

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, –NH<sub>2</sub>) методами радикальной полимеризации и соолигомеризации диенов с различными винильными мономерами при инициировании процесса H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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 инициировании 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<sup>-1</sup>.

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.

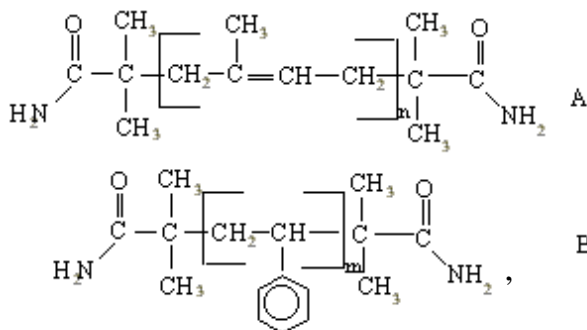
Физико-химические переходы продуктов реакции изучали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в интервале температур от 100 до 600 °С. Реологические характерис-

тики олигомеров и сополимеров с амидными группами измеряли на приборе TA Instruments AR2000EX (Англия) со скоростью сдвига  $\gamma$  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  $3150-3450 \text{ см}^{-1}$   $\text{NH}_2$  (с максимумами 3188, 3401,  $3429 \text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  (с максимумом  $1671 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний в области  $1500-1600 \text{ см}^{-1}$   $\text{NH}_2$  (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  $\text{CH}$ -,  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп.

В ИК-спектре (рис. 1, спектр 2) синтезированного ОИ с концевыми амидными группами наблюдаются полосы валентных колебаний  $\text{NH}_2$  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  $\text{NH}_2$  с максимумом  $1605 \text{ см}^{-1}$ , амид II) амидной группы ( $-\text{CONH}_2$ ). Полосы валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -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  $\text{NH}_2$  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  $\text{NH}_2$  с максимумом  $1577 \text{ см}^{-1}$ , 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  $\text{NH}_2$  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  $\text{NH}_2$  с максимумом  $1581 \text{ см}^{-1}$ , 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  $3000-3200 \text{ см}^{-1}$

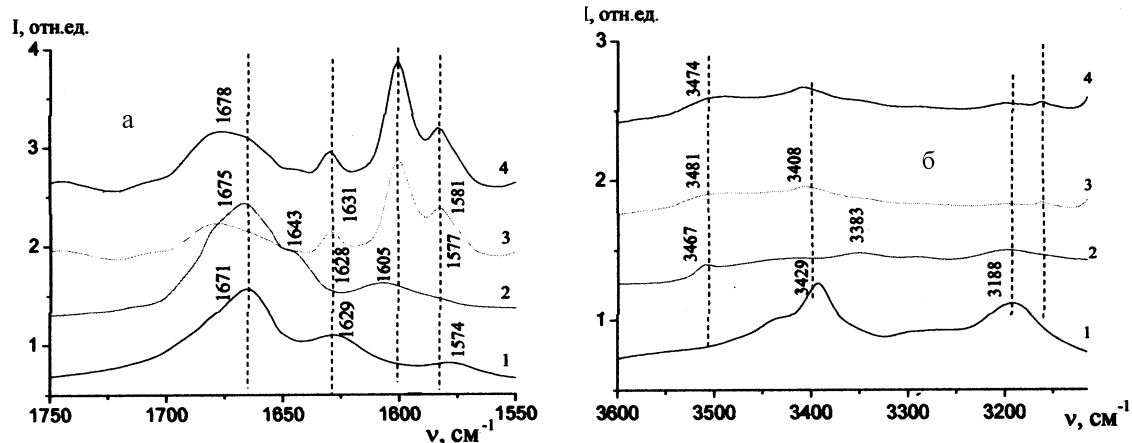


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров в областях 1750—1550 (а); 3600—3200 см<sup>-1</sup> (б) для АБИА (1); ОИ (2); ОС (3) и их СО (4) с амидными группами.

