

УДК 541.64:678.6

Синтез та властивості кремнійорганічних олігомерних фотоініціаторів

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна, oligomer8@bigmir.net

Розроблено метод синтезу мономерного фотоініціатора з ізофоронізоціанатною групою та досліджено кінетичні закономірності його утворення. Розроблено методи синтезу олігомерних фотоініціаторів (ОФІ) на основі фотоініціатора з ізофоронізоціанатною групою та кремнійорганічних олігомерів дигідрокси(полідиметилсилоксану) (ПДМС) і (3-амінопропіл)-триетоксисилану (АПТЕС). Досліджено кінетичні закономірності синтезу та будову отриманих ініціаторів методом ІЧ-спектроскопії. Вивчено термостабільність синтезованих кремнійорганічних олігомерних фотоініціаторів методом термогравіметричного аналізу та їх теплоємність методом ДСК.

Ключові слова: блоккополімери, олігомерні фотоініціатори, кремнійорганічні олігомери, радикальна фотополімеризація.

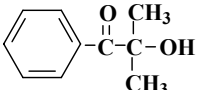
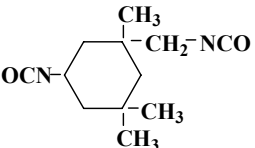
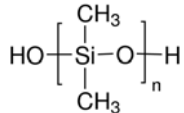
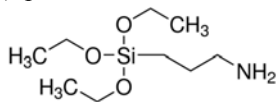
Вступ.

Застосування радикальної полімеризації у синтезі блоккополімерів (БКП) зумовлено набагато меншою його чутливістю до впливів, істотних для іонної полімеризації (чистота вихідної сировини, обмеження вибору мономерів), можливістю проводити реакцію у водному середовищі і розширенням діапазону використовуваних мономерів, у тому числі мономерів з функціональними групами і мономерів, які мають здатність до утворення макрорадикалів тільки під дією вільних

радикалів (вінілхлорид, вінілацетат). Але все це стає можливим завдяки використанню олігомерних ініціаторів (ОІ), які дають змогу отримувати БКП, що містять блоки різної хімічної природи, вводити з олігомерними ініціаторами чітко охарактеризовані за структурою і молекулярними масами блоки та отримувати БКП передбачуваної структури з високим ступенем чистоти блоків [1–4].

Використання фотохімічного ініціювання

Таблиця 1. Основні характеристики вихідних речовин

дарокур 1173 	Точка плавлення: 4 °С $T_{\text{кип}}$: 80–81 °С $T_{\text{спалаху}}$: > 100 °С Щільність: 1,08 г/см ³
ізофорондіізоціанат 	Вміст NCO-груп: 37,4 – 37,6 % Показник заломлення, $n_{\text{d}20}$: 1,483 $T_{\text{кип}}$ = 153 °С Щільність, г/см ³ 1,058–1,064
дигідрокси(полідиметилсилоксан) 	$n \approx 8-10$ (м.в. 570 титрування за ОН-групами) Індекс заломлення n_{20}/D : 1,405 В'язкість ~ 25 сСт Щільність 0,95 г/см ³ за $T = 25$ °С
(3-амінопропіл)триетоксисилан 	Щільність (25 °С): 0,9450–0,9550 г/см ³ Індекс заломлення (n_{25} °С): 1,420 + 0,0005 $T_{\text{кип}}$: 220 °С $T_{\text{спалаху}}$: 96 °С

радикальної полімеризації у синтезі полімерів і олігомерів дає можливість регулювати швидкість ініціювання завдяки легшому контролю як швидкості ініціювання (шляхом зміни інтенсивності світла), так і швидкості росту і довжини ланцюга блока, що утворюється (шляхом зміни температури) [5].

Важливі властивості кремніймістких БКП, що забезпечують можливість їх ефективного застосування – це високі міцність та еластичність у ненаповненому невулканізованому стані; хороші діелектричні характеристики – пробивна напруга (25–50) кВ/мм, біологічна інертність, висока загальна і селективна газопроникність. У ряді кремніймістких БКП ці властивості поєднуються з високою радіаційною стійкістю, світлопогодостійкістю, хорошою адгезією до деяких матеріалів, зменшеною горючістю, маслобензостійкістю та ін. [6–8].

У наших попередніх роботах [9–14] олігомерні ініціатори синтезовані з макродіізоціанатів (олігомеру) та мономерних азоініціаторів з кінцевими функціональними групами, які використовувались як для термо-, так і для фотоініціації полімеризації вінілових мономерів.

Виходячи з цього метою нашої роботи була розробка методів синтезу та дослідження властивостей кремніймістких олігомерних фотоініціаторів, які в подальшому будуть використані для синтезу блоккополімерів.

Експериментальна частина.

Матеріали.

Для синтезу олігомерних фотоініціаторів (ОФІ) було використано 2-гідрокси-2-метил-феніл-пропан-1-он (дарокур 1173, ДР-1173) виробництва Ciba AG, аліфатичний ізофорондіізоціанат (ІФДІ) виробництва Merck (CAS-4098-71-9), дигідрокси(полідиметилсилоксан) (ПДМС, НД-8) виробництва Merck (CAS-70131-67-8) та (3-амінопропіл)триетоксисилан (АПТЕС, АГМ-9) виробництва Merck (CAS-919-30-2) (табл. 1).

Синтез мономерного фотоініціатора з ізоціанатними групами.

Фотоініціатор з ізоціанатною групою (ДРІФ) отримували при взаємодії ДР-1173 з аліфатичним ізофорондіізоціанатом за мольного співвідношення, рівного 1:1. Реакція відбувалась при перемішуванні за температури 60 °С протягом 24 год. (без каталізатора) або за кімнатної температури протягом 5 год. при перемішуванні за наявності каталізатора дибутилдилаурату олова. Закінчення реакції контролювали титриметричним методом (вміст NCO-груп 12,5 %; теоретичний вміст NCO-груп 11,73 %). Вихід кількісний.

Синтез олігомерних кремніймістких фотоініціаторів.

Для синтезу олігомерних фотоініціаторів на основі дигідрокси(полідиметилсилоксану) за мольного співвідношення компонентів ПДМС:ДРІФ, рівного 1:1, до 1 моля ПДМС додавали розчин у бензолі 1 моля

ДРІФ, а за мольного співвідношення ПДМС:ДРІФ, рівного 1:2, до 1 моля ПДМС додавали розчин у бензолі 2 моля ДРІФ. Реакцію проводили за наявності каталізатора дибутилдилаурату олова за кімнатної температури при постійному перемішуванні протягом 5 год. Контроль за перебігом реакції здійснювали за допомогою ІЧ-спектроскопії спостерігаючи за зникненням смуги поглинання валентних коливань –NCO-груп. Вихід олігомерних фотоініціаторів кількісний.

