

УДК 541.64:678.6

## Синтез и исследование химической структуры блоксополимеров касторового масла на основе олигомерных азоинициаторов

Н.А. Бусько, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, Ю.А. Сильченко, Я.В. Кочетова, Н.В. Гудзенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина, [oligomer8@bigmir.net](mailto:oligomer8@bigmir.net)

*Разработаны методы синтеза олигомерных азоинициаторов касторового масла с разным количеством иницирующих центров. Методом ИК-спектроскопии исследованы химическая структура и кинетические закономерности их образования. Методом термоинициированной радикальной полимеризации синтезированы три серии блоксополимеров на основе олигомерных азоинициаторов касторового масла и стирола при разных мольных соотношениях. Проведены кинетические исследования образования блоксополимеров методом дифференциальной калориметрии на калориметре ДАК1-1А. Изучен процесс образования блоксополимеров двумя методами – одностадийный и двухстадийный. Показано, что наиболее оптимальным является одностадийный метод синтеза блоксополимеров при использовании олигомерного инициатора касторового масла с тремя иницирующими центрами при мольном соотношении ОАИ/стирол=1/140.*

**Ключевые слова:** блоксополимеры, олигомерные азоинициаторы, касторовое масло, радикальная полимеризация.

### Введение.

Широкое использование растительных масел как возобновляемого сырья для синтеза полимерных материалов обусловлено экологическими и энергетическими проблемами, возникшими в современном мире в связи с исчерпанием основных источников сырья для полимерной химии и значительным накоплением промышленных и бытовых отходов. В этом аспекте создание биополимеров является одной из важнейших проблем современной полимерной науки. Природное происхождение растительных масел позволяет получать на их основе биосовместимые и биоразлагаемые полимеры. Строение растительных масел, которые представляют собой, с химической точки зрения, триглицериды жирных кислот различной молекулярной массы, содержащие ненасыщенные связи и функциональные группы, позволяет получать на их основе широкий спектр полимерных материалов различного назначения [1–4]. Триглицеридные масла широко используют в производстве органических покрытий, однако они имеют невысокую твердость и низкую химическую стойкость. Чтобы получить покрытия с улучшенными свойствами масла модифицируют различными методами. Среди них важное место занимают методы сополимеризации масел с виниловыми мономерами [5–7]. Наиболее часто для этой цели используют

мономеры винилового ряда (стирол, винилтолуол, акрилаты), а также 1,3-диены. Модификация растительных масел мономерами винилового ряда приводит не только к увеличению твердости и химической стойкости, но и к значительному улучшению водостойкости и диэлектрических показателей пленок. Эти продукты модификации используют для приготовления полиграфических, строительных красок и для других целей.

Перспективным является метод получения блоксополимеров (БСП) радикальной полимеризацией при использовании олигомерных иницирующих систем (олигомерных инициаторов и макроинициаторов). Олигомерными инициаторами (макроинициаторами) являются полимеры или олигомеры, содержащие в основной цепи группы, способные в определенных условиях инициировать полимеризацию мономера, образующего второй блок. Этот метод позволяет получать БСП, содержащие блоки различной природы, т. е. полимеризационные и поликонденсационные, аморфные и кристаллические, карбо- и гетероцепные и т. д., а также вводить с макроинициатором четко охарактеризованные по структуре и молекулярным массам блоки [8–10].

Целью данной работы была разработка метода синтеза олигомерных азоинициаторов (ОАИ) с различным

Таблица 1. Основные характеристики исходных веществ

<p style="text-align: center;">Касторовое масло</p> $\begin{array}{c} \text{O} & \text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_5 \\ \parallel &   \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \\   &   \\ \text{O} & \text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_5 \\ \parallel &   \\ \text{CH} - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \\   &   \\ \text{O} & \text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_5 \\ \parallel &   \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \end{array}$	<p>Вязкость – 97,6 Па·с (50 °С)                  Плотность – 0,951–0,966 г/см<sup>3</sup>                  Температура плавления – от -8 до -18 °С                  Показатель преломления <math>n_D^{20}</math> – 1,477–1,480                  Гидроксильное число – 4,90–5,12 %</p>
<p style="text-align: center;">азо-бис-изобутирогидразон циклогексана</p> 	<p><math>T_{пл} = 116-120</math> °С,                  содержание азота 7,2 %,                  газовое число 57,4 мл/г</p>

количеством иницирующих центров на основе касторового масла и установление закономерностей процессов формирования блоксополимеров заданного строения термоинициированной радикальной полимеризацией с использованием полученных олигомерных инициаторов.