и деформационным колебаниям в области 1800—2200 см<sup>-1</sup> 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:

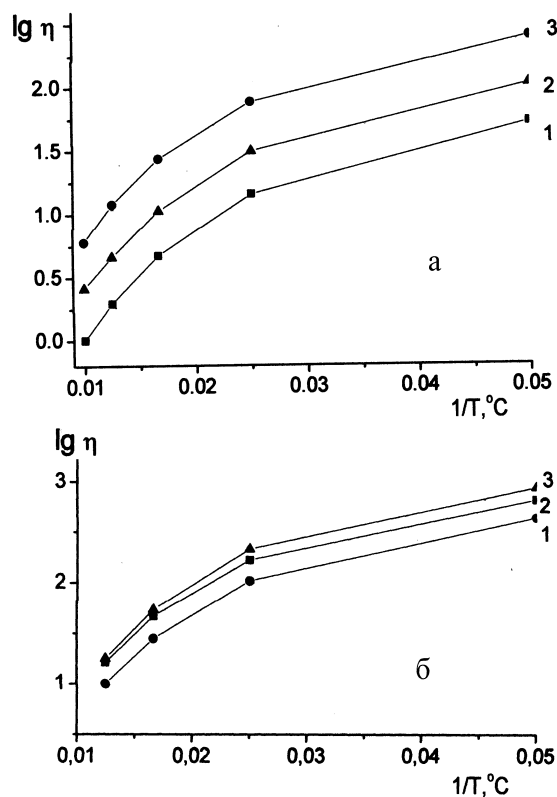
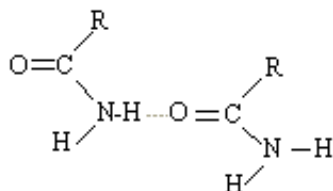


Рис. 2. Логарифмическая зависимость вязкости от температуры для образцов ОИ 50:1 (1), 100:1 (2), 200:1 (3) (а) и СО изопрен/стирол 50/50 (1), 70/30 (2), 30/70 (3) (б).

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<sup>-1</sup> (амид I),

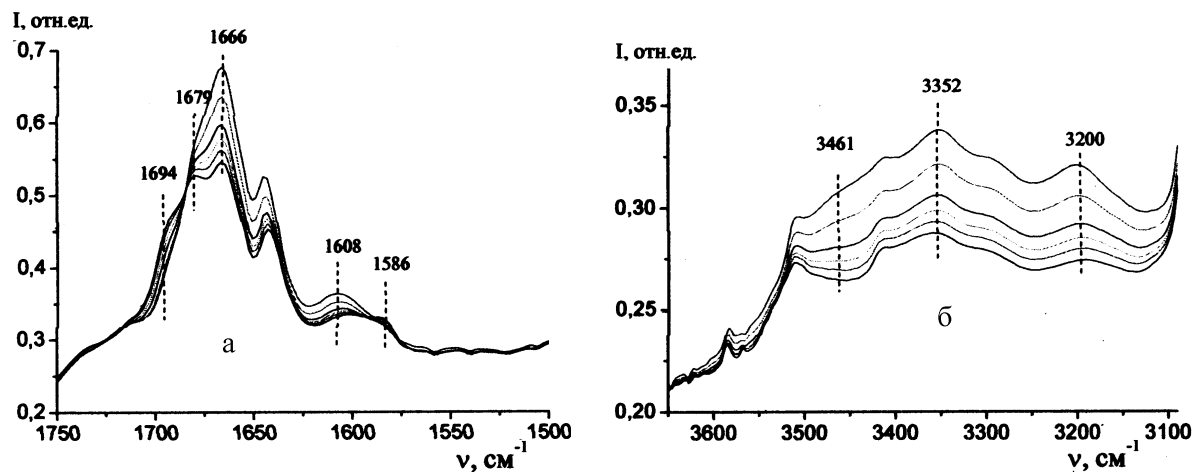


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров для ОИ в областях 1750—1500 (а), 3600—3100 см<sup>-1</sup> (б) при разных температурах: 1 — 30; 2 — 50; 3 — 70; 4 — 80; 5 — 90; 6 — 100 °С.