Для синтезу олігомерного фотоініціатора АПТЕС:ДРІФ=1:1 на основі ди(3-амінопропілдіетоксисилану) та мономерного фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ за мольного співвідношення компонентів АПТЕС:ДРІФ, рівного 1:1, до АПТЕС (1 моль) додавали розчин у бензолі ДРІФ (1 моль). Реакція на початку екзотермічна. Після того як температура реакційної маси знизилася до кімнатної її поставили у сушильну шафу за температури 45 °С, оскільки інтенсивність смуги поглинання –NCO-груп знизилася тільки на 50 %. Через годину температуру підвищили до 70 °С. Реакція відбувалась протягом 7 год. Вихід олігомерного фотоініціатора кількісний.

Методи дослідження.

Хімічну будову синтезованих ОФІ досліджували методами ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри були зняті на ІЧ-Фур'є спектрометрі Tensor 37 (Bruker) методом роздавленої краплі між вікнами КВг.

Температуру плавлення вимірювали на мікронагрівальному столику Кофлера з мікроскопом фірми Reichert AUSTRIA.

Термостабільність синтезованих ОФІ досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА) на термогравіметричному аналізаторі TGA Q50 („TA Instruments”, США) в температурному інтервалі 0–700 °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв.

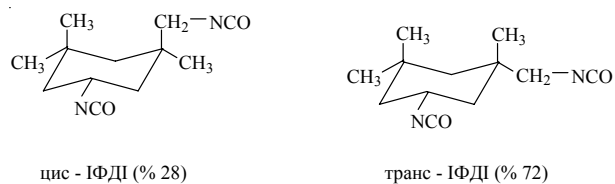
Теплоємність зразків вимірювали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на калориметрі Q2000 („TA Instruments”, США) у температурному інтервалі -90–+200 °С, в атмосфері повітря, маса зразків становила близько 7–9 мг, швидкість нагрівання 10 °С/хв. Температуру склування (T_g) зразків визначали на напіввисоті відповідних стрибків теплоємності або в максимумі ендотермічних піків. Зразки досліджували також після розплавлення, змінюючи термічну передісторію.

Результати дослідження та їх обговорення.

Розроблено методи синтезу олігомерних фотоініціаторів на основі фотоініціатора 2-гідрокси-2-метил-феніл-пропан-1-ону з ізофорондіізоціанатною групою та кремнійорганічних олігомерів дигідрокси(полідиметилсилоксану) і (3-амінопропіл)триетоксисилану).

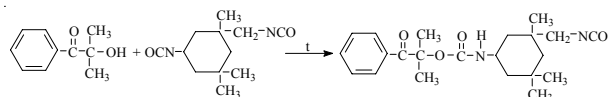
Для синтезу фотоініціатора з ізоціанатною групою був використаний ізофорондіізоціанат (ІФДІ) – асиметричний циклоаліфатичний діізоціанат з двома різними ізоціанатними групами: вторинною NCO, яка безпосередньо зв'язана з циклом, і первинною NCO, яка

зв'язана з метиленою групою [15]. ІФДІ є сумішшю *цис*- і *транс*-ізомерів, залежно від положення первинної та вторинної NCO-груп щодо циклогексанового кільця. ЯМР і ГПХ аналізи показали, що співвідношення *цис* / *транс*-ізомерів становить 72/28. Хімічну структуру цього ізоціанату наведено на схемі:



Відмінність реакційної здатності первинних і вторинних груп NCO в ІФДІ цікавила багатьох дослідників. З літератури [16, 17] відомо, що їхня реакційна здатність залежить від каталізатора, первинні NCO-групи більш реакційноздатні, коли каталізатором є третинний амін, а вторинні NCO-групи більш активні при використанні каталізатора дибутилдилаурату олова (ДБДЛО) або без нього.

Оскільки ми не використовували каталізатор, реакція утворення фотоініціатора з кінцевою ізофоронізоціанатною групою (ДРІФ) з використанням аліфатичного ізоціанату ІФДІ відбувалась за такою схемою:



Кінетичні дослідження утворення фотоініціатора ДРІФ методом ІЧ-спектроскопії визначали за збільшенням інтенсивності смуги поглинання уретанових NH-груп, які утворюються в результаті взаємодії гідроксильних груп дарокуру та ізоціанатних груп ІФДІ (рис. 1).

Кінетична крива утворення уретанових груп ініціатора ДРІФ має складний характер. Спочатку швидкість реакції лінійно прискорюється (≈ 50 год.), потім сповільнюється (≈ 50 –190 год) за рахунок підвищення в'язкості та зменшення концентрації активних NCO-груп. На третьому етапі спостерігається поступове прискорення реакції за S-подібним типом, вірогідно, в результаті каталітичного впливу полярних уретанових груп, що утворюються в процесі реакції. Це призводить до прискорення швидкості реакції уретаноутворення на третьому етапі. Ці результати узгоджуються зі структурними змінами, які відбуваються в процесі реакції і встановлені ІЧ-спектроскопічними дослідженнями.

Проведено дослідження будови ІФДІ, дарокур 1173 та синтезованих азобініціаторів з кінцевими ізоціанатними групами (рис. 2) методом ІЧ-спектроскопії [18, 19].

В ІЧ-спектрі фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ (рис. 2, крива 3) наявні смуги поглинання валентних коливань зв'язків NH уретанових груп, що утворилися, в області 3612–3205 cm^{-1} з максимумом 3369 cm^{-1} , смуга поглинання деформаційних коливань –NH-зв'язків уретанових груп 1523 cm^{-1} та смуга

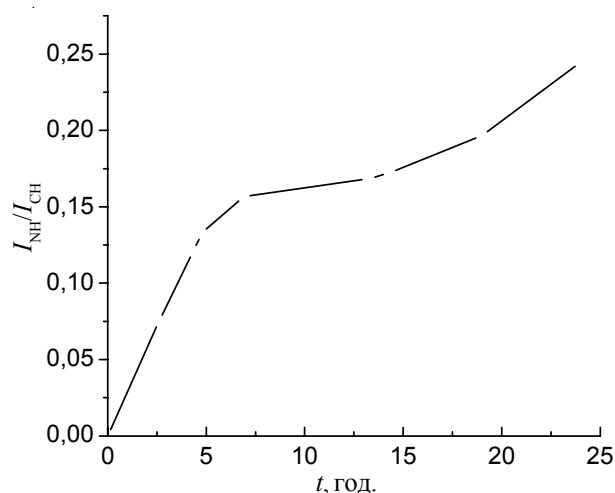


Рис. 1. Кінетична залежність утворення фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ

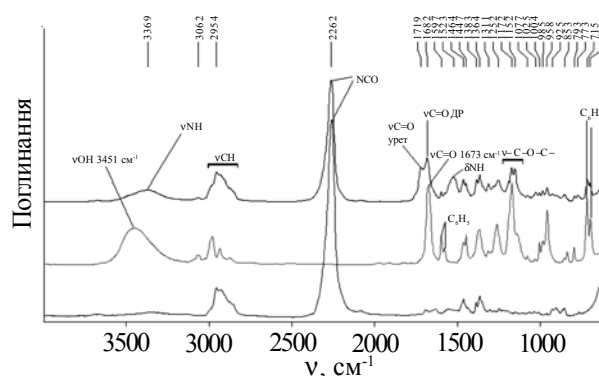


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 – ІФДІ; 2 – ДР-1173; 3 – фотоініціатор з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ

поглинання валентних коливань –C–O-зв'язків уретанової групи з максимумом 1252 cm^{-1} і –O–C-зв'язків уретанової групи з максимумом 1172 cm^{-1} . Спостерігається смуга поглинання валентних коливань NCO-груп 2262 cm^{-1} , смуга поглинання валентних коливань C=O-групи з двома максимумами: 1720 cm^{-1} , яка

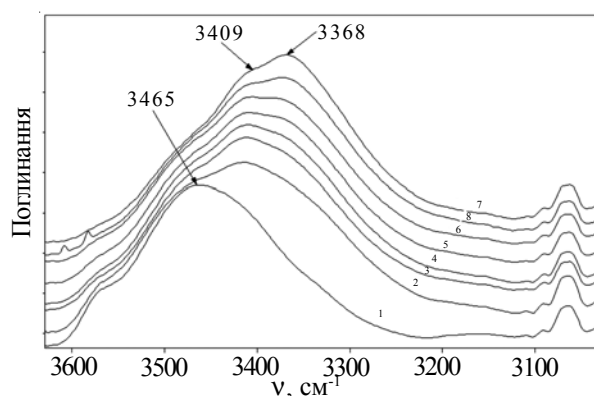


Рис. 3. Фрагмент ІЧ-спектрів утворення фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ: область поглинання NH-груп 3000–3600 cm^{-1} : 1 – 0 хв.; 2 – 10 хв.; 3 – 40 хв.; 4 – 2 год.; 5 – 4 год.; 6 – 5 год.; 7 – 7 год.; 8 – 24 год.

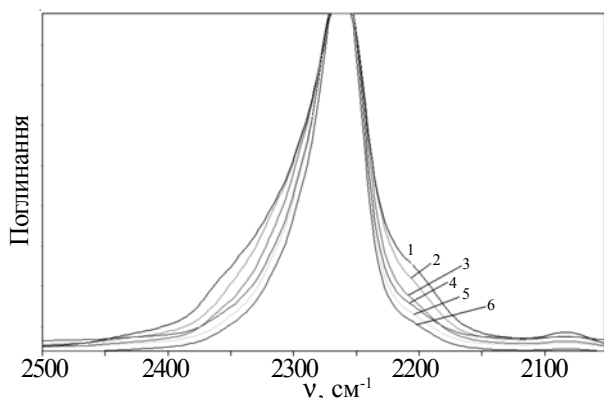


Рис. 4. Фрагмент ІЧ-спектрів утворення фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ у часі (0–250 год): область поглинання NCO-груп 2000–2500 см^{-1} : 1–0 хв.; 2–6–2, 4, 5, 7 і 24 год. відповідно

належить до смуги поглинання коливань зв'язку C=O уретанової групи, що утворилась внаслідок реакції між гідроксильними ДР-1173 та ізоціанатними групами ІФДІ, а також 1683 см^{-1} , що належить до смуги поглинання коливань зв'язку C=O ДР-1173.

Проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження змін, що відбуваються в процесі реакції утворення фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ (рис. 3–5).

Істотні зміни відбуваються в області поглинання валентних коливань NH- зв'язків при утворенні уретанових груп 3000–3600 см^{-1} (рис. 3). В процесі реакції смуга поглинання гідроксильних груп 3465 см^{-1} зменшується, утворюється широка смуга валентних коливань NH-зв'язків уретанових груп з максимумом 3409 см^{-1} . З часом спостерігається утворення ще однієї смуги валентних коливань NH-зв'язків уретанових груп з максимумом 3368 см^{-1} . При цьому у ході реакції відбувається перерозподіл інтенсивностей цих двох смуг: смуга 3409 см^{-1} стає меншою ніж смуга 3368 см^{-1} . Ці зміни можуть бути пов'язані з тим, що у ІФДІ дві різні ізоціанатні групи. Вторинні NCO-групи, які більш реакційноздатні за відсутності каталізатора, та первинні NCO-групи. Спочатку в реакцію вступають вторинні NCO-групи, що призводить до появи та збільшення смуги валентних коливань NH-зв'язків уретанових груп з максимумом 3409 см^{-1} . Потім вступають в реакцію менш активні первинні NCO-групи і зростає інтенсивність смуги 3368 см^{-1} .

В області поглинання NCO-груп 2000–2500 см^{-1} (рис. 4) спостерігається широка смуга з максимумом 2262 см^{-1} . Вона значно ширша в області як високих, так і низьких частот (плече \approx 2200 см^{-1}), ніж для речовин, які мають один тип ізоціанатних груп. У процесі реакції смуга стає значно вужчою. Практично зникає плече за 2200 см^{-1} частини спектра. Як відомо з літератури [20, 21], смуга коливань первинних ізоціанатних NCO-груп прописується за більш високих хвильових чисел, ніж вторинних. Тобто спочатку реагують

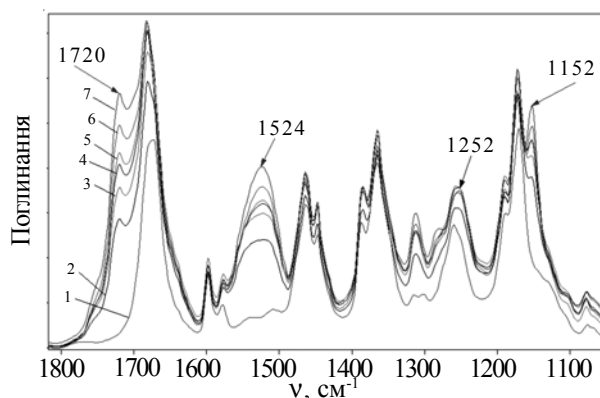


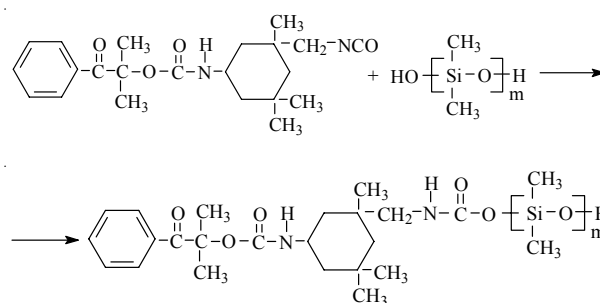
Рис. 5. Фрагмент ІЧ-спектрів утворення фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ у часі (0–250 год): область поглинання уретанових груп 1000–1800 см^{-1} : 1–0 хв.; 2–40 хв.; 3–7–2, 4, 5, 7 і 24 год. відповідно

вторинні NCO-групи та зникає плече за 2200 см^{-1} , а смуга 2262 см^{-1} практично не зменшується. У зв'язку з цим ми не можемо розраховувати, як зазвичай, кінетичні параметри перебігу реакції за зміною смуги 2262 см^{-1} але фіксуємо, що реакція відбувається і смуга поглинання NCO-груп змінюється.