**Экспериментальная часть.**

**Материалы.**

Для синтеза ОАИ было использовано касторовое масло (КМ) (табл. 1), которое производится в Украине (Лубныфарм, ПАО, г. Лубны, Полтавская обл.) и мономерный бифункциональный азоинициатор азо-бис-изобутирогидразон циклогексана (АГН-ЦГ) [11]. КМ было высушено путем отгона под вакуумом азеотропной смеси воды с бензолом. Толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ 80/20) для синтеза перегоняли в вакууме, чистоту продукта контролировали по показателю преломления.

Для синтеза БСП использовали мономер стирол очищенный по стандартной методике [12].

**Синтез макротриизоцианата касторового масла.**

При взаимодействии КМ с избытком 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) синтезирован макротриизоцианат касторового масла (МТИКМ). К 2,4-ТДИ (3,1 моль) постепенно добавляли касторовое масло (1 моль) при тщательном перемешивании. Реакцию контролировали методом ИК-Фурье спектроскопии по уменьшению интенсивности полосы поглощения NCO-групп при 2270 см<sup>-1</sup> до 50 %. Количество изоцианатных групп в конечном продукте определяли титрометрическим методом (NCO – 4,5 %,  $\eta = 94$  Па·с). Полученный продукт представляет собой прозрачную светло-желтую жидкость.

**Синтез олигомерных азоинициаторов касторового масла.**

Для синтеза ОАИ в двугорлую круглодонную колбу с мешалкой помещали 5–10 г (1 моль) МТИКМ, к которому добавляли раствор в толуоле с заданным количеством молей АГН-ЦГ. Смесь тщательно перемешивали. Кинетические закономерности реакции взаимодействия изоцианатных групп МТИКМ с гидразонными

группами АГН-ЦГ изучали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker) по изменению интенсивности полосы поглощения NCO-групп. Реакция проходила при комнатной температуре от 4 до 6 ч. Изоцианатные группы, которые не прореагировали, блокировали метиловым спиртом.

**Синтез блоксополимеров.**

При синтезе блоксополимеров касторовое масло – стирол (БСП КМСТ) к раствору ОАИ в бензоле добавляли мономер стирола (Ст) при разных мольных соотношениях ОАИ:Ст. БСП синтезировали в металлических реакторах при температуре 95 °С на протяжении 10 ч. Полученные БСП высаживали в метанол и сушили в вакууме до постоянного веса.

**Методы исследования.**

Кинетические исследования проводили методом дифференциальной калориметрии на калориметре ДАК1-1А при температуре 95 °С. Исходя из представления об аддитивном вкладе теплоты образования каждого компонента в суммарное тепловыделение при реакции, определяли площадь под кривой тепловыделения и, зная теплоты полимеризации каждого компонента [13, 14], рассчитывали конверсию (степень превращения) мономеров. После прекращения кинетического контроля образцы вакуумировали и определяли выход продуктов.

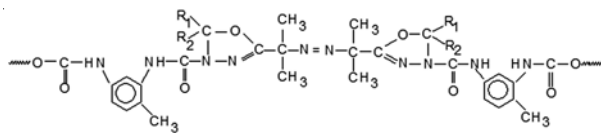
Химическое строение синтезированных ОАИ и БСП подтверждали методами ИК-спектроскопии. ИК-спектры были сняты на ИК-Фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker) методом раздавленной капли между стеклами КВг.

**Результаты исследования и их обсуждение.**

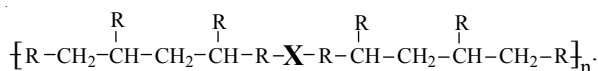
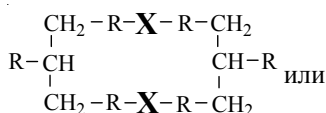
Разработаны методы синтеза олигомерных азоинициаторов касторового масла (ОАИ КМ) на основе мономерного азоинициатора азо-бис-изобутирогидразона циклогексана (АГН-ЦГ) и триизоцианата касторового масла (МТИКМ)  $M_n \approx 1500 \pm 200$ .