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<sup>-1</sup>, что связано с образованием менее связанных и свободных NH<sub>2</sub>-групп. В области деформационных колебаний NH-группы интенсивность полосы падает с максимумом 1608 см<sup>-1</sup>, а интенсивность полосы 1586 см<sup>-1</sup> (амид II) увеличивается.

Симбатно изменяется интенсивность полосы валентных колебаний с максимумом 3200 см<sup>-1</sup>, уменьшается и увеличивается интенсивность полос валентных колебаний с максимумами 3352, 3461 см<sup>-1</sup>, 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

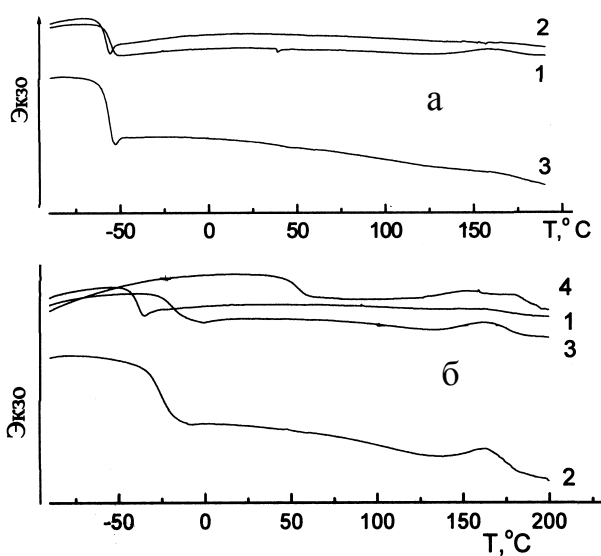


Рис. 4. Кривые ДСК для ОИ 50:1 (1), 100:1 (2), 200:1 (3) (а) и для СО 70/30 изопрен/стирол (1), 50/50 (2), 30/70 (3), ОС (4) (б).

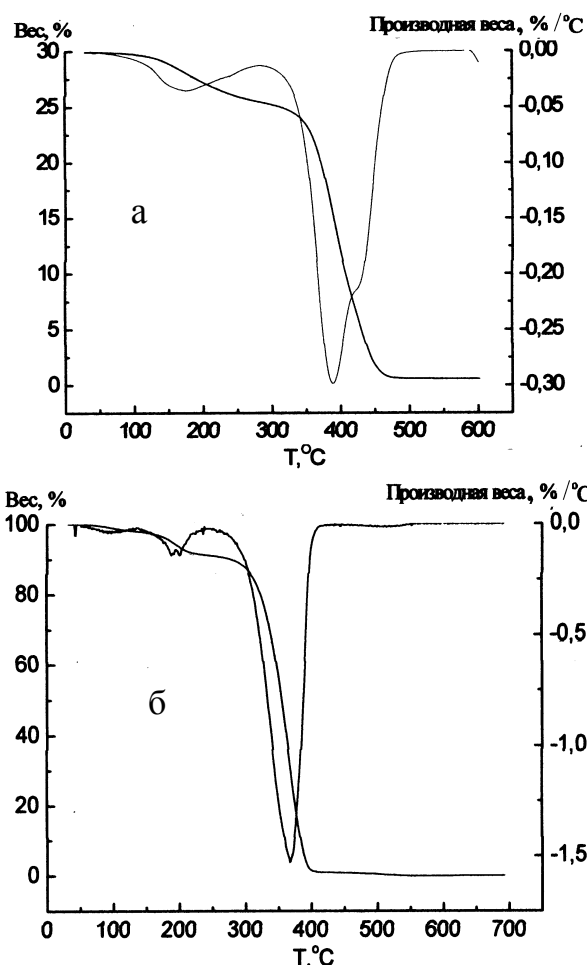


Рис. 5. Кривые ТГА для ОИ (а) и ОС (б) с амидными группами.

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 олігоізопрени (ОІ), олігостиролі (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 олігомерів 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