Істотні зміни спостерігаються в області 1000–1800 см^{-1} (рис. 5). Утворюється та збільшується смуга поглинання –C=O- зв'язків уретанових груп з максимумом 1720 см^{-1} , збільшується смуга поглинання зв'язку –C–O– і C=O уретанової групи з максимумом 1252 см^{-1} та смуга поглинання зв'язку –O–C– уретанової групи з максимумом 1152 см^{-1} .

Утворюється та збільшується смуга поглинання зв'язків –NH уретанових груп з максимумом 1524 см^{-1} . Тобто в результаті ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено, що реакція утворення фотоініціатора з ізоціанатною групою відбулася, при цьому спочатку реагує вторинна ізоціанатна група ІФДІ, а потім починає реагувати первинна NCO-група.

Розроблено методи синтезу олігомерних фотоініціаторів на основі мономерного фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ і дигідрокси(полідиметилсилоксану) (ПДМС, НД-8) за двох мольних співвідношень. За мольного співвідношення ПДМС:ДРІФ, рівного 1:1, отримано олігомерний ініціатор ПДМС-ДРІФ 1/1 за такою схемою:



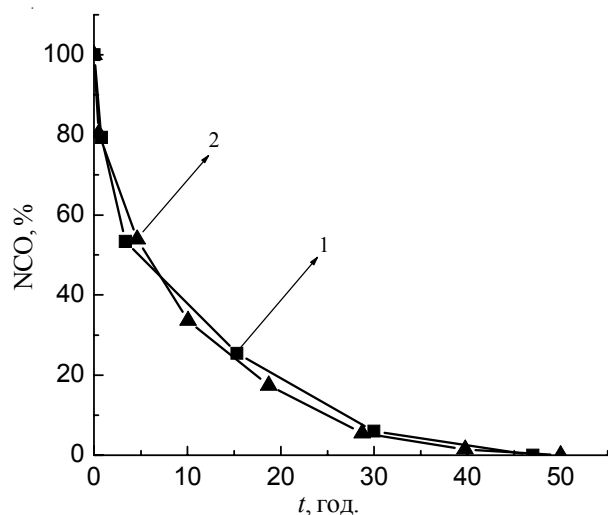
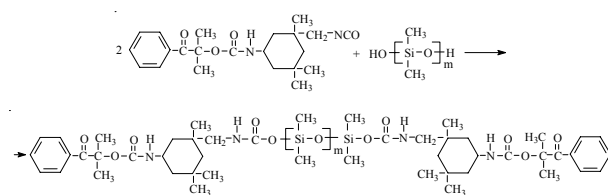


Рис. 6. Кінетична залежність утворення фотоініціаторів ПДМС-ДРІФ: 1 – ПДМС-ДРІФ 1/1; 2 – ПДМС-ДРІФ 1/2

За мольного співвідношення ПДМС:ДРІФ, рівного 1:2, отримано олігомерний ініціатор ПДМС-ДРІФ 1/2 за такою схемою:



Методом ІЧ-спектроскопії досліджено процес реакції утворення олігомерних фотоініціаторів ПДМС-ДРІФ 1/1 і ПДМС-ДРІФ 1/2 та їх будову (рис. 6–8).

Оскільки ми не використовували каталізатор, на першому етапі при утворенні ініціатора ДРІФ в основному реагують вторинні NCO-групи, а на етапі утворення ОАІ реагують первинні NCO-групи, що залишилися. Для прискорення взаємодії ізоціанатних груп ІФДІ та гідроксильних груп ПДМС додавали каталізатор ДБДЮ. Реакція відбувалася протягом 47 год.

Перебіг реакції між гідроксильними групами ПДМС та ізоціанатними групами ДРІФ при утворенні олігомерних ініціаторів ПДМС-ДРІФ 1/1 і ПДМС-ДРІФ 1/2 (рис. 7, криві 3, 4) підтверджується зникненням смуги поглинання ізоціанатних груп за 2262 см^{-1} та перерозподілом в області $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ в результаті зникнення валентних коливань гідроксильних груп ПДМС з максимумом 3305 см^{-1} та утворення смуги валентних коливань NH-зв'язків уретанового угруповання з максимумом 3359 см^{-1} . Слід відмітити, що оскільки в ПДМС-ДРІФ 1/1 залишаються OH-групи, їхня смуга повністю не зникає і в спектрі (рис. 7, крива 3) прописується плечем до смуги NH-зв'язків. У результаті утворення уретанового угруповання спостерігаються зміни в області $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ поглинання C=O-зв'язків. Залишаються незмінними інтенсивності смуги поглинання C=O-зв'язків уретанового угруповання з

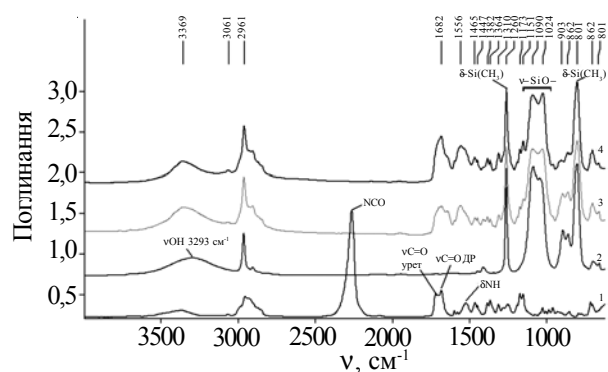
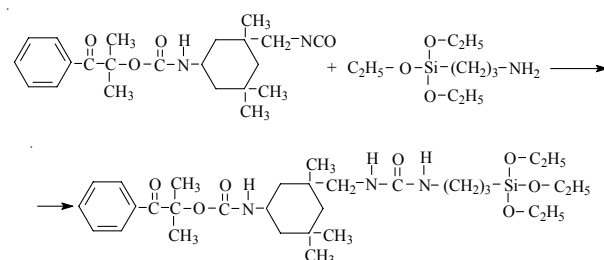


Рис. 7. ІЧ-спектри: 1 – мономерний фотоініціатор ДРІФ; 2 – ПДМС (НД-8); 3 – олігомерний фотоініціатор ПДМС-ДРІФ 1/1; 4 – ОФІ ПДМС-ДРІФ 1/2