Строение ОАИ задавали мольным соотношением АГН-ЦГ и МТИКМ. При мольном соотношении АГН-ЦГ:МТИКМ = 1:2 олигомерный азоинициатор (ОАИ КМГЦГ 1/2) имеет строение:

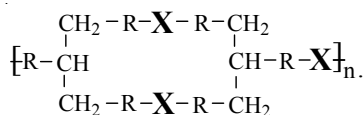
$$R-CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{CH}-R-\mathbf{X}-R-\overset{\overset{R}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{R}{|}}{CH}-CH_2-R,$$
 где:  $R$  – цепи касторового масла;  $\mathbf{X}$  – блок азоинициатора:



При мольном соотношении АГН-ЦГ: МТИКМ = 1:1 олигомерный азоинициатор (ОАИ КМГЦГ 1/1) может иметь строение:



При мольном соотношении АГН-ЦГ:МТИКМ = 3:2 получен олигомерный азоинициатор (ОАИ КМГЦГ 3/2), который может иметь следующее строение:



Методом ИК-спектроскопии исследовали кинетические закономерности реакции образования ОАИ (рис. 1, 2). В качестве аналитических были выбраны полоса поглощений NCO-групп 2267  $\text{cm}^{-1}$  и полосы валентных колебаний СН-групп, которые не меняются в процессе реакции, в области 3124–2759  $\text{cm}^{-1}$ . Рассчитывали площади под соответствующими полосами. В результате кинетических исследований установлено, что в процессе синтеза олигомерного инициатора ОАИ

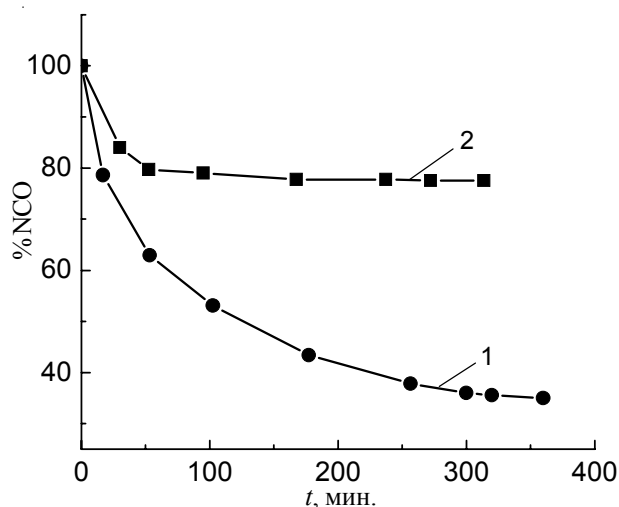


Рис. 1. Кинетические кривые образования олигомерных азоинициаторов: 1 – ОАИ КМГЦГ 1/1; 2 – ОАИ КМГЦГ 1/2

КМГЦГ 1/2 содержание изоцианатных групп снизилось до 70 % за 4 ч., а в процессе синтеза олигомерного инициатора ОАИ КМГЦГ 1/1 содержание изоцианатных групп снизилось до 35 % за 6 ч.

Химическое строение ОАИКМ и исходных компонентов подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 2). Наиболее характеристическими полосами для макродиизоцианата касторового масла (рис. 2, кривая 1) является полоса валентных колебаний уретановых NH-групп при 3340  $\text{cm}^{-1}$ , полоса деформационных колебаний уретановых NH-групп при 1536  $\text{cm}^{-1}$ , полоса валентных колебаний NCO групп при 2270  $\text{cm}^{-1}$ , полоса валентных колебаний связей C–O– сложноэфирных групп КМ при 1223  $\text{cm}^{-1}$ , полосы валентных колебаний C=O сложноэфирных и уретановых групп могут входить в сложную полосу колебаний в области 1660–1770  $\text{cm}^{-1}$  с максимумом 1734  $\text{cm}^{-1}$  и плечом при 1709  $\text{cm}^{-1}$ .

В ИК-спектре АГН-ЦГ присутствуют полосы, характерные для валентных колебаний C=O – 1678  $\text{cm}^{-1}$ , C=N – 1644  $\text{cm}^{-1}$ , N–H – 3306  $\text{cm}^{-1}$ .

В спектре ОАИ в основном присутствуют полосы, характерные для КМ с оксадиазолинил карбаматными группами: полоса валентных колебаний уретановой NH-группы при 3327  $\text{cm}^{-1}$ , полоса деформационных колебаний уретановой NH-группы при 1535  $\text{cm}^{-1}$ , полоса валентных колебаний C–O– сложноэфирных групп при 1224  $\text{cm}^{-1}$ , полосы валентных колебаний C=O сложноэфирных и уретановых групп могут входить в сложную полосу колебаний в области 1660–1770  $\text{cm}^{-1}$  с максимумом 1730  $\text{cm}^{-1}$  и плечом 1708  $\text{cm}^{-1}$ . Из полос, характерных для АГН-ЦГ, только полоса валентных колебаний C=O прописывается при 1678  $\text{cm}^{-1}$  плечом к сложной полосе валентных колебаний C=O сложноэфирных и уретановых групп, остальные перекрываются полосами колебаний МТИКМ. В спектре нет полосы валентных колебаний NCO-групп, т.к. оставшиеся изоцианатные группы заблокированы метиловым спиртом.

