиролі (ОС) та їх соолігомери (СО) з кінцевими амідними групами на основі вуглеводневих мономерів методом радикальної полімеризації в присутності 2,2'-азо-біс-ізобутіроаміду (АВІА). Досліджено хімічну структуру отриманих олигомерів методом ІЧ-спектроскопії. Вивчення термічних властивостей синтезованих ОІ та СО методом ДСК показало, що T_g соолігомерів залежить від співвідношення вихідних мономерів. Дані ТГА свідчать про процес термічного розкладу (в інтервалі температур від 25 до 600 °С, зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв). Дослідження реологічної поведінки як функції температури демонструє нелінійну залежність, типову для не-ньютонівських рідин, що підтверджує утворення водневих зв'язків між амідними групами отриманих соолігомерів.

SUMMARY. Amide terminated oligoisoprene (OI) and oligostyrene (OS) as well as their co-oligomers (CO) were synthesized by free radical polymerization of isoprene and styrene with different amide-functionality from the hydro-carbon monomers in the presence of 2,2'- azo-bis-isobutiroamide (ABIA). Their chemical structure was investigated by FTIR spectroscopy. Investigation of the thermal properties by DSC showed that the glass transition temperature (T_g) of the co-oligomers strongly depends on the ratios between the initial monomers. Their TGA data demonstrate an onset of the thermal degradation reaction at (the temperature ranged from 25 to 600 °C, the heating rate was 10 °C/min). Investigation of a rheological behavior as a function of temperature

demonstrated non-linear dependency typical for non-Newtonian fluids, which confirms the formation of the hydrogen bonds between the amide groups of the obtained co-polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baskaran D., Dhara M.G., Sivaram S.* // Polym. Bull. -2009. -№ 63. -P. 185—196.
2. *Degirmenci M., Izgin O., Acikses A., Genli N.* // Reactive & Functional Polymers. -2010. -№ 70. -P. 28—34.
3. *Пат. на корисну модель UA 47180 U МПК(2009) C07CF.* -Опубл. 25.01.2010; Бюл. № 2.
4. *Гудзенко Н.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А.* // Полімер. журн. -2010. -**32**, № 2. -С. 153—157.
5. *Bus'ko N.A., Grishchenko V.K., Barantsova A.V. et al.* // Kautshuk Gummi Kunststoffe. -2010. -№ 1-2. -P. 36—39.
6. *Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А.* // Полімер. журн. -2011. -**33**, № 2. -С. 159—164.
7. *Шумкий В.Ф., Зубко С.А., Лицов Н.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. -1972. -№ 6. -С. 1409—1413.
8. *Жарков В.В., Рудневский Н.К.* // Там же. Б10. -1968. -№ 7. -С. 29—32.
9. *Бубнова А.С., Гудзенко Н.В., Баранцова А.В. и др.* // Тез докл. "Коррозия-2010". -Львів, 2010, 8—10 червня 2010. -С. 380—382.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 23.04.2012