максимумом 1720 см^{-1} та смуги поглинання C=O-зв'язків з максимумом 1682 см^{-1} , які наявні у ДРІФ (рис. 8). У результаті утворення нових уретанових груп істотно збільшується інтенсивність смуги поглинання зв'язків C=O [–NH–C(=O)–] з максимумом 1700 см^{-1} та утворюється нова смуга поглинання зв'язків C=O [–C(=O)–N(R')–] з максимумом 1640 см^{-1} . В області деформаційних коливань NH-груп $1530\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ смуга з максимумом 1523 см^{-1} , яка була у ДРІФ, не змінюється та прописується плечем до нової смуги, що утворилася, з максимумом 1560 см^{-1} . Інтенсивність смуг –C=O та –NH-груп у спектрі ПДМС-ДРІФ 1/2 (рис. 7, 8, криві 4) більші ніж у спектрі ПДМС-ДРІФ 1/1 (рис. 7, 8, криві 3). Незмінними залишаються смуги поглинання деформаційних коливань CH-зв'язків кремнійорганічного блоку з максимумами 1260 і 802 см^{-1} та смуги поглинання валентних коливань Si–O–Si-зв'язків з максимумами 1094 та 1024 см^{-1} .

Розроблено методи синтезу олігомерного фотоініціатора на основі мономерного фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ і (3-амінопропіл) триетоксисилану (АПТЕС, АГМ-9) за мольного співвідношення АПТЕС/ДРІФ, рівного 1/1, за схемою:



Методом ІЧ-спектроскопії досліджено процес реакції утворення олігомерного фотоініціатора АПТЕС-ДРІФ та його будову (рис. 9).

Перебіг реакції між амініними групами АПТЕС та ізоціанатними групами ДРІФ при утворенні олігомерного ініціатора АПТЕС-ДРІФ 1/1 (рис. 9, 10, криві 3) підтверджується зникненням смуги поглинання ізоціанатних груп за 2262 см^{-1} та перерозподілом в області

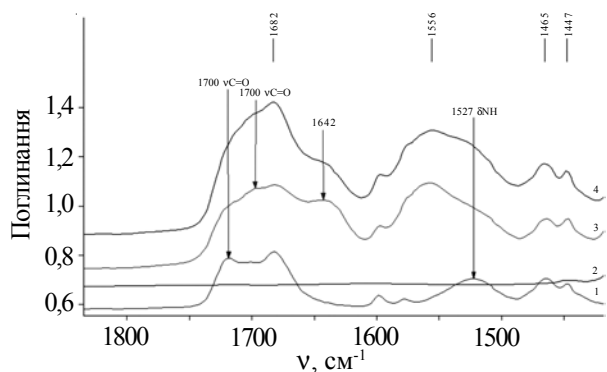


Рис. 8. Фрагмент ІЧ-спектрів в області поглинання NH- і C=O-груп: 1 – мономерний фотоініціатор ДРІФ; 2 – ПДМС (НД-8); 3 – ОФІ ПДМС-ДРІФ 1/1; 4 – ОФІ ПДМС-ДРІФ 1/2

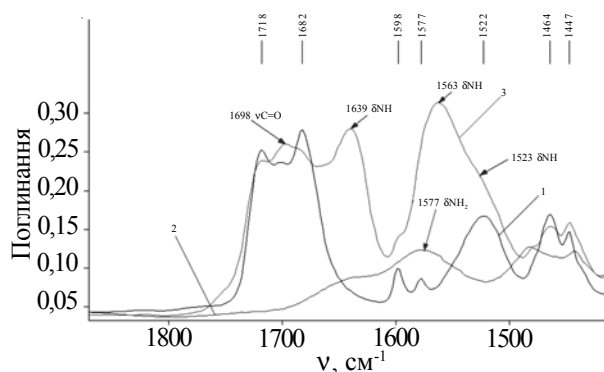


Рис. 10. Фрагмент ІЧ-спектрів в області поглинання NH- та C=O-груп: 1 – мономерний фотоініціатор ДРІФ; 2 – АПТЕС (АГМ-9); 3 – ОФІ АПТЕС-ДРІФ 1/1

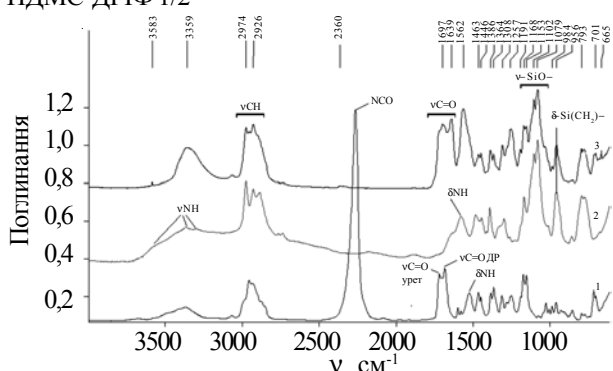


Рис. 9. ІЧ-спектри: 1 – мономерний фотоініціатор ДРІФ; 2 – АПТЕС (АГМ-9); 3 – ОФІ АПТЕС-ДРІФ 1/1

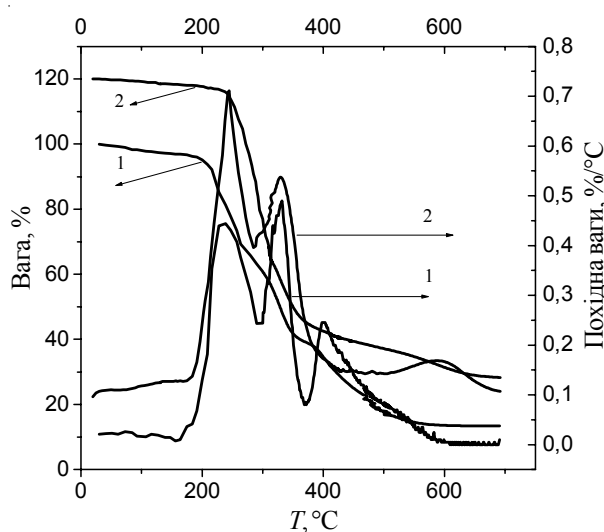


Рис. 11. Температурні залежності зміни ваги ОФІ та відповідні їм похідні криві: 1 – ОФІ ПДМС-ДРІФ; 2 – ОФІ АПТЕС-ДРІФ. Крива 2 зміни ваги зміщена відносно осі ординат на 20, а похідна крива – на 0,1