На основе ОАИ с одним иницирующим центром (–N=N–) – ОАИ КМГЦГ 1/2, с двумя иницирующими центрами – ОАИ КМГЦГ 1/1 и ОАИ КМГЦГ 3/2 с тре-

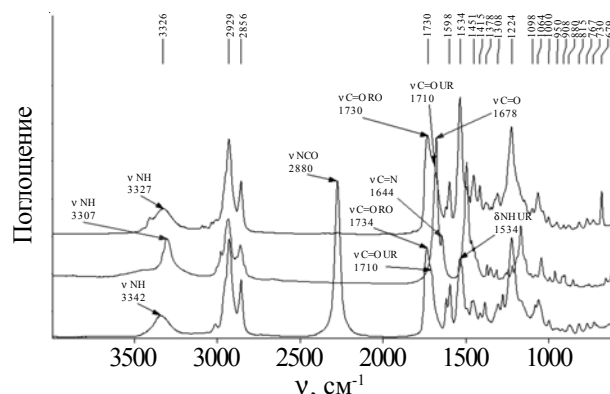
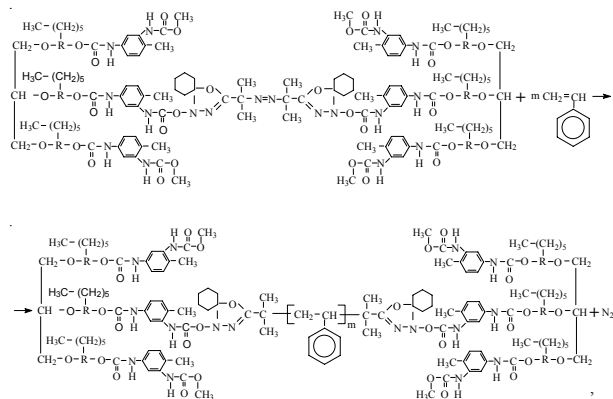


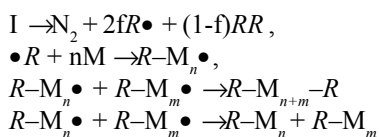
Рис. 2. ИК-спектры: 1 – МТИКМ; 2 – АГН-ЦГ и 3 – ОАИ КМГЦГ 1/1

мя инициирующими центрами и мономером стирола методом термоинициированной радикальной полимеризации были получены БСП типа АБА, где А – блок касторового масла, Б – блок олигостирола, с разной длиной жесткого олигостирольного блока, которая задавалась мольным соотношением ОАИ/мономер = 1/140, 1/200 и 1/400. Например, реакция с ОАИ КМГЦГ 1/2 проходит по следующей схеме:



где: *R* – цепь касторового масла.

В соответствии с общей схемой полимеризации стирола:



основным продуктом синтеза является БСП типа АБА, где А – блок касторового масла, Б – блок олигостирола, так как при полимеризации стирола обрыв осуществляется рекомбинацией и для него практически отсутствует обрыв диспропорционированием. Однако на стадии инициирования есть вероятность выхода первичных радикалов из “клетки” и, возможно, они не инициируют полимеризацию стирола (эффективность

$f < 1$ ). Для большинства азоинициаторов эта величина равна 0,7 [15], соответственно, около 30 % инициатора может расходоваться на образование продукта типа АА и не содержать стирольный блок.

Реакции синтеза БСП касторового масла со стиролом (БСП КМСТ) (рис. 3) контролировали методом ИК-спектроскопии по изменению полосы колебаний двойных связей в стироле при 1630  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с неизменными полосами валентных колебаний СН-групп в области 3124–2759  $\text{cm}^{-1}$ .

Химическое строение БСП и исходных веществ исследовали методом ИК-спектроскопии (рис. 4).

В ИК-спектре мономера стирола (рис. 4, кривая 1) присутствуют полосы валентных колебаний СН-групп с максимумами 3087, 3063 и 3030  $\text{cm}^{-1}$ , полоса деформационных колебаний С=C-групп с максимумом 1630  $\text{cm}^{-1}$ , полосы деформационных колебаний СН-групп фенильного кольца с максимумами 1601 и 1576  $\text{cm}^{-1}$ .

В ИК-спектрах БСП, синтезированных на основе ОАИ КМГЦГ 1/2 и мономера стирола при мольных соотношениях ОАИ КМГЦГ 1/2 / стирол = 1/140 (рис. 4, кривая 3) и 1/400 (рис. 4, кривая 4), присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний как олигостирола, так и ОАИ касторового масла, но некоторые полосы изменились. Симметричная полоса валентных колебаний групп С=О при 1725  $\text{cm}^{-1}$  и дублетные полосы валентных колебаний С–О (сложноэфирных) при 1225 и 1170  $\text{cm}^{-1}$  изменили свой профиль. В БСП полоса валентных колебаний С=О-групп расширилась и разделилась на ряд полос – 1675, 1704  $\text{cm}^{-1}$  (дублет) и 1736  $\text{cm}^{-1}$ . Аналогичные изменения наблюдали в полосах валентных колебаний С–О сложноэфирных групп: дублет 1170 и 1225  $\text{cm}^{-1}$  перераспределился в сложную полосу с максимумами 1154, 1184, 1206 и 1225  $\text{cm}^{-1}$ . Отсутствие полосы колебаний двойных связей стирола (1630  $\text{cm}^{-1}$ ) свидетельствует об образовании блока олигостирола.

Таким образом, синтезированы три серии БСП на основе ОАИ КМ с разным количеством инициирующих центров и стирола при трех мольных соотношениях.

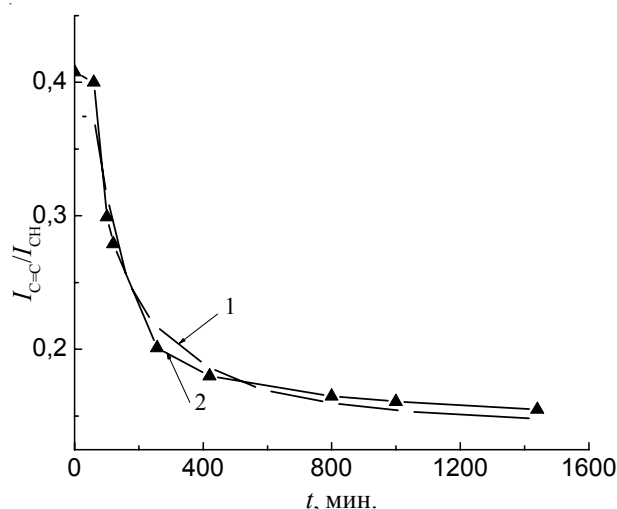


Рис. 3. Кинетические кривые образования БСП на основе ОАИ КМГЦГ 1/2: 1 – БСП КМ-СТ 1/140; 2 – БСП КМ-СТ 1/400

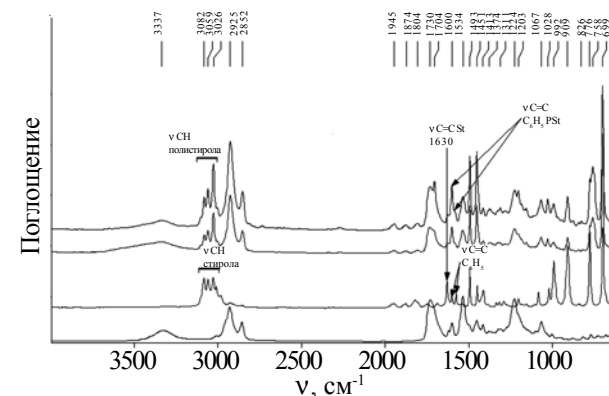


Рис. 4. ИК-спектры: 1 – ОАИ КМГЦГ 1/2; 2 – стирол; БСП на основе ОАИ КМГЦГ 1/2: 3 – БСП КМ-СТ 1/140; 4 – БСП КМ-СТ 1/400