3000–3500 cm^{-1} . Смуга валентних коливань NH-зв'язків уретанових груп ДРІФ з максимумом 3369 cm^{-1} змістилася до 3359 cm^{-1} , збільшилася та стала асиметричною за рахунок утворення смуги поглинання валентних коливань NH-зв'язків сечовинного угруповання, що утворилася, яка прописується плечем 3330 cm^{-1} до цієї смуги. В результаті утворення сечовинного угруповання спостерігаються зміни в області 1600–1800 cm^{-1} поглинання C=O-зв'язків (рис. 10). Залишаються незмінними інтенсивності смуги поглинання C=O-зв'язків уретанового угруповання з максимумом 1718 cm^{-1} та смуги поглинання C=O-зв'язків з максимумом 1682 cm^{-1} , які наявні у ДРІФ. У результаті утворення сечовинних груп істотно збільшується інтенсивність смуги

поглинання C=O [–NH–C(=O)–] зв'язків з максимумом 1703 cm^{-1} та утворюється нова смуга поглинання C=O [–C(=O)–N(R')–] зв'язків сечовинних груп з особливою структурою, яка характеризується смугою поглинання з максимумом 1639 cm^{-1} . В області деформаційних коливань NH-груп 1530–1600 cm^{-1} замість смуги деформаційних коливань NH₂-зв'язків, які були у АПТЕС, з'явилася нова смуга деформаційних коливань NH-зв'язків

Таблиця 2. Експериментальні параметри кривих ТГА синтезованих ОФІ АПТЕС-ДРІФ і ПДМС-ДРІФ

ОФІ	T_{max1} швидкості втрати ваги, °C	Втрата ваги за T_{max1} , %	T_{max2} швидкості втрати ваги, °C	Втрата ваги за T_{max2} , %	T_{max3} швидкості втрати ваги, °C	Втрата ваги за T_{max3} , %	Втрата ваги за 690 °C, %
ПДМС-ДРІФ	235 (164–296)	18,65	331 (294–370)	57,17	401 (372–582)	65,61	86,61
АПТЕС-ДРІФ	247 (175–285)	6,45	328 (290–398)	62,41	587 (511–682)	87,69	91,66

Примітка: в дужках вказані температурні інтервали змін ваги.

Таблиця 3. Характеристики переходів у БКП ПДМС та БКП АПТЕС за даними ДСК

Ч.ч	ОФІ	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p,$ Дж/(г·°C)	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p,$ Дж/(г·°C)	$T_{пл.1}, ^\circ\text{C}$	Площа піку Дж/г	$T_{пл.2}, ^\circ\text{C}$	Площа піку Дж/г
1	ПДМС-ДРІФ 1 пр-в.	–	–	–	–	-46 (-70÷-24)	6,8345	82 (23÷117)	29,0663
1а	ПДМС-ДРІФ 2 пр-в	85,9 (67÷102)	0,158	–	–	-48 (-65÷-36)	6,7461	–	–
2	АПТЕС-ДРІФ 1 пр-в	-5,57 (-30÷+13,66)	0,311	55 (41 ÷ 66)	0,167	–	–	–	–
2а	АПТЕС-ДРІФ 2 пр-в	13 (-18÷+50)	0,265	–	–	–	–	–	–

сечовинних груп з максимумом 1563 см^{-1} , до якої плечем за 1523 см^{-1} залишилася смуга деформаційних коливань NH-зв'язків уретанових груп ДРІФ. Незмінними залишаються смуги поглинання деформаційних коливань СН-зв'язків кремнійорганічного блока з максимумами 1260 і 802 см^{-1} та смуги поглинання валентних коливань Si–O–Si-зв'язків з максимумами 1094 та 1024 см^{-1} .

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджено термостабільність синтезованих ОФІ АПТЕС-ДРІФ та ОФІ ПДМС-ДРІФ, тобто встановлено залежність зміни ваги зразків від температури (табл. 2, рис. 11). Олігомерні фотоініціатори АПТЕС-ДРІФ і ПДМС-ДРІФ характеризуються трьома стадіями втрати ваги. Обидва ОФІ починають поступово втрачати вагу, але основна втрата ваги (розклад молекул) починається за температури вище $230\text{ }^\circ\text{C}$, що важливо для подальшого використання цих олігомерних фотоініціаторів.

Проведено дослідження теплофізичних характеристик синтезованих ОФІ АПТЕС-ДРІФ та ОФІ ПДМС-ДРІФ методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) (табл. 3, рис 12).

Вивчення релаксаційних переходів в олігомерних

кремнійорганічних ініціаторах методом ДСК (табл. 2, рис. 12) показало, що ОФІ ПДМС-ДРІФ при першому прогріванні має два ендотермічні піки плавлення, тобто дві кристалічні мікрофази. За температури склування з максимумом $-46\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається релаксаційний перехід плавлення ПДМС. Значення температури плавлення вище ніж для гомополімеру ($T_{пл} = -90 \div -100\text{ }^\circ\text{C}$ для ПДМС $M_n > 5500$ [22], $T_{пл} = -80\text{ }^\circ\text{C}$ для ПДМС $M_n \approx 600-700$ [23]). Відомо, що зі зменшенням молекулярної ваги ПДМС зростає $T_{пл}$ [24]. Крім цього великі кінцеві групи ДРІФ ускладнюють рухливість ланцюга ПДМС, що теж може призводити до підвищення температури плавлення. Другий ендотермічний пік можливо належить до мікрофази, яку утворюють громіздкі кінцеві групи. Вони мають велику кількість уретанових угруповань, здатних до утворення міцних водневих зв'язків, та їхня вага перевищує вагу кремнійорганічного ланцюга, що може сприяти їх відокремленню в окрему мікрофазу, яка поводить себе подібно кристалічній. А оскільки процентне співвідношення цієї мікрофази більше, ніж мікрофази ПДМС, то площа піка плавлення вища. Друге сканування після прогрівання ОФІ ПДМС-ДРІФ до температури $175\text{ }^\circ\text{C}$ вказує на зміни релаксаційних переходів – зникнення ендотермічного піка