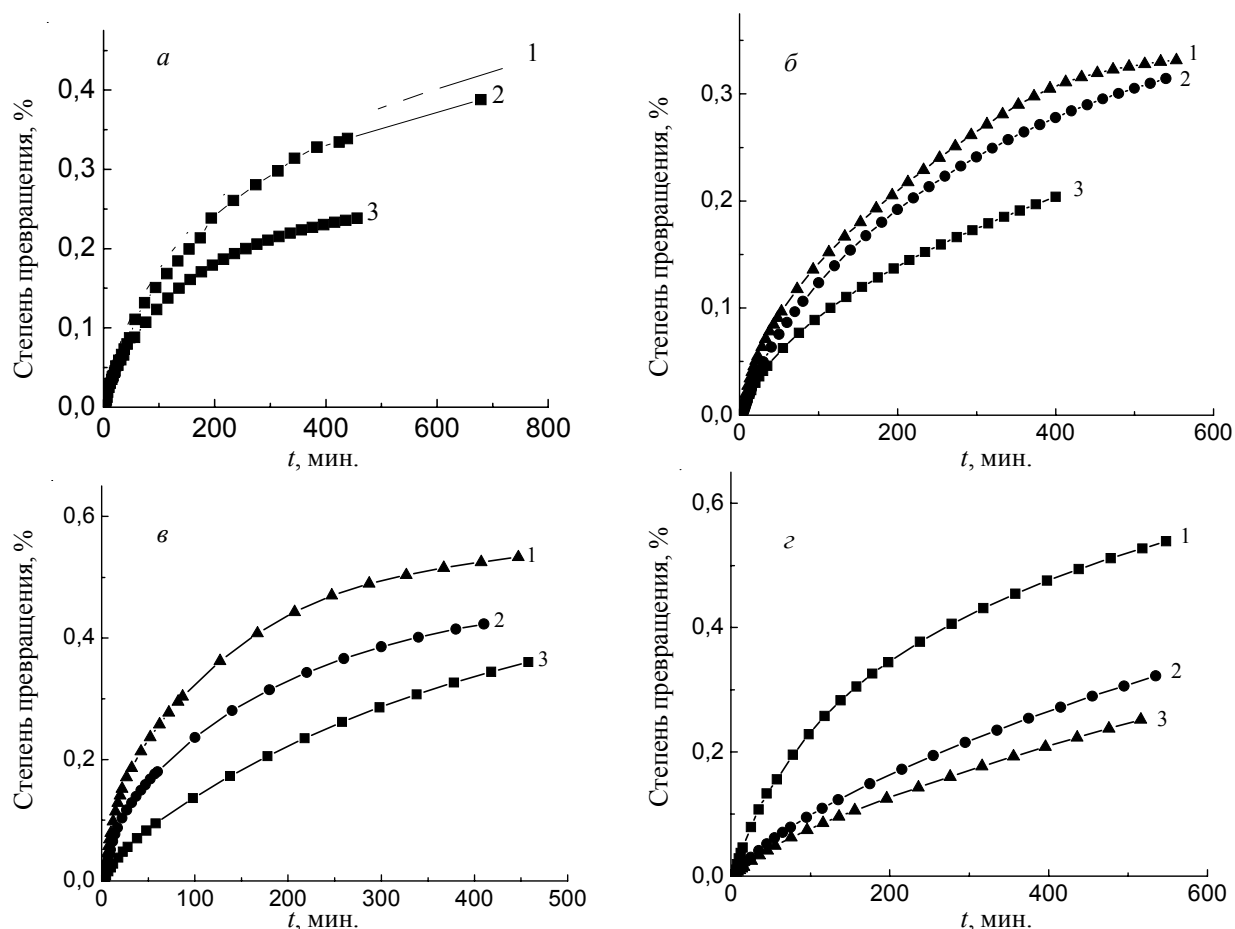


Рис. 5. Кинетические зависимости образования БСП одностадийно на основе стирола и ОАИ КМГЦГ при соотношении компонентов: 1/2 (а); 1/1 (б); 3/2 (в); двухстадийно на основе стирола и ОАИ КМГЦГ 1/2 (г) при мольных соотношениях ОАИ/Ст: 1 – БСП 1/140; 2 – БСП 1/200; 3 – БСП 1/400

Исследованы их строение и кинетика образования методом ИК-спектроскопии.

Для определения наиболее оптимальных условий синтеза (времени полимеризации, температурного

режима, степени превращения и т.д.) были проведены кинетические исследования процессов образования БСП методом дифференциальной калориметрии на калориметре ДАК1-1А при температуре 95 °С (рис. 5).

Таблица 2. Кинетические параметры синтеза блоксополимеров

Соотношение ОАИ/стирол, моль/моль	Конц. М, моль/л	Выход БСП, %	Скорость полимеризации ( $V_0 \cdot 10^{-4}$ ), л/(моль·с)
БСП КМГЦГ (1/2) одностадийный			
1/140	7,20	43	1,720
1/200	7,57	38	1,616
1/400	8,12	23	1,381
БСП КМГЦГ (1/1) одностадийный			
1/140	7,81	33	1,548
1/200	8,05	31	1,489
1/400	8,39	20	1,19
БСП КМГЦГ (2/3) одностадийный			
1/140	6,89	53	3,261
1/200	7,34	42	2,704
1/400	7,98	36	1,756
БСП КМГЦГ Д (1/2) двухстадийный			
1/140	7,21	54	2,427
1/200	7,59	32	1,158
1/400	8,13	25	0,962

Так как реакции между изоцианатными группами КМ и гидразонными группами АГН-ЦГ (образование ОАИ) и полимеризация стирола независимы друг от друга, проведены кинетические исследования синтеза БСП двумя методами – одно- и двухстадийным (рис. 5). Первые три серии БСП синтезировали одностадийно (рис. 5а–в), то есть реакцию синтеза ОАИ и БСП проводили одновременно при разных мольных соотношениях (МТИКМ/АГН-ЦГ)/Ст. Последнюю серию (рис. 5г) синтезировали двухстадийным методом, т. е. сначала синтезировали олигомерный азоинициатор ОАИ КМГЦГ 1/2, а затем полимеризовали стирол при разных мольных соотношениях ОАИ/Ст.

Для всех четырех серий с уменьшением доли содержания инициатора, т. е. уменьшением вязкости системы, наблюдали закономерное уменьшение скорости полимеризации [16].

При сравнении двух методов синтеза БСП (рис. 5а и г, табл. 2) наблюдали разницу в начальных скоростях полимеризации и в выходах БСП. Для соотношений 1/200 и 1/400, скорость двухстадийного синтеза меньше, чем одностадийного. Для соотношения 1/140 скорость полимеризации при одностадийном (О) синтезе меньше, чем при двухстадийном (Д). Это может быть связано с тем, что для соотношения 1/140 вязкость системы больше, чем для двух остальных.

Показано, что по скорости иницирования полимеризации инициаторы располагаются в следующем ряду ОАИ 2/3 > ОАИ 2/1 > ОАИ 1/1. При этом с увеличением количества иницирующих центров возрастает скорость полимеризации. Уменьшение скорости полимеризации при использовании инициатора с двумя иницирующими центрами (ОАИ 1/1) по сравнению с (ОАИ 1/2) возможно связано с тем, что получается более вязкая система и возможно образование сшитой структуры.

## Литература

1. Sharmin E., Zafar F., Akram D., Alam M., Ahmad S. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review. *Industrial Crops and Products*, 2015, V. 76: 215-229.
2. Kim W., Argento A., Flanigan C., Mielewski D. F. Effects of soy-based oils on the tensile behavior of EPDM rubber. *Polymer Testing*, 2015, V. 46: 33-40.
3. Nosal H., Nowicki J., Warzaia M., Semeniuk I., Sabura E. Synthesis and characterization of alkyd resins based on Camelina sativa oil, glycerol and selected epoxidized vegetable oils as functional modifiers. *Progress in Organic Coatings*, 2016, V. 101: 553-568.
4. Garrison T. F., Kessler M. R., Larock R. C. Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings. *Polymer*, 2014, 55, no. 4: 1004-1011.
5. Guner F.S., Usta S., Erciyes A.T., Yagci Y. Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique. *J. of Coatings Technology*, 2000, V. 72: 107-110.
6. Gultekin M., Berker U., Erkal F.S., Erciyes A.T., Yagci Y. Styrenation of castor oil and linseed oil by macromer method. *Macromolecular Mater. and Engineering*, 2000, V. 283: 15-20.
7. Akbas T., Beker U.G., Guner F.S., Erciyes A.T., Yagci Y. Drying and semidrying oil macromonomers. III. Styrenation of sunflower and linseed oils. *J. of Appl. Polymer Sci.*, 2003, 88, no. 10: 2373-2376.
8. Ueda A., Agari Y., Nagai S., Minamii N. Synthesis of new macro-azo-initiators for block copolymerization. *Chem. Express*, 1989, 4, no. 3: 193-196.
9. Alli A., Hazer B., Baysal B. M. Determination of solubility parameters of cross-linked macromonomeric

В результате кинетических исследований установлено, что наиболее оптимальным является одностадийный метод синтеза БСП с использованием олигомерного инициатора касторового масла ОАИ 2/3 с тремя иницирующими центрами при мольном соотношении ОАИ/стирол=1/140, при котором наблюдаются наибольшие выход и скорость полимеризации.

### Выводы.

Таким образом, в результате проведенной работы изучены методы синтеза олигомерных азоинициаторов касторового масла с разным количеством иницирующих центров. Методом ИК-спектроскопии исследованы химическая структура и кинетические закономерности их образования. В результате кинетических исследований установлено, что реакция образования олигомерного инициатора ОАИ КМГЦГ 1/2 проходит полностью за 4 ч., а реакция образования олигомерного инициатора ОАИ КМГЦГ 1/1 – за 6 ч.