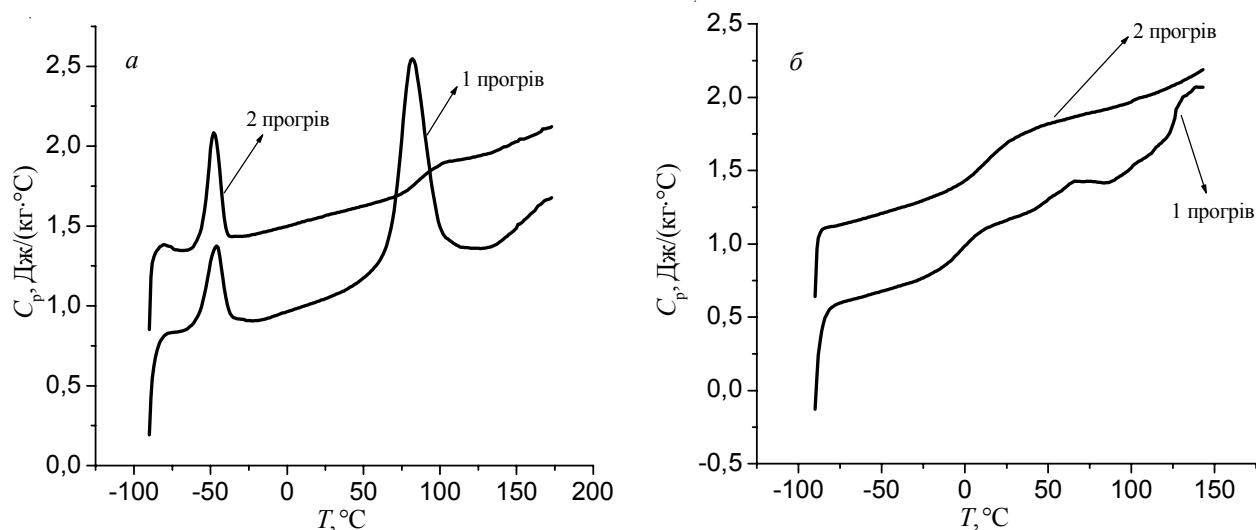


Рис. 12. Температурні залежності теплоємності ОФІ ПДМС-ДРІФ (а) та ОФІ АПТЕС-ДРІФ (б): 1 – перше прогрівання; 2 – друге прогрівання

та утворення широкого релаксаційного переходу склування в області $67 \div 102$ °С мікрофази функційних груп. Можливо відбувається руйнування водневих зв'язків, що в свою чергу призводить до порушення регулярної структури, яка утворилася у часі між уретановими групами. Хоча при цьому збереглося відокремлення кінцевих уретанвмісних груп в окрему мікрофазу приблизно з тією ж температурою склування, що і максимум кристалічної фази. Температура першого ендотермічного піка плавлення, яка належить до мікрофази ланцюга ПДМС, залишається незмінною при невеликому збільшенні ширини переходу плавлення.

У олігомерного фотоініціатора АПДЕС-ДРІФ при першому прогріванні спостерігаються два переходи склування за температури $-5,57$ і 55 °С. Перший належить до релаксаційного переходу блока (3-амінопропіл)триетоксисилану, а другий, можливо, до кінцевих груп ДРІФ. При другому скануванні після зміни термічної передісторії зникає фазове розшарування та спостерігається один релаксаційний перехід, який розташований між попередніми температурами склування за 13 °С. Це може свідчити про утворення однієї мікрофази, яка складається з взаємопроникних сегментів АПТЕС і ДРІФ.

Висновки.

Отже, в результаті проведеної роботи розроблено методи синтезу мономерного фотоініціатора з ізофоронізоціанатною групою (ДРІФ) і досліджено кінетичні закономірності його утворення. Показано, що кінетична крива утворення уретанових груп ініціатора ДРІФ має складний характер. Спочатку швидкість реакції лінійно зростає, потім сповільнюється за рахунок підвищення в'язкості та зменшення концентрації активних NCO-груп. На третьому етапі спостерігається поступове

прискорення реакції за S-подібним типом, можливо, в результаті каталітичного впливу полярних уретанових груп, що утворюються в процесі реакції. Розроблено методи синтезу олігомерних фотоініціаторів на основі фотоініціатора з ізофоронізоціанатною групою та кремнійорганічних олігомерів дигідрокси(полідиметилсилоксану) і (3-амінопропіл)триетоксисилану. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено процес утворення олігомерних фотоініціаторів та їхню будову. Дослідження термостабільності синтезованих ОФІ АПТЕС-ДРІФ та ОФІ ПДМС-ДРІФ методом термогравіметричного аналізу показало, що обидва олігомерні фотоініціатори характеризуються трьома стадіями втрати ваги. Основна втрата ваги починається за температури вище 230 °С. Вивчення релаксаційних переходів в олігомерних кремнійорганічних ініціаторах методом ДСК показало, що за першого прогрівання ОФІ ПДМС-ДРІФ має дві кристалічні мікрофази – ПДМС і кінцевих груп ДРІФ. Після зміни термічної передісторії мікрофаза ПДМС залишається кристалічною з незмінною температурою плавлення, а кінцеві групи ДРІФ, як і раніше, відокремлюються в окрему мікрофазу, але втрачають свою упорядкованість і переходять в аморфний стан. У олігомерного фотоініціатора АПТЕС-ДРІФ при першому прогріванні спостерігається два переходи склування мікрофаз АПТЕС і ДРІФ. При другому скануванні спостерігається один релаксаційний перехід склування аморфної мікрофази, яка, можливо, складається з взаємопроникних сегментів АПТЕС і ДРІФ. Тобто, ОФІ ПДМС-ДРІФ є двофазною системою, а ОФІ АПТЕС-ДРІФ – однофазною.

Отримані ОФІ в подальшому використані в синтезі блоккополімерів фотоініційованою радикальною полімеризацією.

Література

1. 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.
2. Alli A., Hazer B., Baysal B. M. Determination of solubility parameters of cross-linked macromonomeric initiators based on polypropylene glycol. *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, no. 11: 3024–3031. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.012>
3. Alli A., Hazer B. Poly(N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, no. 6: 1701–1713. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.04.004>
4. Yildiz U., Landfester K. Miniemulsion polymerization of styrene in the presence of macromonomeric initiators. *Polymer*, 2008, **49**: 4930–4934. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.036>
5. Maintaining organic compounds in photochemistry. Ed. G.O. Becker - L.: Chemistry (Rus.), 1976: 384.
6. Rutnakornpituk M. Modification of epoxy-novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups: synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**: 1043–1052. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.11.013>
7. Brachaczek W. Comparative analysis of organosilicon polymers of varied chemical composition in respect of their application in silicone-coating manufacture. *Progress in Organic Coatings*, 2014, no. 77: 609–615. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.026>
8. Bes L., Huan K., Khoshdel E., Martin J. L., McConville C.F., Handdleton D.M. Poly(methylmethacrylate-dimethylsiloxane) triblock copolymers synthesized by transition metal mediated living radical polymerization: bulk and surface characterization. *Eur. Polym. J.*, 2003, **39**: 5–13. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00177-5)
9. Busko N. A., Grishchenko V. K., Kochetov D.P. Photoinitiated radical polymerization of a urethane-containing copolymer. *Teoret. and experiment. Chemistry*