Радикальной термоиницированной полимеризацией синтезированы три серии блоксополимеров на основе олигомерных азоинициаторов касторового масла и стирола при разных мольных соотношениях. Исследованы их химическое строение и кинетика образования методом ИК-спектроскопии. Проведены кинетические исследования образования блоксополимеров методом дифференциальной калориметрии на калориметре ДАК1-1А. Изучен процесс образования блоксополимеров двумя методами – одно- и двухстадийным. Показано, что наиболее оптимальным является одностадийный метод синтеза блоксополимеров при использовании олигомерного инициатора касторового масла ОАИ 2/3 с тремя иницирующими центрами при мольном соотношении ОАИ/стирол=1/140.

Синтезированные блоксополимеры могут быть использованы как компатибилизаторы для улучшения свойств композиционных полимерных материалов.

initiators based on polypropylene glycol. Eur. Polym. J., 2006, **42**, no. 11: 3024–3031.

10. *Alli A., Hazer B.* Poly(N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. Europ. Polym. J., 2008, **44**, no. 6: 1701–1713.

11. *Gritsenko F. R., Falchenko Z. V., Busko N. A., Grishchenko V. K.* (1990) New initiators for radical polymerization. Vysokomol. Soed., Ser. B, 1990, Vol. 32: 728–734.

12. *Toroptseva A.M., Belgorodskaya K.V., Bondarenko V.M.* Laboratorniy praktikum po himii i technologii visokomolekulyarnih soedineniy [Laboratory workshop on chemistry and technology of high-molecular compounds]. L.: Himiya, 1972, 414 (in Russian).

13. *Lipatov Yu. S., Nesterov A.E., Gritsenko T.M., Veselovskiy R.A.* Spravochnik po himii polimerov [Handbook of Polymer Chemistry]. Kiev: Nauk. Dumka, 1971, 536 (in Russian).

14. *Berlin A.A., Volfson S.A.* Kineticheskiy metod v sineze polimerov [Kinetic method in the synthesis of polymers]. M.: Himiya, 1973, 341 (in Russian).

15. *Bagdasaryan H.S.* Teoriya radikalnoy polimerizatsii [Theory of radical polymerization]. M.: Nauka, 1966, 300 (in Russian).

16. *Gladishev G.P., Popov V.A.* Radikalnaya polimerizatsiya pri glubokih stepenyah prevrascheniya [Radical polymerization at deep degrees of conversion]. M.: Nauka, 1974, 243 (in Russian).

Поступила в редакцию 11 мая 2017 г.

## Синтез блоксополімерів рицинової олії на основі олігомерних азоініціаторів

*Н.А. Бусько, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, Ю.О. Сільченко, Я.В. Кочетова, Н.В. Гудзенко*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Розроблені методи синтезу олігомерних азоініціаторів рицинової олії з різною кількістю ініціюючих центрів. Синтезовані три серії блоксополімерів на основі олігомерних азоініціаторів рицинової олії та стиролу за різних мольних співвідношеннях методом радикальної термоініційованої полімеризації. Досліджені їх будова та кінетика утворення методом ІЧ-спектроскопії. Методом диференційної калориметрії на калориметрі ДАКІ-1А проведені кінетичні дослідження утворення блоксополімерів. Розраховані їх ступені полімеризації та виходи. Вивчен процес утворення блоксополімерів двома шляхами – одностадійним та двостадійним. Показано, що найбільш оптимальним є одностадійний метод синтезу блоксополімерів при застосуванні олігомерного ініціатора рицинової олії ОАІ 2/3 за мольного співвідношення ОАІ/стирол = 1/143.*

**Ключові слова:** блоксополімери, олігомерні азоініціатори, касторова олія, радикальна полімеризація.

## Synthesis of blockcopolymers of castor oil based on oligomeric azoinitiators

*N.A. Busko, V.K. Grishchenko, A.V. Barantsova, Yu.O. Silchenko, Ya.V. Kochetova, N.V. Gudzenko*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkiv's'ke shose, Kiyv, 02160, Ukraine, [oligomer8@bigmir.net](mailto:oligomer8@bigmir.net)

*Methods for the synthesis of oligomeric azoinitiators of castor oil with a different number of initiating centers have been developed. Their chemical structures and the kinetic depends of formation by IR-spectroscopy were studied. Three series of blockcopolymers were synthesized on the basis of oligomeric azoinitiators of castor oil and styrene at different molar ratios by the method of radical thermoinitiated polymerization. The kinetic studies of the formation of blockcopolymers were conducted by the method of differential calorimetry on the DAKI-1A calorimeter. The process of formation of blockcopolymers in two ways was studied: one-stage and two-stage. It is shown that the most optimal one is the one-step method for synthesizing blockcopolymers using an oligomeric initiator of castor oil with two initiated centers at a molar ratio OAI / styrene = 1/140.*

**Key words:** blockcopolymers, oligomeric azoinitiators, castor oil, radical polymerization.