- (Rus.), 1993, **29**, no. 6: 539–544. <https://doi.org/10.1007/BF00530621>
10. Busko N. A., Grishchenko V. K., Kochetov D.P. Block copolymers based on reactive oligomers. Ukr. chemical journals (Rus.), 1996, **62**, no. 1: 65–69.
11. Busko N. A., Grishchenko V. K., Kochetov D.P., Privalko V.P. Properties of three-block copolymers based on reactive oligomers and styrene. Composite polymeric materials (Rus.), 1996, **57**: 150–156.
12. Busko N. A., Grishchenko V. K., Shtompel V. I., Babkina N. V., Rosovitski V. F., Privalko V. P. Phase morphology and dynamic mechanical properties of model polyblock copolymers prepared from reactive oligomers. Polymers & Polymer Composites, 2001, **9**, no. 8: 509–513. <https://doi.org/10.1177/096739110100900803>
13. Busko N., Grishchenko V., Barantsova A., Babkina N., Silchenko Yu. Physico-chemical properties of block copolymers based on polyazoinitiator and butylmethacrylate. Kautshuk Gummi Kunststoffe, 2010, no. 1–2: 36–39.
14. Busko N., Grishchenko V., Barantsova A., Babkina N., Silchenko Yu., Kochetova Ya, Gudzenko N. Synthesis and study of the chemical structure of castor oil block copolymers based on oligomeric azo initiators. Polym. J., 2017, **39**, no. 3: 195–201. <https://doi.org/10.15407/polymerj.39.03.195>
15. Sardon H., Irusta L., Fernandez-Berridi M.J. Synthesis of isophorone diisocyanate (IPDI) based waterborne polyurethanes: Comparison between zirconium and tin catalysts in the polymerization process. Progress in Organic Coatings, 2009, **66**: 291–295. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.005>
16. Prabhakar A., Chattopadhyay D.K., Jagadeesh B. Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Chem., 2005, **43**, no. 6: 1196–1209. <https://doi.org/10.1002/pola.20583>
17. Ono H.K., Jones F.N., Pappas S.P. Relative reactivity of isocyanate groups of isophorone diisocyanate. Unexpected high reactivity of the secondary isocyanate group. J. Polym. Sci. C: Polym. Lett., 1985, **23**: 509–515. <https://doi.org/10.1002/pol.1985.130231003>
18. Silverstein R., Bassler G., Moril T. Spectrometric identification of organic compounds (Rus.). M: Mir, 1977: 590.
19. Semenovich G.M., Khramova T.S. Handbook of the physical chemistry of polymers. Kiev: Sciences. Dumka (Rus.). 1985, **3**: 589.
20. Sardon H., Irusta L., Fernandez-Berridi M.J. Synthesis of isophorone diisocyanate (IPDI) based waterborne polyurethanes: Comparison between zirconium and tin catalysts in the polymerization process. Progress in Organic Coatings, 2009, **66**: 291–295. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.005>
21. Prabhakar A., Chattopadhyay D.K., Jagadeesh B. Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Chem., 2005, **43**, no. 6: 1196–1209. <https://doi.org/10.1002/pola.20583>
22. Sundararajan P. R., Hamer G. K., and Croucher M. D. Low-Temperature Crystallization of Poly(dimethylsiloxane) from Solution. Macromolecules, 1980, **13**: 973–977. <https://doi.org/10.1021/ma60076a040>
23. David G., Robin J.J., Boutevin B., Andre S. Synthesis of poly(styrene-b-dimethylsiloxane) multi-block copolymers via polyhydrosilylation reaction. Eur. Polym. J., 2006, **42**: 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.06.028>
24. Feng Daan, Wilkes Garth L., Crivello James V. Structure-property behaviour of free radical synthesized polydimethylsiloxanepolystyrene multiblock polymers: 1. Effect of the siloxane block length. Polymer, 1989, **60**: 1800–1813. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90349-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90349-2)

Надійшла до редакції 8 травня 2019 р.

Синтез и свойства кремнийорганических олигомерных фотоинициаторов

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

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина, oligomer8@bigmir.net

Разработан метод синтеза мономерного фотоинициатора с изофороизоцианатной группой (ДРИФ) и исследованы кинетические закономерности его образования. Показано, что кинетическая кривая образования уретановых групп инициатора ИФДР имеет сложный характер. Разработаны методы синтеза олигомерных фотоинициаторов (ОФИ) на основе ДРИФ и кремнийорганических олигомеров дигидрокси(полидиметилсилоксана) (ПДМС) и (3-аминопропил)триэтоксисилана (АПТЭС). Исследованы кинетические закономерности синтеза и строение полученных инициаторов методом ИК-спектроскопии. Изучение термостабильности синтезированных ОФИ методом термогравиметрического анализа показало, что оба олигомерные фотоинициатора характеризуются тремя стадиями потери веса. В результате исследования теплоемкости ОФИ методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что ОФИ ПДМС-ДРИФ является двухфазной системой, а ОФИ АПТЭС-ИФДИ – однофазной.

Ключевые слова: блоксополимеры, олигомерные фотоинициаторы, кремнийорганические олигомеры, радикальная фотополимеризация.

Synthesis and properties of silicone oligomeric photoinitiators

N.A. Busko, V.K. Grishchenko, A.V. Barantsova, N.V. Gudzenko, Ya. V. Kochetova

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkiv highway, Kyiv, 02160, Ukraine, oligomer8@bigmir.net

The aim of the work was to develop methods for the synthesis and study of the properties of silicon-containing oligomeric photoinitiators, which will further be used for the synthesis of block copolymers. A method for the synthesis of monomeric photoinitiator with isophoroneisocyanate group (DRIF) have been developed and the kinetic laws of its formation have been investigated. It has been shown that the kinetic curve of the formation of the urethane groups of the initiator of the IFDR is complex. First, the reaction rate increases linearly, then slows down due to the increase in viscosity and decrease in the concentration of active NCO groups. At the third stage, a gradual acceleration of the reaction in an S-shaped type is observed. Methods for the synthesis of oligomeric photoinitiators (OFI) based on the DRIF and organosilicon oligomers of dihydroxy(polydimethylsiloxane) (PDMS) and (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) have been developed. The kinetic laws of synthesis and the structure of the initiators obtained by the method of IR-spectroscopy were investigated. The study of the thermostability of synthesized OFI by the method of thermogravimetric analysis showed that both oligomeric photoinitiators are characterized by three stages of weight loss. The main weight loss starts at temperatures above 230 °C. The study of relaxation transitions in oligomeric organosilicone initiators by the DSC method showed that during the first heating of the OFI, PDMS-DRIF has two crystalline microphases, PDMS and final DRIF groups. After changing the thermal history, the microphase PDMS remains crystalline with a constant melting point, and the DRIF end groups, as before, are separated into a separate microphase, but lose their orderliness and become amorphous. In the oligomeric photoinitiator APTES-DRIF, during the first heating, there are two transitions in the glass transition of APTES and DRIF microphases. In the second scan, one relaxation transition is observed in the glass transition of an amorphous microphase, which may consist of interpenetrating APTES and DRIF segments. That is, OFI PDMS-DRIF is a two-phase system, and OFI APTES-DRIF is a single-phase system.

Key words: block copolymers, oligomeric photoinitiators, silicon organic oligomers, radical photopolymerization.